

Я. А. Пачепский

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОЧВАХ



·Наука·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ПОЧВОВЕДЕНИЯ И ФОТОСИНТЕЗА

Я.А. Пачепский

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОЧВАХ

Ответственный редактор

доктор биологических наук

Д.С. ОРЛОВ



МОСКВА "НАУКА"

1990

Математические модели физико-химических процессов в почвах / Я.А. Пачепский. — М.: Наука, 1990. — 188 с. — ISBN 5-02-003405-3

В монографии впервые в отечественной литературе обобщен опыт применения математических моделей физической химии в почвоведении как для исследовательских целей, так и при прогнозах изменений почв при интенсификации их использования. Приведены подходы к нахождению активностей компонентов почвенных растворов, детально рассмотрен катионный обмен. Обсуждаются модели химии поверхности почвенных частиц и массопереноса в поровом пространстве почв. Описаны методы построения и оценки адекватности комплексных моделей массопереноса и массообмена фаз в почвах и даны примеры их использования на основе проведения вычислительных экспериментов на ЭВМ.

Для специалистов по физике, химии, биогеохимии почв, мелиорации почв и их охране.

Табл. 31. Ил. 47. Библиогр.: 397 назв.

Рецензенты:

доктор химических наук *Б.В. Железный*,

кандидат биологических наук *Д.Л. Пинский*

Редактор *А.А. Фролова*

The book presents an experience of modelling both for research and for prediction of soil changes due to intensive land use. Calculations of activities and cation exchange are considered in details. Models of surface chemistry and mass transfer in soils are discussed. Methods of conjugated mass transfer and interphase exchange modelling as well as model adequacy assessment are described. Examples of numerical experiments are given.

The book will be useful for specialists dealing with soil physics, chemistry, biogeochemistry, reclamation and conservation.

Tabl. 31. Il. 47. Bibliogr. 397.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Неуклонное углубление познания механизмов формирования и функционирования почв характерно для всех разделов современного почвоведения. При этом происходит неизбежный переход к рассмотрению процессов на все более глубоких уровнях организации почв — вплоть до молекулярного. Для химии почв это выражается в активном использовании физико-химических подходов — раскрытии и объяснении закономерностей химических явлений с использованием теоретических представлений и экспериментальных средств физики. Глубокое познание причин и следствий химических изменений в почвах — необходимое условие разработки экологически обоснованных приемов управления плодородием почв.

Обширный круг проблем встает перед почвоведением в связи с распространением деградации почв. Дегумификация и потеря структуры, подкисление, геохимическая денудация, возникновение почвенно-геохимических аномалий, загрязнение остатками агрохимикатов, углеводородное загрязнение, осолонцевание, засоление, ощелачивание составляют далеко не полный список форм химической деградации, связанных с неправильным хозяйственным использованием почв. Эффективная диагностика ранних стадий этих нарушений, разработка и оценка мероприятий по борьбе с ними возможны только на основе выяснения сущности и прогнозирования происходящих в почвах изменений. Математические модели, выражающие закономерности протекания физико-химических процессов, оказываются ценными как в теоретическом, так и в практическом отношении.

Почвы как химические системы чрезвычайно неоднородны. Это выражается в наличии частиц самых разных размеров, присутствии широкого спектра гумусовых веществ неоднозначного (переменного) состава, в образовании различных органо-минеральных соединений, большом разнообразии сложных минеральных образований. В химических взаимодействиях одновременно может участвовать множество компонентов различной природы. Почвенные химические процессы протекают в дисперсных многофазных системах при непрерывном изменении условий, создаваемых почвенным климатом, обитающими в почве организмами и т.д. Эти особенности почвы обуславливают значительные трудности в разработке количественной теории химических процессов в почвах, в создании и применении математических моделей.

Последнее десятилетие отмечено появлением прекрасных монографий Г. Болта с коллегами "Химия почв. В. Физико-химические модели" (Soil

chemistry..., 1982), а также Г. Спозито "Термодинамика почвенных растворов" (Sposito 1981) и "Химия поверхностных явлений в почвах" (Sposito, 1984). Эти книги дают во многом исчерпывающее представление о тех моделях физической химии, которые потенциально приложимы к почвенным системам.

Предлагаемая книга не претендует на всесторонний охват физико-химических проблем почвоведения. Автор ставил перед собой цель: показать на примерах, как разрабатываются новые и адаптируются существующие математические модели для описания химических процессов в почвах, как углублению знаний и накоплению экспериментальных данных сопутствуют развитие и усложнение моделей.

Автор выражает глубокую признательность члену-корреспонденту АН СССР В.А. Ковде, который постоянно поддерживал и направлял исследования. Автору неизменно оказывал поддержку Д.С. Орлов, чья энергия и целеустремленность во многом обусловили в последние десятилетия развитие физической химии почв. Без творческого участия и консультаций А.А. Понизовского вряд ли были бы получены многие из результатов, приведенных в книге. Разработку комплексных моделей и реализацию их на ЭВМ обеспечил главным образом высокий профессионализм Е.В. Мироненко. Советы и консультации Л.Б. Пачепской помогли при выработке ряда методологических и методических подходов.

Глава 1

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПОЧВ

В настоящее время физическая химия почв сформировалась как самостоятельное направление науки и включает в себя следующие разделы (Орлов, 1986): химическая термодинамика, учение о почвенном растворе, о поглотительной способности почв, теория поверхностных явлений, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства и процессы, кинетика химических процессов, электрохимия и фотохимия почв. В рамках этого направления исследуются физико-химические аспекты внутрипочвенного массообмена — комплекса явлений, определяющих перераспределение вещества в почвах (массообмен в пределах фаз, между фазами, между биотой и абиотическими фазами).

1.1. Место моделирования в исследованиях по физической химии почв

Развитие физической химии почв сопровождается расширением использования метода математического моделирования, которое было начато в 20—40-х годах советскими почвоведом. Е.Н. Гапон (1933) предложил одну из первых термодинамических моделей катионного обмена в почвах, ввел оригинальную модель для описания неоднородности ионнообменных свойств почв (Гапон, 1937а). Логически завершённый вариант модели катионного обмена, основанной на законе действующих масс, предложили Б.П. Никольский и В.И. Парамонова (1939). Б.П. Никольский (1934а) выступил с идеей рассмотрения активности компонентов почвенных растворов. Т.Н. Зеленина-Черникова (1936) впервые предложила модель для описания растворения—осаждения карбонатов. Математическое описание влияния реакции почвенного раствора на его обменную способность было предложено В.П. Гортиковым и развито его последователями (Иванов, 1935; Кочергин, 1938). А.В. Трофимов в 1925 г. дал первое математическое описание отрицательной адсорбции анионов, В.А. Чернов (1936) впервые доказал применимость закона Фика в качестве модели молекулярной диффузии ионов в почвах. Математическая модель влияния солевого состава растворов на их фильтрацию в почвах была предложена А.Т. Морозовым (1935). Первая модель фильтрационной, или конвективной, диффузии в почвах, учитывающая различия скоростей движения разных частей поровых растворов, была предложена Н.Н. Веригиным (1953).

В настоящее время математическая модель стала привычной составной частью работ в области физической химии почв. При этом, как и вообще в почвоведении, моделирование используется как один из методов исследований (Роде, 1971). Основное достоинство математической модели состоит в том, что она позволяет изучить поведение объекта в условиях, которые не создавались (не наблюдались) в эксперименте. Поэтому именно математическое моделирование (в сочетании с другими методами) может служить основой прогнозирования. С его помощью решается важная задача сочетания фундаментальных и прикладных исследований, и математические модели физической химии почв все чаще используются при решении практических вопросов, для прогноза действия на почву разнообразных технологических приемов.

Опыт показывает, что адекватные модели в почвоведении появляются, когда исследуемые явления, процессы или свойства глубоко поняты и изучены экспериментально (Дмитриев и др., 1986). Предпосылки значительных успехов в развитии математических моделей физической химии почв 30-х годов были обеспечены трудами К.К. Гедройца и последующими циклами экспериментальных исследований И.Н. Антипова-Каратаева, С.С. Ярусова, Е.Н. Гапона, В.А. Чернова, Н.И. Горбунова, Б.П. Никольского. Современные достижения моделирования обеспечены расширением методического арсенала экспериментального почвоведения в основном за счет более совершенной техники эксперимента, разработкой и выполнением комплексных программ исследований.

Большинство исследований, послуживших основой для разработки математических моделей, было проведено на физических моделях. Например, в опытах А.А. Шошина (1929) была изучена молекулярная диффузия в образцах выщелоченного чернозема. Методика его опытов основана на использовании физической модели и заключается в приведении торца почвенной колонки в контакт со слоем соли и послойном химическом анализе почвы через некоторое время. Эта методика сохранилась почти без изменений до последнего времени (Porter et al., 1960). Эти работы позволили разработать адекватную модель молекулярной диффузии в почвах.

В опытах Мюнца и Годешона (Müntz, Gaudechon, 1909) было показано, что ионы могут не только увлекаться почвенным раствором, но и двигаться в противоположном направлении. Это явление подробно описано А.Ф. Лебедевым (1930). В классических модельных опытах он показал, что одним из определяющих факторов является состояние почвенной влаги. При содержании влаги выше влажности максимальной гигроскопичности ионы хлора передвигаются в направлении, противоположном градиенту их концентрации, и направление их миграции может совпадать с направлением движения раствора или быть противоположным в зависимости от скорости движения раствора. Позже, в 60-х годах, это явление более подробно рассмотрели Тейлор и Кемпер с коллегами (Abd-el-Aziz, Taylor, 1965; Kemper, Rollins, 1966). Они объяснили его взаимовлиянием потоков воды и ионов и предложили для его описания применять аппарат неравновесной термодинамики.

Подобных примеров в истории физико-химических исследований почв множество.

В настоящее время многие механизмы массопереноса, выявленные на

физических моделях, находят математическое описание, и соответствующие модели, основанные на физико-химических представлениях, рассмотрены в последующих главах.

Важно подчеркнуть, что раскрытие механизмов массопереноса и массообмена в почвах и их моделирование дали возможность разработать и обосновать широкий спектр способов мелиорации почв и технологических приемов возделывания сельскохозяйственных культур. В частности, для почв степей, полупустынь и пустынь были предложены дробная водоподача на промывку, технологии и приемы мелиорации солонцов, посевы вне гребней борозд, вспашка перед промывкой засоленных почв, промывка во влажный период года, способы интенсификации выщелачивания солей в слой воды, покрывающий почву, учащенные поливы и обработки почвы, поливы во время дождей (У.У. Успанов, А.Н. Розанов, И.Н. Антипов-Кара-таев, Л.П. Розов, И.С. Рабочев, М.Н. Рождественский, О.А. Грабовская, В.А. Ковда). Разумное и эффективное использование таких приемов возможно лишь при условии прогнозирования их действия с помощью математических моделей (Bresler et al., 1982).

1.2. Модели и уровни исследований

Математические модели, применяемые в физической химии почв, весьма разнообразны (Понизовский и др., 1986). Большое распространение нашли эмпирические (статистические, феноменологические) модели, которые выражают результаты анализа экспериментального материала в виде эмпирических формул. Их несомненное достоинство в том, что они отражают (в явном и преимущественно в неявном виде) действие всей совокупности факторов на изучаемое явление. Однако такие модели, как правило, не содержат описания механизмов и причинно-следственных связей, что исключает возможность экстраполяции результатов расчетов за пределы условий, наблюдавшихся в опыте, и в этом их существенный недостаток.

Модели другого типа — полуэмпирические (дедуктивные, процессные) основаны на использовании универсальных соотношений (законов сохранения, термодимических уравнений, соотношений теории подобия и размерностей и т.д.). Модели этого типа содержат описания отдельных процессов, происходящих в почве, и их взаимодействий, т.е. модели являются комплексными. Основное преимущество такого подхода в том, что для широкого круга возможных ситуаций остаются неизменными вид уравнений модели, математические методы их решения, исследования и определения параметров (коэффициентов уравнений). Однако при этом нельзя забывать, что такая модель описывает лишь несколько (по предположению — основных) процессов из всего множества, одновременно происходящих в почве, и это влечет за собой отклонение результатов расчетов от истинных значений исследуемых переменных. Такие отклонения всегда нуждаются в строгой оценке.

Теоретически можно составить идеальную (Емельянов и др., 1978) или полную (Полляк, 1976) модель, включающую математическое описание всех известных процессов и факторов, определяющих изучаемое явление. Такая модель позволила бы детально исследовать химическое явление, изучить подробно вклад отдельных процессов и факторов, их взаимное влия-

ние. Однако для определения параметров этой модели потребуется слишком большой объем экспериментального материала. В почвоведении эксперимент объективно затруднен пространственно-временным варьированием свойств и крайней ограниченностью неразрушающих методов исследования почв, поэтому обеспечить экспериментальным материалом идентификацию полной модели практически невозможно. Это не может, однако, служить оправданием использования упрощенных комплексных моделей для решения как теоретических, так и практических вопросов. Следовательно, тот или иной выбор процессов и факторов для создания адекватной упрощенной модели должен быть строго обоснован.

Таким образом, необходим такой способ построения комплексных моделей сложных химических процессов и явлений в почвах, который, с одной стороны, позволял бы использовать модели в исследовательских целях, а с другой — позволял бы применять модели для прогнозов и поиска методов управления. Такой способ был опробован в работах (Редли и др., 1980; Мироненко и др., 1981а), он сводится к составлению серий последовательно расширяющихся комплексных моделей.

Прежде всего составляется список процессов и факторов, которые, как известно, присутствуют в изучаемом явлении. Первая в серии комплексная модель включает математическое описание действия небольшого числа процессов и факторов, которые по предположению или по предыдущим результатам наиболее важны в рассматриваемых условиях. Если полученная модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные, построение серии на этом заканчивается. Если воспроизведение неудовлетворительно, то модель дополняется описанием еще одного-двух процессов и оценивается качество воспроизведения экспериментальных данных. Если оно при этом не улучшается, то описание дополнительных процессов можно исключить — они малосущественны. Если качество воспроизведения улучшается, они остаются в комплексной модели. Далее при необходимости подключаются следующие процессы и т.д.

Рассмотрим построение серии моделей на примере изучения миграции кальция и натрия в лугово-черноземной почве. Миграцию наблюдали в опыте на физической модели, в которой через почвенную колонку фильтровались растворы обоих катионов (Redly et al., 1979). В первую модель серии включили описание конвективного переноса, т.е. движения всех ионов в растворе со средней скоростью движения влаги, а также катионного обмена в равновесном приближении. Качество воспроизведения опытных данных оказалось неудовлетворительным. Оно не улучшилось после введения описания продольной (в направлении потока влаги) молекулярной диффузии, незначительно улучшилось при введении описания конвективно-дисперсионного переноса с помощью модели конвективной диффузии. Тогда от таких дополнений отказались и заменили их описанием конвективно-дисперсионного переноса моделью массообмена частей порового раствора, обладающих разной подвижностью. При этом качество воспроизведения опытных данных существенно улучшилось. Удовлетворительное соответствие (и окончательный вариант комплексной модели) было получено при замене модели равновесного катионного обмена моделью обмена с кинетикой первого порядка.

Построение серии последовательно расширяющихся комплексных

моделей заканчивается, если а) получена удовлетворительная комплексная модель, б) список процессов и факторов исчерпан, а удовлетворительное описание не получено и в) не хватает экспериментальных данных для нахождения параметров и проверки модели (эти операции должны проводиться по независимым массивам опытных данных). Случай "б" может означать, что известны не все процессы и факторы, определяющие изучаемое явление. Но он может возникнуть также, если для одного из процессов выбрана неудачная модель. Тогда эта модель заменяется и строится новая серия расширяющихся комплексных моделей. В случае "в" требуется дополнительная экспериментальная информация. Важно, что, зная, для каких процессов должны быть найдены параметры, можно сформулировать требования к программе дополнительных опытов.

В результате построения серии получается математическая модель явления, в которой вклад отдельных процессов изучен уже на стадии построения серии. Чем лучше изучено явление экспериментально, чем детальнее оно может быть описано комплексной моделью, тем больше будет известно о сравнительном значении процессов и факторов. Методы оценки и сравнения моделей, необходимые для построения серий, обсуждаются ниже в п. 1.4.

Описанный способ реализует основные методологические принципы современного системного моделирования: принцип итеративности, состоящий в "последовательном совершенствовании модели в целях более полной характеристики самого содержания модели" (Новик, и др., 1983), а также принцип соответствия точности и сложности: заданной точности опытных данных должна соответствовать модель минимальной сложности (Емельянов и др., 1978; Краснощеков, Петров, 1983).

Под сложностью системы понимается "многоуровневость и часто неоднозначность структуры, многомерность, неразрывная связь элементов" (Новик и др., 1983). Многоуровневости (иерархичности) структуры природных объектов в системных исследованиях последних лет уделяется большое внимание. Практика моделирования показывает, что на разных уровнях организации один и тот же объект может быть описан совершенно разными моделями (Молчанов, 1967). Необходимость использования концепции сложности как неотъемлемого свойства почвы подчеркнута в работе (Пачепский и др., 1976).

Иерархичность структурной организации почвы в целом как сложной системы в последнее время стала объектом тщательного изучения. Отмечается, в частности, что уровень организации почвы, на котором проводится исследование, определяет "степень эмпиричности" применяемых физико-химических моделей. Опираясь на современные представления об иерархии структурных уровней организации почвы (Воронин, 1984), можно выделить те уровни, на которых могут рассматриваться физико-химические процессы, а именно, молекулярно-ионный, элементарных почвенных частиц (ЭПЧ), агрегатный и горизонтный. На более высоких уровнях — почвенного индивидуума (профильном) и организации почвенного покрова — рассматриваются уже не физико-химические, а геохимические или биогеохимические процессы и явления. По классификации А.А. Роде (1971), физико-химические процессы на соответствующих им уровнях организации относятся к почвенным микропроцессам, на более высоких уровнях протекают

и проявляются частные почвообразовательные процессы. Чем глубже уровень структурной организации почв, тем более вероятно использование в комплексных математических моделях фундаментальных соотношений из различных областей физики и физической химии. Следовательно, на более глубоких уровнях физико-химического исследования почвы в большей степени будет включаться дедукция — построение модели явления как совокупность взаимосвязанных моделей составляющих его процессов.

При моделировании миграции элементов, ионов и химических соединений в почвах справедливы те же методологические подходы. Миграция оказывает системообразующее действие на каждом уровне структурной организации почвы путем установления связей между элементами предыдущего более глубокого уровня. Для водной миграции ионов в почвах выделяют следующие иерархические уровни организации (Пачепский, 1984): ЭПЧ-агрегатный, агрегатно-горизонтный, горизонтно-профильный, профильно-ландшафтный. Первые два соответствуют массообмену и массопереносу в почвах, остальные — геохимической миграции. Чем глубже уровень массопереноса и массообмена, тем больше может быть использовано "неспецифических" элементов — общих моделей физической химии, находящихся применение в самых разных ее приложениях.

Вообще многообразие моделей для описания одного и того же явления (процесса) весьма распространено в физической химии почв, как и в почвоведении в целом. Существование разных моделей обусловлено таким свойством системных представлений, как плюрализм (Новик и др., 1983), т.е. возможностью выделения элементов почвенных подсистем и связей между ними разными способами. Разные модели получаются в результате применения разных методов построения моделей: чисто феноменологического и дедуктивного. Особенно много разных моделей возникает при феноменологическом подходе, поскольку ход экспериментальных зависимостей обычно можно описывать самыми разнообразными формулами. Но и при дедуктивном подходе, когда в модель последовательно подключают описания все новых и новых процессов, возникает серия разных моделей для описания одного и того же явления.

1.3. Особенности применения математического моделирования

Моделирование в почвоведении имеет свои особенности, определяемые спецификой почвы как природного тела. Одна из ключевых проблем связана с неоднородностью почв на всех уровнях их организации. Модели, разработанные для ряда процессов в физической химии, созданы, идентифицированы и проверены для систем, которые с высокой степенью точности можно считать либо однородными, либо содержащими достаточно четкие поверхности раздела фаз с хорошо изученными свойствами. Применение таких моделей в физической химии почв в первую очередь ставит проблему усреднения. Эти трудности сохраняются и в тех случаях, когда для определенного уровня организации почв изучают модельные системы, состоящие из статистически достаточного количества сходных элементов этого уровня — набора близких по минералогическому составу ЭПЧ, агрегатов одинакового размера, образцов почвы из

одного и того же горизонта в пределах элементарного почвенного ареала.

Рассмотрим, например, концепцию термодинамической фазы. Принятое в химической термодинамике понятие фазы предполагает наличие однородной по химическому составу части системы, отделенной от других частей поверхностью раздела (Эткинс, 1980). В общей постановке вопрос о применении понятия "фаза" к дисперсным системам достаточно сложен, в каждом конкретном случае его рассмотрение является необходимым предварительным условием для применения термодинамических уравнений.

Н.Г. Зырин и Д.С. Орлов (1956) показали, что почвенный раствор можно рассматривать как отдельную однородную фазу. Твердая составляющая почвы, строго говоря, состоит из множества фаз (Орлов, 1980). Даже в сравнительно простой системе — совокупности кристаллов одного минерала — отдельные части могут иметь различный состав.

Как отмечено в работах (Понизовский и др., 1983; Пачепский, 1987), соотношения между содержанием ионов в растворе и в твердой составляющей почвы могут быть получены на основе представлений, развитых К.К. Гедройцем, который первым, по-видимому, увидел и сформулировал эти проблемы. Вначале К.К. Гедройц (1906) характеризовал почвы как "чрезвычайно сложные неоднородные системы, состоящие из большого числа физически обособленных фаз". В дальнейшем он подошел к вопросу об использовании понятия фазы в физико-химических исследованиях почв следующим образом (Гедройц, 1975). Почвенный раствор рассматривался как единая фаза ("дисперсионная среда"). Термином "твердая фаза" К.К. Гедройц пользовался широко, но всякий раз детально оговаривал, какой тип взаимодействия предполагается между "твердой фазой" и почвенным раствором (физическая адсорбция, ионный обмен и т.д.). Таким образом, эффективно выделялась часть твердой составляющей почвы, характеризующаяся определенным типом взаимодействия с почвенным раствором (иногда даже без конкретизации вещественного состава этой части).

Именно такой подход положен в основу большинства теоретических физико-химических работ. Кроме жидкой и газообразной, рассматриваются ионообменная фаза, твердые солевые фазы (почвенный гипс, почвенный кальцит и т.д.). При необходимости вводятся две жидкие фазы. Эффективные фазы могут быть неоднородными. Известно, например, что поверхность твердых солей в почве (допустим, CaCO_3) несет определенный заряд и может заметно влиять на величину емкости поглощения (Гортиков, Остапенко, 1936). В этом случае соли, с одной стороны, будут входить в ионообменную фазу, а с другой — в твердые солевые фазы. Выделение эффективных фаз позволяет использовать математические модели, оперирующие со средними характеристиками состава фаз. Следует отметить, что современные методы химического анализа почв позволяют в основном определять содержания ионов путем инструментального (не математического) усреднения именно в таких эффективных фазах.

В системах с однородными фазами справедливость термодинамических уравнений массообмена фаз обоснована теоретически и проверена экспериментально. Но совершенно не очевидно, что термодинамические урав-

нения будут выполняться для активностей, вычисленных по инструментально усредненным концентрациям в эффективно выделенных фазах. Вопрос о справедливости этих уравнений каждый раз должен рассматриваться специально. Термодинамические модели можно применять только тогда, когда точность воспроизведения экспериментальных данных удовлетворительна.

Другая проблема, возникшая при использовании моделей физической химии в почвоведении, связана с неизбежностью дополнения фундаментальных уравнений эмпирическими и полуэмпирическими соотношениями. Применимость последних ограничена некоторыми диапазонами значений переменных состояния изучаемых систем (в частности, показателей состава фаз). Например, для расчетов равновесий по термодинамическим уравнениям в них необходимо подставить модели для нахождения активностей. В литературе предложено много методов для расчета активностей ионов, солей и комплексов; они различаются по исходным предположениям, области применимости, степени обоснованности. Все известные методы являются полуэмпирическими. Поэтому здесь существует опасность, что термодинамические уравнения не будут выполняться из-за погрешностей метода расчета активностей, а вовсе не из-за способа выделения эффективных фаз и/или инструментального усреднения концентраций. Отсюда, в частности, следует, что для использования того или иного метода расчета активностей при анализе данных о составе почвенных растворов, водных вытяжек и т.п. необходимо доказать его пригодность в модельных водно-солевых системах, содержащих те же основные компоненты, что и почвенные растворы, в диапазоне концентраций, характерном для почвенных растворов.

При моделировании массопереноса также возникают проблемы усреднения. Рассмотрим для примера сечение почвы единичной площади, перпендикулярное направлению движения влаги, и выпишем формулу для потока мигранта (иона, соли) через это сечение. Пусть оно пересекает N пор, i -я пора имеет площадь сечения A_i , концентрация мигранта в ней c_i , поток че-

рез нее q_i . Тогда общий поток массы мигранта $J = \sum_{i=1}^N q_i c_i A_i$. С другой сторо-

ны, если в модель входит средняя концентрация $\bar{c}$ и средний поток влаги

$\bar{q}$, то величину J можно выразить в виде $\bar{J} = \bar{c} \bar{q} A = \left(\sum_{i=1}^N c_i A_i \right) \left(\sum_{i=1}^N q_i A_i \right) / \sum_{i=1}^N A_i$. Если

только все c_i или все q_i не равны между собой, то использование средних будет давать искаженные значения потоков. И если значение потока, рассчитанное по средним значениям, подставить в уравнение сохранения массы, где масса рассчитывается по средним по объему концентрациям, то это уравнение не обязательно будет выполняться точно, погрешность нуждается в предварительной оценке. Можно видеть, таким образом, что специфические свойства почвы как природного тела накладывают существенные ограничения на применимость моделей физической химии. Следовательно, еще до оценки погрешностей расчетов необходимо давать строгую интерпретацию величин, входящих в модели, в рамках понятийной базы почвоведения.

Важную разновидность работ по моделированию составляют исследования, направленные на поиск комплексных физико-химических показате-

лей почв, совокупность которых содержит ту же информацию, что и исходные показатели, но количество комплексных показателей значительно меньше числа исходных. Возможность получения интегральных высокоинформативных показателей чрезвычайно важна для оценки химических свойств и физико-химического статуса почв, поскольку с уменьшением числа классификационных показателей значительно упрощается процесс разработки рангов, градаций, шкал и т.п., а существующие различия между классифицируемыми объектами становятся более обозримыми и наглядными. Кроме того, если известно, что для получения полной информации вместо поочередного варьирования двух—трех и более показателей можно ограничиваться измерениями при варьировании лишь одного комплексного показателя, то появляется возможность значительно сократить программы экспериментальных исследований.

Комплексные показатели необходимы при разработке диагностических критериев для оценки химических свойств почв и направленности их изменения на всех уровнях структурной организации почв и внутрипочвенного массообмена.

Одним из эффективных способов нахождения комплексных показателей является аппарат теории подобия и размерностей, получившей широкое распространение при моделировании самых разных сложных природных и антропогенных систем. Методы теории размерностей позволяют из исходных показателей формировать новые эквивалентные им характеристики, называемые безразмерными комплексами. Число таких комплексов меньше, чем число исходных показателей, но если между исходными размерными показателями объективно существуют зависимости, то они находят отражение и в связях между безразмерными комплексами. При этом задача нахождения по экспериментальным данным зависимостей между комплексными величинами оказывается проще, чем отыскание связей между исходными; чем меньше показателей, тем легче найти формулу, выражающую связь между ними (Седов, 1957).

Эффективность методов теории подобия и размерностей подтверждается опытом физико-химических исследований почв. Широкое применение нашли соотношения активностей — потенциалы Скофилда (Кокотов, 1986; Канунникова, 1986). Практически все результаты теории электроповерхностных явлений в почвах можно сформулировать в терминах безразмерных комплексов (Sposito, 1984). Для коэффициентов селективности катионного обмена установлены зависимости от безразмерных соотношений концентраций в растворе и содержаний в катионнообменной фазе (Пачепский и др., 1980).

В последующих разделах данной книги также можно найти примеры применения методов теории размерностей и подобия. Следует отметить, что эти методы дают хорошие результаты и на более высоких уровнях организации почв — горизонтном и профильном. Например, в работе (Пачепская и др., 1977) были рассмотрены процессы засоления и возможности развития процесса осолонцевания. Исходными показателями были содержания катионов в водной вытяжке, усредненные по верхней метровой толще. В качестве безразмерных комплексов взяли отношения содержания натрия и кальция к сумме катионов — f_{Na} и f_{Ca} . Для почв рядов "незасоленные обыкновенные и южные черноземы — солонцеватые черно-

земы—лугово-черноземные почвы” и ”незасоленные предкавказские черноземы—луговые темноцветные почвы—осолоделые солонцы—солонцы—солончаки” обнаружена тесная коррелятивная связь между f_{Na} и f_{Ca} . Значения безразмерных комплексов четко распадались на группы, соответствующие определенным типам и подтипам почв: в интервал $0,5 < f_{Ca} < 0,7$ попали в основном плакорные черноземы, в интервал $0,2 < f_{Na} < 0,4$ — лугово-черноземные почвы и т.д. Точки, соответствующие орошаемым участкам, располагаются близ прямой, построенной для неорошаемых, но испытывают выраженные сезонные перемещения: к концу вегетационного периода растет f_{Ca} , к концу невегетационного — f_{Na} . Смещение среднегодового положения точки в сторону уменьшения f_{Ca} свидетельствует о подщелачивании и некоторой солонцеватости орошаемых черноземов при невысокой общей засоленности. Анализ зависимости от времени среднегодового положения точки дает статистическую модель изменения во времени катионного состава. Речь идет о долговременных изменениях, не обязательно связанных с интенсивным засолением. Такие тенденции трудно проследить при анализе данных за отдельные сезоны или на коротких временных рядах годичных наблюдений.

Важно отметить, что для выявления безразмерных комплексов нужно располагать информацией обо всех основных размерных показателях изучаемого явления (процесса). В противном случае информативные безразмерные комплексы могут остаться за пределами области исследования. Состав исходных показателей формируется на основе опыта исследований на данном уровне организации почвы, что в значительной степени может служить гарантией полноты такого списка.

Особое внимание при построении моделей уделяется параметрам, т.е. коэффициентам, входящим в соответствующие уравнения. Они могут быть постоянными или представлять собой функции от показателей изучаемого процесса (переменных состояния). Например, в термодинамическом уравнении растворимости кальцита $K_K = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$ — параметр K_K — произведение активностей кальция и карбонат-иона — величина постоянная, а в модели катионного обмена кальция на натрий $k_{Ca-Na} = (a_{Na^+} / a_{Ca^{2+}}) \cdot (s_{Ca^{2+}}^{1/2} / s_{Na^+})$ параметр k_{Ca-Na} (коэффициент селективности) — функция от концентраций Na^+ , Ca^{2+} и других ионов в растворе, а также от содержаний обменных катионов.

По определению, параметры процесса не меняются, если условия его протекания постоянны. Следовательно, параметры модели, описывающей ход процесса в одних и тех же условиях, не должны меняться. Для параметров — постоянных величин это означает постоянство численного значения. Для параметров, зависящих от переменных состояния, считается, что постоянным остается вид функций, выражающих эти зависимости. Для рассмотренных выше примеров величина K_K как параметр должна иметь постоянное значение. Величина k_{Ca-Na} меняется при изменении значений ее аргументов, но при этом вид зависимости k_{Ca-Na} от них не меняется. Если, например, установлено, что $k_{Ca-Na} = \exp(-B_1 s_{Na})$, где B_1 — параметр этой эмпирической модели, то значение B_1 должно быть постоянно и вид функции меняться не может. Если k_{Ca-Na} задан таблицей, то не должны меняться его значения в таблице.

Если условия протекания процесса изменились, могут, вообще говоря,

измениться и параметры его модели. Поэтому идентификация модели — определение ее параметров — является важнейшим этапом моделирования. Отдельные параметры по-разному реагируют на изменение условий протекания процесса. В физико-химических моделях глубоких уровней организации почвы присутствуют физические константы: число Фарадея, универсальная газовая постоянная и т.д.; они остаются постоянными всегда. Чем более высокий уровень структурной организации почвы изучается, тем больше появляется в моделях эмпирических параметров, значения которых чувствительны к особенностям формирования и функционирования конкретной рассматриваемой почвы.

Для определения параметров, как правило, требуется экспериментальный материал. В некоторых случаях для этого приходится проводить специальные опыты и наблюдения. Для части параметров эти измерения относительно просты (плотность сложения, удельная поверхность и т.п.), а для других могут оказаться весьма трудоемкими, требующими специального оборудования, иногда на этом пути встречаются трудноразрешимые методические проблемы. Это является серьезным препятствием для применения в почвоведении математического моделирования, в том числе и для создания физико-химических моделей. Реальный путь его преодоления состоит в установлении зависимостей параметров моделей от более доступных и распространенных характеристик почв ("базовых показателей", "стандартных показателей"): гранулометрического и минералогического состава, содержания и состава органического вещества, состава жидкой фазы и т.д. Впервые на такую возможность указал Л.П. Розов (1937). Эта идея, по сути, восходит к подходу Д.И. Менделеева при изучении сложных химических систем путем установления зависимостей между их составом и свойствами.

В физике почв это направление оформилось в стройную структурно-функциональную концепцию (Воронин, 1984). Например, показаны существование и генетическая обусловленность зависимостей параметров гидрофизических моделей от гранулометрического состава и плотности сложения почв. Это проявляется, в частности, в том, что теснота связей между водоудерживанием и гранулометрическим составом (и, следовательно, точность прогноза водоудерживания по гранулометрическому составу) последовательно повышается, если образцы почв предварительно группируются в пределах одного подтипа и далее по генетическим горизонтам (Щербаков, 1985).

Таким образом, специфические сложности применения метода математического моделирования в физической химии почв находят, как правило, непростые, но эффективные способы их преодоления.

1.4. Применение ЭВМ и эксперименты с моделями

Современные ЭВМ позволяют производить огромное количество вычислений в короткие сроки и обеспечивают оперативный доступ к накопленным информационным материалам практически любого объема. Появление ЭВМ, их широкое распространение в научных исследованиях, быстрый рост возможностей ЭВМ (смена их поколений) привели к качественным изменениям в методологии научных исследований всех отраслей знания. Преж-

де всего ЭВМ начали использовать для традиционных расчетов, что заметно подняло роль количественных подходов и увеличило достоверность многих выводов. Но основной результат использования ЭВМ — возможность решения принципиально новых задач, связанных с исследованием сложных систем. Поэтому изучение химических процессов и связанных с ними явлений в почвах с применением ЭВМ получило новый и исключительно мощный инструмент.

Применение ЭВМ в конкретной научной области требует специальных исследований, направленных на выбор и разработку математического обеспечения моделирования на ЭВМ, т.е. математических методов и соответствующих им программ. Для решения каждого класса задач прикладной математики разработано по несколько алгоритмов, что, с одной стороны, дает возможность выбора, а с другой — означает отсутствие универсальных подходов; каждый подход имеет свои преимущества и недостатки, которые проявляются в зависимости от особенностей задачи. Поэтому нельзя механически заимствовать вычислительные методы и алгоритмы — они требуют анализа, адаптации, иногда переработки и совершенствования. Для некоторых классов задач методы их численного решения предлагаются лишь в виде схемы очень общего характера. Тогда приходится дорабатывать метод для конкретной задачи и составлять соответствующую программу для ЭВМ. Такого рода разработки и их результаты вряд ли следует считать частью вычислительной математики — они проводятся в рамках конкретной науки; в данном случае их содержание определяется спецификой задач химии почв, и требования к результатам вытекают из содержательной постановки, сформулированной в рамках понятий и методов почвоведения. Поэтому можно считать, что разработка математического обеспечения ЭВМ для моделирования в области физической химии почв является небольшой, но существенной частью методических исследований почвоведения.

Если программа для ЭВМ реализует математическую модель какого-либо явления или процесса, то многократные расчеты по этой программе (при разных условиях, разных значениях параметров и т.д.) называют вычислительным экспериментом (А.А. Самарский); это основной способ использования математических моделей. Как и любой другой, вычислительный эксперимент требует, во-первых, предварительного планирования и, во-вторых, статистической обработки его результатов.

Исходя из круга задач, возникающих в исследованиях по физической химии почв, можно выделить следующие типы вычислительных экспериментов: а) оценка и сравнение моделей, б) определение параметров, в) анализ чувствительности и оценка точности параметров моделей, г) поливариантный прогноз, д) поиск оптимальных управляющих воздействий, е) последовательное планирование натурных экспериментов с помощью вычислительных, ж) приближенная замена сложной имитационной модели на более простую и наглядную.

Рассмотрим некоторые типы экспериментов. Отметим предварительно, что далее будет использовано понятие переменной отклика — той величины, по которой оцениваются результаты вычислительного эксперимента. Эта величина не обязательно является выходной переменной модели — ее можно вычислять по значениям нескольких выходных переменных. Существуют и методы планирования эксперимента, приспособленные для работы

с несколькими независимыми переменными отклика (Математическая теория..., 1983), но их рассмотрение выходит за рамки настоящей работы.

Далее через $Y(\vec{b}, \vec{x})$ обозначена зависимость переменной отклика Y модели от p параметров $b_1, b_2, \dots, b_p$, составляющих компоненты вектора $\vec{b}$, и от q независимых управляемых входных переменных модели $x_1, x_2, \dots, x_q$, являющихся компонентами вектора $\vec{x}$. Эта зависимость может быть задана формулой; ее можно найти и в результате расчетов по программе, реализующей сложную модель. В последнем случае производные Y по параметрам, нужные для некоторых статистических вычислений по результатам вычислительных экспериментов, надо оценивать численно с помощью конечно-разностной аппроксимации.

Оценка и сравнение моделей. Одно из направлений оценки моделей — по их адекватности — связано с упомянутым в п. 1.2 принципом соответствия точности и сложности. Для оценки адекватности используют дисперсионный анализ, рассматривая отношение двух средних квадратов: среднего квадрата неадекватности и среднего квадрата чистой ошибки, связанного с естественным (природным) варьированием и погрешностями измерений (Поллард, 1982). Метод сводится к следующему. Пусть переменную отклика измеряли при n различных сочетаниях управляемых переменных опыта (входных переменных модели) $\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}, \dots, \vec{x}^{(n)}$, причем при j -м их сочетании было проведено n_j измерений и получены значения переменной отклика $y_{1j}, y_{2j}, \dots, y_{n_jj}$. Средние значения переменных отклика были равны $\bar{y}_j = \sum_{i=1}^{n_j} y_{ij}/n_j$, рассчитанные по модели значения составили Y_j ($j = 1, 2, \dots, n$). Средний квадрат неадекватности $s_r^2 = \sum_{j=1}^n n_j (\bar{Y}_j - Y_j)^2 / (n - p)$.

Средний квадрат чистой ошибки может быть найден по формуле $s_e^2 = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{n_j} (y_{ij} - \bar{y}_j)^2 / (N - n)$, где $N = \sum_{j=1}^n n_j$. Тогда значимость отношения дисперсий $F = s_r^2 / s_e^2$ может быть оценена по таблицам критерия Фишера: если при принятом уровне значимости $F > F_{n-p, N-n}$, то модель следует признать неадекватной. Конечно, так можно действовать, когда средние квадраты чистой ошибки, найденные при отдельных сочетаниях

управляемых входных переменных, т.е. величины $s_j^2 = \sum_{i=1}^{n_j} (y_{ij} - \bar{y})^2 / (n_j - 1)$, различаются недостоверно (по критериям Бартлета или Кочрена). Если для оценки моделей используют только средние экспериментальные значения переменной отклика, то оценить адекватность модели можно лишь в случае, если величина s_e оценена из независимых измерений.

Другое направление оценки моделей анализирует закономерности появления погрешностей и наиболее часто применяется при моделировании динамики процессов. Таковы методы, основанные на регрессии и автокорреляции отклонений. Регрессия отклонений берется в виде (Леонов, 1985): $\Delta = a_0 + a_1 \bar{y}$, где $\Delta = \bar{y} - Y$. Если коэффициент a_0 достоверно отличается от нуля, то модель имеет систематическую погрешность. Если коэффициент

a_1 достоверно отличается от нуля, то абсолютные погрешности модели зависят от величины переменной отклика.

Коэффициент автокорреляции отклонений κ рассчитывают по формуле (Чуев и др., 1975)

$$\kappa = \frac{(n-1) \sum_{j=1}^{n-1} \bar{\Delta}_j \bar{\Delta}_{j+1} - \sum_{j=1}^{n-1} \bar{\Delta}_j \sum_{j=1}^{n-1} \bar{\Delta}_{j+1}}{\{[(n-1) \sum_{j=1}^{n-1} \bar{\Delta}_j^2 - (\sum_{j=1}^{n-1} \bar{\Delta}_j)^2] [(n-1) \sum_{j=1}^{n-1} \bar{\Delta}_{j+1}^2 - (\sum_{j=1}^{n-1} \bar{\Delta}_{j+1})^2]\}^{1/2}}.$$

Если он достоверно отличается от нуля, можно утверждать, что предсказания модели качественно отличаются от экспериментального хода кривой изменения переменной отклика.

Кроме перечисленных показателей, модели могут характеризоваться среднеквадратичными погрешностями: абсолютной $s_\Delta = (\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{n_j} (y_{ij} -$

$$Y_j)^2 / N)^{1/2} \text{ или относительной } s_\delta = (\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{n_j} (1 - Y_j / y_{ij})^2 / N)^{1/2}, \text{ шири-$$

ной доверительного интервала прогноза и показателями вариальности параметров.

Следует признать недостаточным распространившееся в последнее время применение в качестве критерия адекватности одного лишь коэффициента корреляции расчетных и измеренных величин переменной отклика. Величина коэффициента корреляции не реагирует на систематическую погрешность и, кроме того, может быть довольно большой и при наличии ощутимых погрешностей в случае больших различий по абсолютной величине измеренных величин $\bar{y}_j$ ($1 \leq j \leq n$).

Для сравнения адекватности моделей достаточно эффективен и прост двусторонний критерий Вильямса—Клоота (Williams, Kloot, 1953). Пусть есть две модели — 1 и 2, дающие соответственно значения переменных отклика $Y_j^{(1)}$ и $Y_j^{(2)}$, тогда как по данным измерений средние по повторностям значения переменных отклика равны $\bar{y}_j$ ($j = 1, 2, \dots, n$). Составив ряд сопряженных величин $Q_j = \bar{\Delta}_j^{(1)} + \bar{\Delta}_j^{(2)}$ и $Z_j = \bar{\Delta}_j^{(1)} - \bar{\Delta}_j^{(2)}$, где $\bar{\Delta}_j^{(1)} = \bar{y}_j - Y_j^{(1)}$, а $\bar{\Delta}_j^{(2)} = \bar{y}_j - Y_j^{(2)}$, рассматривают линейную регрессию Q на Z вида $Q = \lambda Z$. Сравнение адекватности моделей основано на оценке достоверности отличия λ от нуля. Если доверительный интервал для коэффициента λ охватывает нуль, то гипотеза о неразличимости моделей по их адекватности не отвергается. При $\lambda > 0$ модель 2 лучше, чем модель 1, а при $\lambda < 0$ модель 1 лучше. Пример применения можно найти в работе (Галиулин и др., 1984).

Иногда требуется сравнить адекватность нескольких моделей. Пусть есть l моделей, дающих значения переменных отклика $Y_j^{(1)}, Y_j^{(2)}, \dots, Y_j^{(l)}$, соответствующие измеренным средним величинам ($j = 1, 2, \dots, n$). Согласно методу Уилкса (Wilks, 1946), следует вычислить величины $w^{(s)} = \sum_{i=1}^l u_{is} / \sum_{i=1}^l \sum_{r=1}^l u_{ir}$, где s — номер модели; матрица $\|u_{is}\|$ является об-

ратной к матрице $\|v_{is}\|$, элементы которой вычисляются по формуле

$$v_{is} = \sum_{j=1}^n (\bar{y}_j - Y_j^{(t)}) (\bar{y}_j - Y_j^{(s)}).$$
 Тогда модели с максимальным зна-

чением $w^{(s)}$ может быть отдано предпочтение либо следует сравнить модели с двумя наибольшими $w^{(s)}$ по методу Вильямса—Клоота.

Определение параметров моделей. В моделях, применяемых в физической химии почв, часть параметров поддается непосредственному измерению, а часть находят расчетным путем из условия минимума среднеквадратичной погрешности (s_{Δ} или s_{δ}) или среднего квадрата неадекватности s_r^2 . Если такую модель предполагают использовать для прогнозных целей, то важным элементом ее оценки является проверка прогностической способности. Для этого имеющуюся экспериментальную информацию делят на две части: около 30% используют для нахождения параметров и около 70%—для оценки качества прогноза по величине среднеквадратичной погрешности s_{Δ} или s_{δ} .

Предполагается, что поставлена задача найти такой набор параметров $\vec{b}$, при котором будет достигнут минимум s_{Δ} , s_{δ} или s_r . По сути это задача нелинейной оптимизации. Существует множество методов ее решения, и выбор диктуется особенностями конкретной модели. Все эти методы, однако, требуют многократных расчетов переменной отклика, поэтому затраты машинного времени на расчет одного варианта могут играть едва ли не решающую роль при выборе метода. Для простых (в смысле затрат машинного времени на расчет варианта) моделей наилучшим представляется метод Марквардта, один из эффективных вариантов которого программно релизован в работе (Пачепский и др., 1982). Для случая, когда на $\vec{b}$ наложены ограничения, хорошие результаты дает метод В.Б. Митрофанова (1974).

Для сложных физико-химических моделей часто встречается ситуация, когда область минимума s_{δ} , s_{Δ} или s_r в пространстве переменных $b_1, b_2, \dots, b_p$ довольно широкая и размытая. В этом случае целесообразно пользоваться методом сканирования (Бояринов, Кафаров, 1975). Схема его такова. Вначале область допустимых значений $\vec{b}$ покрывается сеткой, в каждом из углов которой вычисляют минимизируемую величину s (s_{δ} , s_{Δ} или s_r); близ узлов сетки, где достигнуты минимальные значения s , строят более мелкую сетку и т.д., пока не будет достигнута заданная точность значений параметров.

Анализ чувствительности и оценка точности параметров моделей. В данном случае вычислительные эксперименты прежде всего связаны с требованиями к надежности параметров: параметры, к которым переменная отклика наиболее чувствительна, должны быть найдены наиболее точно.

Удобным показателем влияния варьирования параметров на варьирование переменной отклика часто является величина $\theta = (\partial Y / \partial b_m) \cdot (|b_m| / |Y|)$. Здесь m — номер изучаемого параметра. В первом приближении можно считать, что при $\theta < 0,3$ чувствительность слабая, при $0,3 < \theta < 1$ — средняя, а при $\theta > 1$ сильная.

Анализ чувствительности показывает пути усложнения моделей. Если адекватность модели недостаточна, то усложнять целесообразно в первую

очередь описания тех процессов, к параметрам которых модель наиболее чувствительна. Интересные примеры анализа чувствительности моделей влаго- и солепереноса в почвах и влагообеспеченности растений можно найти в работах (Глобус, Бодров, 1982; Белова и др., 1984; Russo, 1986).

Для характеристики точности значений параметров моделей нужны оценки средних и дисперсий. Если параметр непосредственно измеряют с повторностями, то оценки среднего и дисперсии могут быть найдены с помощью стандартных процедур статистики. Если параметры вычисляют из условия минимума дисперсии неадекватности, то таким образом находят оценки средних значений b_m ($1 \leq m \leq p$). Для оценки дисперсий используют матрицу H , элементы которой представляют собой частные производные переменной отклика по параметрам $h_{jm} = \partial Y(\vec{b}, \vec{x}^{(j)}) / \partial b_m$, вычисленные в точке минимума s_Δ^2 ; $x^{(j)}$ — значения входных переменных, при которых были измерены $\bar{y}_j$ и рассчитаны Y_j ; $1 \leq j \leq n$, $1 \leq m \leq p$. Для вычисления оценок дисперсии параметров моделей рассчитывают элементы матрицы $C = (H^T H)^{-1}$, где T — транспонирование. Дисперсии значений параметров оценивают по формуле (Химмельблау, 1973) $s_{b_m}^2 = s_Y^2 C_{mm}$, где $s_Y^2 \approx s_r^2$, если неизвестна оценка дисперсии чистой ошибки s_e^2 , и более точно $s_Y^2 \approx [s_e^2 (N - n) + s_r^2 (n - p)] / (N - p)$, если s_e^2 известна. Точность разных параметров удобно сравнивать, рассчитывая коэффициенты вариации $Y_{b_m} = (s_{b_m} / b_m) \cdot 100\%$.

Располагая оценками дисперсий параметров, можно проверить статистическую гипотезу о равенстве значений параметров, полученных при применении одной и той же модели к описанию двух серий опытов, проведенных в разных условиях. Если средние значения параметра в этих сериях различаются недостоверно, то это часто позволяет сделать содержательный вывод о том, что процесс, характеризующийся данным параметром, не изменяется, несмотря на изменение условий опыта. Для проверки гипотезы о равенстве значений средних используют t -статистику. Пусть в первой из серий при k_1 -сочетаниях управляемых входных переменных $\vec{x}^{(1)}$, $\vec{x}^{(2)}$, ..., $\vec{x}^{(k_1)}$ получили значения $\bar{b}_{m,1}$ и $s_{m,1}$, а во второй при k_2 -сочетаниях — $\bar{b}_{m,2}$ и $s_{m,2}$. Значение t -статистики, равное $|\bar{b}_{m,1} - \bar{b}_{m,2}| / (s_{m,1}^2 / k_1 + s_{m,2}^2 / k_2)^{1/2}$, должно быть сопоставлено с табличным значением $t_{1-\alpha/2}$ при числе степеней свободы $\nu = (s_{m,1}^2 / k_1 + s_{m,2}^2 / k_2) / [s_{m,1}^2 / (k_1 + 1) + s_{m,2}^2 / (k_2 + 1)] - p$.

Поливариантный прогноз. Это одна из наиболее важных задач при практическом использовании моделей. Ее решение состоит в том, что выбирают несколько сочетаний управляемых входных переменных и для каждого из них рассчитывают по модели несколько значений переменной отклика — повторности. Эти повторности в каждом из вариантов обеспечиваются случайным заданием параметров модели в соответствии со значением оценок из средних b_m и дисперсий s_m в предположении о нормальности распределения. Имитация нормального распределения с заданным средним и дисперсией хорошо отработана (Поллард, 1982). Выбор плана эксперимента, т.е. набора $\vec{x}$, зависит от конкретной задачи. Желательно иметь факторный план, т.е. такой, в котором выбранные уровни факторов (значения $x_1, x_2, \dots, x_q$) были представлены в $\vec{x}^{(1)}$, $\vec{x}^{(2)}$, ..., $\vec{x}^{(n)}$ во всех возможных комби-

нациях. Тогда появится возможность применить к результатам поливариантного прогноза стандартные процедуры дисперсионного анализа и получить величину наименьшей существенной разности (НСР). В этом случае можно будет обоснованно выделить достоверно различающиеся варианты прогноза.

Сложную проблему здесь составляет скоррелированность параметров. Она может быть доказана в независимых опытах, а также установлена при нахождении параметров при минимизации $s_{\Delta}^2, s_{\delta}^2$ или s_r^2 . Формально в данном случае нужно рассмотреть совместное распределение параметров модели и при расчете повторностей имитировать их значения в соответствии с этим распределением. Однако задача нахождения совместного распределения параметров имеет приближенное решение только для случая, когда все параметры — расчетные. Тогда уравнение совместной доверительной области на уровне доверительной вероятности $1 - \alpha$ имеет вид (Химмельблау, 1973):

$$(\vec{b}_p - \bar{\vec{b}})^T H (\vec{b}_p - \bar{\vec{b}}) = p s_r^2 F_{p, n-p}.$$

В любом случае в поливариантном прогнозе должны быть повторности, иначе невозможно доказать различия между прогнозными величинами, полученными при разных сочетаниях управляемых переменных.

Другие виды вычислительных экспериментов рассмотрены в работе (Пачепская, Пачепский, 1989). В целом в отличие от построения моделей, которое в значительной мере зависит от интуиции и опыта исследователя, экспериментирование с моделями в значительной мере может опираться на хорошо отработанные и описанные статистические процедуры и вычислительные алгоритмы. Широкое экспериментирование с моделями может существенно повысить роль моделирования как метода исследований в химии почв.

Глава 2

РАВНОВЕСНЫЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Исследованиям химических равновесий отводится важнейшее место в физической химии почв. К числу задач, связанных с проблемой равновесий, относится предсказание направления химических реакций, протекающих в почвах, оценка возможности самопроизвольного протекания химических процессов и их результата; учение о химическом равновесии тесно связано с термодинамикой почвенных растворов и поверхностных явлений (Орлов, 1986).

Количественное рассмотрение равновесий массообмена между почвенным раствором, почвенным воздухом и твердой составляющей почв предполагает построение зависимостей, связывающих между собой равновесные концентрации компонентов в отдельных фазах. Для получения таких зависимостей в виде чисто эмпирических формул требуется большой объем данных, а применимость получаемых формул оказывается сравнительно

узкой. Поэтому многие исследователи начиная с Вэнслоу (Vanselow, 1932), Е.Н. Гапона (1933) и Б.П. Никольского (19346) высказывали мнение о целесообразности широкого использования в почвоведении термодинамических уравнений. Однако для применения этих уравнений необходимо уметь измерять или вычислять входящие в них величины активностей компонентов в составе фаз почвы. Это следует из определения (Измайлов, 1976), согласно которому активность — это величина, подстановка которой в термодинамические уравнение вместо концентраций компонентов делает эти уравнения применимыми для реальных растворов. При использовании термодинамических уравнений в почвоведении активности компонентов в почвенных растворах вначале полагали равными концентрациям (Е.Н. Гапон и представители его школы). Затем перешли к расчету активностей с помощью моделей взаимодействия ионов в растворах (Г. Датт, К. Танджи, Ф. Адамс, Ф. Накаяма и др.). Аналогично развивались представления об активностях обменных катионов — от отождествления активностей с содержаниями до сложных моделей взаимодействия обменных ионов с заряженными частицами поверхности и молекулами растворителя (Г. Болт, Э. Эрикссон, И. Равина, К. Хармсен).

Применение физических моделей взаимодействия ионов для вычисления их активностей и будет в основном рассмотрено в настоящей главе.

Перед тем как перейти к анализу этих моделей, отметим, что в химической термодинамике концентрации компонентов выражают в массовых единицах, а в практике анализов почвенных растворов и водных вытяжек — в объемных. Поэтому для применения термодинамических уравнений и величин нужен пересчет концентраций. Молярные (объемные) концентрации c (в моль/дм³) связаны с моляльными (массовыми) концентрациями m (в моль/кг Н₂О) формулой

$$m_i = \frac{c_i}{d - 10^{-3} \sum_{j=1}^N c_j M_j}, \quad (1)$$

где M_i — молекулярная масса i -го компонента; N — число компонентов в растворе; d — плотность раствора, кг/дм³.

Связь между составом и плотностью растворов электролитов рассмотрена в ряде работ, посвященных физико-химическому изучению водно-солевых систем (Здановский, 1972; Лященко, 1973; и др.). Для практики почвенных исследований удобна эмпирическая модель, позволяющая рассчитывать плотность растворов по их составу, выраженному в объемных концентрационных единицах — кмоль/м³, экв/м³ и т.п. (Пачепский, Понизовский, 1985).¹ По литературным данным установлено, что в концентрационных диапазонах, характерных для почв аридных и семиаридных областей, зависимости плотности растворов от концентраций солей близки к линейным (рис. 1, а). При этом графики зависимостей для хлоридных систем проходят близко друг от друга; близки и графики для сульфатов. Исходя из этого, было принято, что плотность многокомпонентного

¹ Здесь и далее использована внесистемная единица "эквивалент" (экв) и ее производные (мэкв, мкэкв).

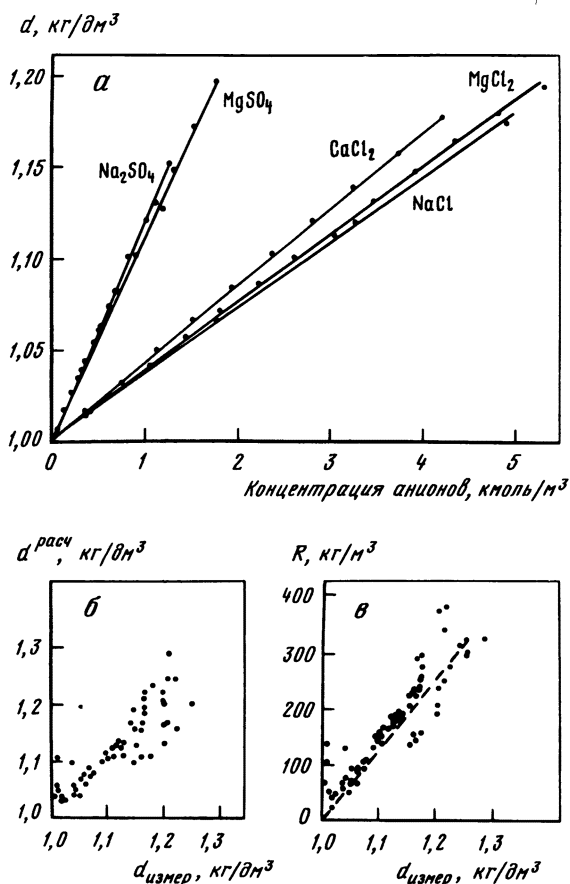


Рис. 1. Оценка плотности почвенных растворов по их составу

a — зависимости плотности d водных растворов солей от их концентрации; *б* — соответствие между рассчитанными по составу и измеренными О.А. Грабовской (1961) плотностями почвенных растворов; *в* — связь между минерализацией почвенных растворов (R) и их плотностью; пунктир — график зависимости, заданной формулой (3)

раствора, в котором преобладают хлориды, сульфаты и гидрокарбонаты, определяется анионным составом в соответствии с формулой

$$d = 0,0377 c_{\text{Cl}^-} + 0,1159 c_{\text{SO}_4^{2-}} + 0,0588 c_{\text{HCO}_3^-} + 0,9983. \quad (2)$$

Для проверки справедливости выражения (2) были использованы опубликованные данные о плотности водно-солевых растворов при 25°C , содержащих в различных соотношениях хлориды, сульфаты и гидрокарбонаты кальция, магния и натрия — всего 82 раствора с минерализацией до 100 г/л. Оказалось, что среднеквадратичная погрешность расчета плотности по (2) составляет 0,11%, причем в 75% случаев погрешность не превышает 0,06%.

Применимость полученной зависимости (2) для расчета плотности почвенных растворов была проверена по данным О.А. Грабовской (1961) для солончаков хлоридного, сульфатно-хлоридного и хлоридно-сульфатного засоления. Данные для 68 растворов приведены на рис. 1, б. Относительная погрешность расчета плотности выше, чем для растворов солей, но в 40% случаев она не превышает $\pm 2,5\%$, а в 65% случаев — 5% . Большие погрешности характерны в основном для расчета плотности растворов с минерализацией выше 150 кг/м^3 . Наблюдаемый разброс, по-видимому, обусловлен погрешностями анализа и тем, что плотность почвенных растворов определялась при различных температурах, отличных от 25°C . Известно, например (Справочник химика, 1965), что отклонение температуры на 1° от 25°C приводит к изменению плотности раствора NaCl на $0,04\%$.

Н.А. Димо (1937) предложил использовать данные о плотности хлоридно-сульфатно-натриевых природных вод для вычисления их минерализации и составил специальные таблицы. Поскольку плотность может быть измерена просто и с высокой точностью даже в полевых условиях, возможность перехода от плотности к минерализации оказывается весьма полезной для экспресс-анализа природных вод и в том числе почвенных растворов. Для этого надо знать тип вод (соотношение основных анионов). Если усреднить все зависимости на рис. 1, а, то получим соотношение

$$R = 1,39(d - 0,9983), \quad (3)$$

где R — общая минерализация, кг/м^3 . Расчеты по этой формуле в диапазоне плотности от 1 до $1,3 \text{ кг/дм}^3$ обеспечивают получение результатов с погрешностью не выше $\pm 30\%$ (см. рис. 1, в). Если известен тип воды, то погрешность может быть снижена до $\pm 10\%$ путем корректировки коэффициента: для сульфатно-натриевых вод — 1,19, для хлоридно-натриевых — 1,5, для сульфатно-магневых — 1,06.

Формула (3) позволяет приближенно вычислить содержание SO_4^{2-} , если известны плотность воды и концентрации Cl^- и HCO_3^- , определение которых менее трудоемко. Это может быть полезно, в частности, в полевых условиях. Пользуясь соотношением (2), по величине плотности можно контролировать результаты химического анализа природных растворов подобно тому, как П.А. Крюков (1948) использовал для этой же цели данные об электропроводности.

2.1. Активности ионов и солей в почвенных растворах

Значение моделей для расчета активностей ионов и солей выходит за рамки проблемы изучения химических равновесий в почвах. Установлено, что активности ионов оказываются информативными характеристиками почвенного раствора как среды обитания растений (Орлов, 1967; Быстрицкая и др., 1981). Динамика потребления отдельных ионов корнями растений тесно связана с величинами их активности (Най, Тинкер, 1980; Sparks, 1984). Соотношения активностей ионов, известные как калийный, натриевый, известковый и другие потенциалы, рекомендуют в качестве показателя

телей потребности растений в питательных веществах и необходимости химических мелиораций (Медведева, 1975; Дараган, Колесникова, 1980; Канунникова, 1986).

Вычисление активностей ионов оказывается важным и в связи с распространением ионоселективных электродов (ИСЭ). Используемый в почвоведении набор ИСЭ позволяет пока определять активности лишь ограниченного числа ионов. Для остальных компонентов почвенных растворов при помощи химико-аналитических методик могут быть определены только концентрации, и их активности должны быть рассчитаны. Следует учитывать также, что накопленный ранее обширный материал по составам почвенных растворов и водных вытяжек содержит сведения о концентрациях. Сравнение величин, получаемых с помощью ИСЭ, с имеющимися данными может быть сделано только после пересчета активностей в концентрации, или наоборот.

В термодинамике растворов электролитов оперируют понятием активности как для ионов, так и для солей. Связь между этими величинами определяется равенством (Измайлов, 1976)

$$a_{\pm} = (a_K^{\nu_K} a_A^{\nu_A})^{\frac{1}{\nu_K + \nu_A}}, \quad (4)$$

где $a_{\pm}$ — активность соли в растворе; a_K и a_A — соответственно активности катиона и аниона, образующихся при диссоциации молекулы соли; ν_K и ν_A — число образующихся катионов и анионов. Рассчитывают активности по формулам $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m$, $a_K = \gamma_K m_K$, $a_A = \gamma_A m_A$. Здесь γ_K , γ_A — так называемые коэффициенты активности ионов; $\gamma_{\pm}$ — средний ионный коэффициент активности соли; m_K , m_A , m — моляльные концентрации соответствующих ионов и соли. В силу (4) имеет место соотношение

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_A^{\nu_A} \gamma_K^{\nu_K})^{\frac{1}{\nu_K + \nu_A}}. \quad (5)$$

Активности — безразмерные величины.

Для оценки и сравнения методов расчета активностей ионов и солей можно использовать данные прямых измерений активностей солей, результаты экспериментов по изучению растворимости труднорастворимых солей, а также потенциометрических измерений при помощи ИСЭ. Необходимо только иметь в виду, что активность иона, строго говоря, не может быть измерена (Робинсон, Стокс, 1963; Измайлов, 1976), поскольку нельзя определить изменение термодинамических функций раствора при удалении (или добавлении) только ионов одного знака — им обязательно должны сопутствовать ионы с зарядом противоположного знака. "Измерение" активностей ионов с помощью ИСЭ представляет собой лишь сравнение активностей ионов в анализируемом растворе с активностями в стандартных растворах, а последние находят принятым методом расчета активности одного из ионов (обычно хлора). Например, активность в стандартном растворе NaCl находят из (4) по измеренному значению активности соли NaCl и вычисленному значению активности Cl^- : $a_{\text{Na}^+} = a_{\text{NaCl}}^2 / a_{\text{Cl}^-}$. Таким образом, одной и той же концентрации иона i в стандартном (или анализируемом) растворе в зависимости от принятого способа расчета

активности Cl^- будут соответствовать разные значения a_i . Поэтому при использовании данных потенциометрии для проверки метода расчета активностей ионов необходимо для вычисления активности Cl^- применять именно проверяемый метод расчета. Ту же шкалу следует использовать и для построения шкал активностей. Только в этом случае можно сравнивать измеренные с помощью ИСЭ и вычисленные активности ионов. Величины "констант" растворимости солей также зависят от принятого метода расчета активностей. Поэтому при проверке модели для вычисления активностей по данным о растворимости нужно предварительно получить эти величины констант согласно рассматриваемой модели по данным для бинарной системы "соль—вода".

Модели для расчета активности ионов. Рассмотрим вначале пределы применимости распространенной модели Дебая—Хюккеля. Она основана на представлениях о том, что взаимодействия ионов в растворе могут быть только электростатическими, и значения активностей отклоняются от значений концентраций тем больше, чем больше это взаимодействие. Мерой его интенсивностей является ионная сила (I , моль/кг H_2O или моль/дм³), равная полусумме произведений концентраций ионов в растворе на квадраты их зарядов. Диапазон применимости методов расчета активностей обычно характеризуют допустимыми значениями I . Исходно модель Дебая—Хюккеля применялась для описания зависимости коэффициентов активности ионов и солей от ионной силы в разбавленных растворах — до $I = 0,01$ моль/кг H_2O (Эткинс, 1980). Чтобы расширить пределы ее применимости, Хюккелем было предложено так называемое третье приближение уравнения модели, содержащее в правой части линейную поправку (Робинсон, Стокс, 1963). Для коэффициента активности иона формула имеет вид:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 \left(\frac{A\sqrt{I}}{1 + r_i^0 B\sqrt{I}} - b_i^0 I \right) . \quad (6)$$

Здесь z_i — заряд иона; r_i^0 — эффективный "радиус" иона; A и B — функции температуры; b_i^0 — эмпирический коэффициент.

В литературе предложено несколько вариантов полуэмпирического уравнения (6) для растворов разного состава и концентрационных интервалов. Так, Гюнтельберг (цит. по: Робинсон, Стокс, 1963) использовал (6) в упрощенной форме, допустив, что $b_i^0 = 0$, а $r_i^0 B = 1$ для всех ионов, т.е. все $r_i^0 \approx 0,3$ нм. По Дэйвису, $r_i^0 B = 1$, а $b_i^0 = 0,1$ (Davies, 1962. С. 39) или $b_i^0 = 0,15$ (Davies, 1962. С. 41). Килланд (Kielland, 1965) предложил рассчитывать активность ионов по (6) с $b_i^0 = 0$ и индивидуальными для каждого иона значениями r_i^0 . Результаты оценки этих вариантов модели даны в табл. 1, 2 и на рис. 2. Расчет активности Na^+ в растворе Na_2SO_4 по всем трем вариантам уравнения (6) (Гюнтельберга, Дэйвиса и Килланда) дает удовлетворительное соответствие со значениями a_{Na} , найденными с помощью Na -ИСЭ, лишь при малых ионных силах (до $I \approx 0,1$ моль/кг H_2O). При вычислении средних ионных коэффициентов активности легкорастворимых солей (табл. 2) уравнение Гюнтельберга

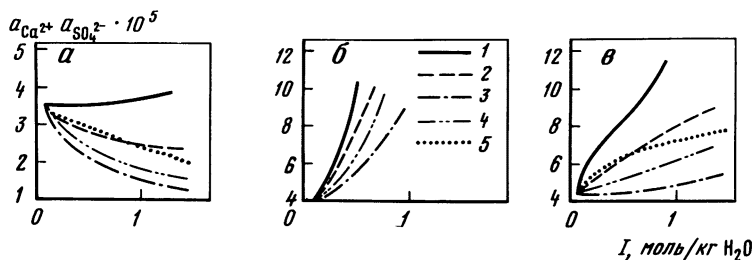


Рис. 2. Результаты вычисления произведения растворимости сульфата кальция в водных растворах солей с использованием уравнения (6)

a — при $r_i^0 B = 1$, $b_i^0 = 0$; b — при $r_i^0 B = 1$, $b_i^0 = 0,1$; v — при $r_{Ca^{2+}}^0 = 0,6$ нм, $r_{SO_4^{2-}}^0 = 0,4$ нм, $b_i^0 = 0$. Водно-солевые системы: 1 — $Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O$; 2 — $MgSO_4 - CaSO_4 - H_2O$; 3 — $NaCl - CaSO_4 - H_2O$; 4 — $MgCl_2 - CaSO_4 - H_2O$; 5 — $CaCl_2 - CaSO_4 - H_2O$

дает большую погрешность в растворах хлоридов натрия и магния, а уравнения Дэйвиса и Килланда — в растворах сульфатов. Из рассмотрения представленных данных можно сделать вывод, что использование уравнения Гюнтельберга для расчета активности натрия в сложных многокомпонентных растворах приведет к получению завышенных результатов. Это наблюдалось для почвенных растворов (Юдина, Гаврилова, 1977).

Результаты применения (6) при расчете произведения растворимости сульфата кальция

$$K_r = a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}} a_{H_2O}^2 \quad (7)$$

для растворов, насыщенных по гипсу (Справочник химика, 1965. 121 группа данных), показаны на рис. 2. Можно видеть, что расчетное значение произведения активностей Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворах, насыщенных по гипсу, зависит не только от ионной силы раствора, но и от состава солей в нем. Активность воды игнорировалась, так как в рассматриваемом диапазоне ионных сил она изменяется от 1 до 0,99.

Несоответствие между экспериментальными и расчетными концентрациями Ca^{2+} в растворах, насыщенных по гипсу, быстро возрастает с увеличением ионной силы раствора. Интересно, что в некоторых частных случаях рассмотренные варианты (6) оказываются удачными приближениями в широких диапазонах концентраций. Так, при использовании уравнения Гюнтельберга хорошие результаты получаются для системы $CaSO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$ (см. рис. 2, a), а по Килланду и Дэйвису — для системы $CaSO_4 - NaCl - H_2O$ (см. рис. 2, v). Этим можно объяснить, например, успешность применения В.М. Левченко (1947) уравнения (6) с коэффициентами $r_i^0 B = 1,02$, $b_i^0 z_i^2 = 0,115$, близкими к значениям, приведенным Дэйвисом при вычислении растворимости гипса в системе $CaSO_4 - NaCl - H_2O$.

Данные табл. 2 и рис. 2 позволяют предположить, что в (6) можно подобрать такие значения констант (одни и те же для всех ионов), которые обеспечат наилучшее соответствие результатов расчета с опытными данными, например при вычислении средних ионных коэффициентов

Таблица 1

Измеренные с помощью ИСЭ (знаменатель) и рассчитанные (числитель) значения активности иона натрия в растворе Na_2SO_4

Концентрация Na^+ , моль/кг H_2O	I , моль/кг H_2O	Активность Na^+			
		а	б	в	г
0,01	0,015	0,0090	0,0090	0,0089	0,0089
		0,092	0,0092	0,0092	0,0092
0,05	0,075	0,040	0,040	0,040	0,038
		0,039	0,039	0,040	0,040
0,10	0,150	0,072	0,075	0,076	0,070
		0,066	0,067	0,068	0,068
0,50	0,750	0,29	0,34	0,33	0,27
		0,22	0,24	0,24	0,25
1,00	1,500	0,53	0,74	0,62	0,47
		0,37	0,43	0,42	0,43

Примечания. Расчет произведен: а — по уравнению Гюнтельберга, б — по уравнению Дэйвиса с $b^0 = 0,1$, в — по уравнению Килланда с индивидуальными значениями ионных радиусов для каждого иона и $b^0 = 0$, г — с помощью модели ионных пар. Экспериментальные данные из работы (Пачепский, Позниовский, 1980).

Таблица 2

Результаты применения различных модификаций уравнения Дебая—Хюккеля для вычисления средних ионных коэффициентов активности солей

I , моль/л	Относительная погрешность вычисления, %							
	а	б	в	г	а	б	в	г
	NaCl				Na_2SO_4			
0,3	+7,0	+0,3	+3,4	-1,5	+3,5	-10,8	-7,3	+1,8
0,6	+10,9	-2,3	+5,9	-2,7	+3,1	-27,7	-13,5	+1,9
0,9	+14,2	-5,5	+8,3	-3,3	+1,7	-48,8	-19,1	+2,5
1,2	+17,1	-9,2	+9,7	-3,7	0,0	-73,6	-24,1	+3,7
	MgCl_2				MgSO_4			
0,3	+16,1	+3,7	-2,5	-1,5	Не определено			
0,6	+26,3	+2,9	+2,5	0,0	-0,2	-74,4	-73,1	+3,1
0,9	+32,9	-2,6	+6,3	+2,7	-1,9	-125,3	-85,7	+3,8
1,2	+38,1	-7,7	+10,1	+3,0	+8,3	-168,4	-91,5	+7,4

Примечания. Обозначения а—г см. в табл. 1.

Экспериментальные данные из работы (Вознесенская, Микулин, 1968).

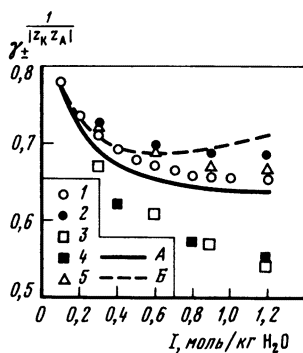
активности. Используя (5), легко показать (Pachepsky et al., 1979), что если бы r_i^0 и b_i^0 были одинаковы для всех ионов ($r_i^0 = \bar{r}^0$ и $b_i^0 = \bar{b}^0$), то

выполнялось бы равенство $\gamma_{\pm}^{1/|z_K z_A|} = 10^{\frac{A\sqrt{I}}{1+r^0 B\sqrt{I}} + \bar{b}^0 I}$, т.е. $\gamma_{\pm}^{1/|z_K z_A|}$

должно было бы быть для всех солей одной и той же функцией от ионной силы. Графики фактических зависимостей приведенных коэффициентов активности солей $\gamma_{\pm}^{1/|z_K z_A|}$ от I представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, для хлоридов магния, натрия и кальция значения $\gamma_{\pm}^{1/|z_K z_A|}$ близки; незначительно удалены друг от друга и соответствующие кривые

Рис. 3. Зависимость приведенных коэффициентов активности солей от ионной силы их водных растворов. Экспериментальные данные

1 — NaCl; 2 — MgCl₂; 3 — Na₂SO₄; 4 — MgSO₄; 5 — CaCl₂ (Вознесенская, Микулин, 1968). Расчетные кривые по уравнению (6): А — при $r_i^0 = 1,075$, $b_i = 0,0536$; Б — при $r^0 B = 1$, $b_i^0 = 0,1$



для сульфатов магния и натрия. Однако между зависимостями $\gamma_{\pm}^{1/|z_K z_A|}$ от I для первой и второй групп солей расхождение сравнительно велико, оно возрастает с увеличением ионной силы растворов.

Другой способ расчета активностей ионов в растворе дает модель ионных пар. Понятие об ионных парах было введено А.А. Сахановым, а затем получило развитие в трудах В.К. Семенченко и Д. Бьеррума, посвященных влиянию электростатических взаимодействий на электропроводность растворов электролитов (цит. по: Измайлов, 1976). В таких растворах из-за преобладания сил притяжения противоположно заряженных ионов над силами отталкивания в растворе устанавливается "ближний порядок", который характеризуется тем, что каждый ион оказывается окруженным ионами противоположного знака. Формально можно предположить, что часть противоположно заряженных ионов объединена в растворе в достаточно устойчивые нейтральные или заряженные комплексы — ионные пары. Это приводит к снижению концентрации свободных ионов. При этом полная концентрация m_i иона i , определяемая обычными химико-аналитическими методами, представляется в виде суммы

$$m_i = m_i' + \sum m_{ij}, \quad (8)$$

где m_i' — концентрация свободных (неассоциированных) ионов i ; m_{ij} — концентрация ионных пар, образовавшихся при ассоциации ионов i и j (разумеется, $m_{ij} = m_{ji}$), суммирование проводится по всем ионным парам, в которые входит i . Например, в системе Ca, Mg, Na || CO₃, HCO₃,

SO_4 , $\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ предполагается возможным существование ионных пар CaCO_3^0 , MgCO_3^0 , NaCO_3^- , CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ , NaHCO_3^0 , CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , NaSO_4^- , хлор- и нитрат-ионы с Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ устойчивых ионных пар не образуют. Для этого случая (8) представляется в виде системы равенств

$$\begin{aligned} m'_{\text{Ca}^{2+}} &= m_{\text{Ca}^{2+}} - m_{\text{CaCO}_3^0} - m_{\text{CaHCO}_3^+} - m_{\text{CaSO}_4^0}; \\ m'_{\text{Mg}^{2+}} &= m_{\text{Mg}^{2+}} - m_{\text{MgCO}_3^0} - m_{\text{MgHCO}_3^+} - m_{\text{MgSO}_4^0}; \\ m'_{\text{Na}^+} &= m_{\text{Na}^+} - m_{\text{NaCO}_3^-} - m_{\text{NaHCO}_3^0} - m_{\text{NaSO}_4^-}; \\ m'_{\text{CO}_3^{2-}} &= m_{\text{CO}_3^{2-}} - m_{\text{CaCO}_3^0} - m_{\text{MgCO}_3^0} - m_{\text{NaCO}_3^-}; \\ m'_{\text{HCO}_3^-} &= m_{\text{HCO}_3^-} - m_{\text{CaHCO}_3^+} - m_{\text{MgHCO}_3^+} - m_{\text{NaHCO}_3^0}; \\ m'_{\text{SO}_4^{2-}} &= m_{\text{SO}_4^{2-}} - m_{\text{CaSO}_4^0} - m_{\text{MgSO}_4^0} - m_{\text{NaSO}_4^-}; \\ m'_{\text{Cl}^-} &= m_{\text{Cl}^-}; \quad m'_{\text{NO}_3^-} = m_{\text{NO}_3^-}. \end{aligned} \quad (9)$$

При использовании модели ионных пар значения активностей индивидуальных ионов по предложению Гаррелса и Томсона (Garrels, Thomson, 1962) рассчитывают, умножая концентрацию неассоциированных ионов на коэффициент активности, найденный по формуле (6). Активность ионных пар также получают путем умножения концентрации на γ из (6). При этом величину ионной силы находят уже только по концентрациям неассоциированных ионов и заряженных ионных пар. Эта так называемая эффективная ионная сила I_3 всегда меньше формального значения, рассчитываемого по аналитическим концентрациям. Например, в системе, характеризуемой равенствами (9),

$$\begin{aligned} I_3 &= \frac{1}{2} [4m'_{\text{Ca}^{2+}} + 4m'_{\text{Mg}^{2+}} + m'_{\text{Na}^+} + 4m'_{\text{SO}_4^{2-}} + 4m_{\text{CO}_3^{2-}} + \\ &+ m'_{\text{HCO}_3^-} + m'_{\text{Cl}^-} + m'_{\text{NO}_3^-} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{MgHCO}_3^+} + \\ &+ m_{\text{NaCO}_3^-} + m_{\text{NaSO}_4^-}]. \end{aligned} \quad (10)$$

Содержание ионных пар в растворе определяют с использованием выражений для констант устойчивости — отношений произведения активностей ионов, образующихся при диссоциации пары, к активности ионной пары.

Несмотря на то что представления об ионных парах и индивидуальных активностях ионов достаточно условны, описанный подход нашел широкое распространение для расчетов активностей компонентов почвенных растворов и природных вод в области небольших ионных сил $I < 0,10-0,15$ моль/кг H_2O (Семенов и др., 1968; Минкин и др., 1977; Минкин, Ендовицкий, 1978; Adams, 1971; Van Breemen, 1973; Droubi et al., 1976; Darab et al., 1977).

Попытки применить исходный вариант модели ионных пар (МИП) для расчета активностей в более концентрированных растворах были неудачными (Tanji, 1969; Benneth, Adams, 1976). Чтобы расширить возможности модели, потребовалось усложнение, основанное на учете

дополнительных факторов, влияющих на активности. Наиболее сильное и произвольное из допущений, лежащих в основе исходного варианта МИП, состоит в том, что коэффициент активности ионной пары не отличается от коэффициента активности свободного неассоциированного иона того же заряда, что и пара. По модельным представлениям, развитым Кирквудом (Kirkwood, 1934; Eigen, 1957), на активность ионной пары могут значительно влиять молекулы воды, размещающиеся между ассоциированными частицами. Это влияние может быть учтено путем введения линейной поправки в уравнение Дебая—Хюккеля: $\lg \gamma = \lg \gamma_1 + \kappa I_3$, где γ_1 рассчитывается по (6) для однозарядного иона при r_i^0 и b_i^0 , одинаковых для всех заряженных частиц, а κ — константа, индивидуальная для каждой ионной пары. С учетом такой поправки систему уравнений МИП можно записать в достаточно общем виде:

$$m'_{K,i} = m_{K,i} / [1 + \sum_{j=1}^{N_A} \sum_{r=1}^{n_{ij}} (m'_{K,i})^{-1+\nu_{K,\chi}} (m'_{A,j})^{\nu_{A,\chi}} \Omega_{\chi}] ;$$

$$m'_{A,j} = m_{A,j} / [1 + \sum_{i=1}^{N_K} \sum_{r=1}^{n_{ij}} (m'_{K,i})^{\nu_{K,\chi}} (m'_{A,j})^{-1+\nu_{A,\chi}} \Omega_{\chi}] ;$$

$$\Omega_{\chi} = K'_{\chi} \gamma_1^{\nu_{K,\chi} z_{K,i}^2 + \nu_{A,\chi} z_{A,j}^2 - z_{\chi}^2} 10^{\kappa_{\chi} I_3} ; \quad (11)$$

$$I_3 = \sum_{i=1}^{N_K} m'_{K,i} z_{K,i}^2 + \sum_{j=1}^{N_A} m'_{A,j} z_{A,j}^2 +$$

$$+ \sum_{i=1}^{N_K} \sum_{j=1}^{N_A} \sum_{r=1}^{n_{ij}} \Omega_{\chi} (m'_{K,i})^{\nu_{K,\chi}} (m'_{A,j})^{\nu_{A,\chi}} z_{\chi}^2 ;$$

$$\chi = \chi(i, j, r) = \sum_{l=1}^{N_A} \sum_{p=1}^{i-1} n_{pl} + \sum_{l=1}^{j-1} n_{il} + r ;$$

$$z_{\chi} = \nu_{K,\chi} z_{K,i} + \nu_{A,\chi} z_{A,j} .$$

Здесь N_K — общее количество катионов; $m_{K,i}$, $z_{K,i}$, $m'_{K,i}$ — соответственно полная концентрация, заряд и концентрация неассоциированных ионов вида i ; N_A — общее количество анионов; $m_{A,j}$, $z_{A,j}$, $m'_{A,j}$ — соответственно полная концентрация, заряд и концентрация неассоциированных анионов вида j ; n_{ij} — количество ионных пар, которые могут образовывать катион i и анион j ; χ — порядковый номер ионной пары; z_{χ} , K'_{χ} , κ_{χ} — заряд, константа устойчивости и коэффициент Кирквуда для χ -й пары; $\nu_{A,\chi}$ и $\nu_{K,\chi}$ — количества анионов и катионов, входящих в χ -ю ионную пару; I_3 — эффективная ионная сила; γ_1 — коэффициент активности однозарядного иона в растворе:

$$\lg \gamma_1 = -0,509 \sqrt{I_3} / (1 + 1,532 \sqrt{I_3}) + 0,033 I_3 . \quad (12)$$

Концентрации ионных пар, образованных i и j , равны $\Omega_{\chi} (m'_{K,i})^{\nu_{K,\chi}} \times (m'_{A,j})^{\nu_{A,\chi}}$. Решение системы (11), как правило, может осуществляться методом простой итерации, что позволяет использовать простейшие

Таблица 3

Значения констант нестойкости K'_χ и коэффициентов Кирквуда κ_χ некоторых ионных пар при расчетах МИП для почвенных растворов аридных и семиаридных областей

Катион	pK'_χ			κ_χ	
	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}
Ca^{2+}	3,20	0,76	2,34	0,87	0,37
Mg^{2+}	3,40	0,78	2,21	0,15	-0,21
Na^+	0,36	-0,25	0,82	0,00	-0,10

Примечание: $pK'_\chi = -\lg K'_\chi$; величины κ_χ для пар с участием CO_3^{2-} равны нулю.

Таблица 4

Средние значения показателей изменения констант нестойкости ионных пар в интервале температур от 10 до 40 °C

Ионная пара	$d(pK')/dt$	$K'(t+1^\circ)/K'(t)$	$K'(t+10^\circ)/K'(t)$
CaCO_3	0,0097	0,98	0,80
MgCO_3	0,0077	0,98	0,84
CaSO_4	0,0037	0,99	0,93
MgSO_4	0,0110	0,97	0,77
CaHCO_3^+	0,0133	0,97	0,74
MgHCO_3^+	0,0080	0,98	0,84

Примечание. Рассчитано по данным работ (Bell, George, 1953; Reardon et al., 1973; Reardon, Langmuir, 1974).

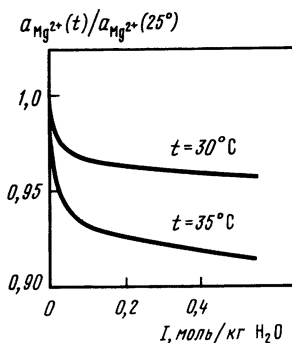
вычислительные средства; составлена программа для ЭВМ "COMPOSOL-5", реализующая эту модель.

Для упомянутой выше водно-солевой системы, охарактеризованной в (9) и (10), значения констант нестойкости и коэффициентов Кирквуда приведены в табл. 3. Они найдены по данным для водно-солевых систем (Понизовский и др., 1979, 1980; Пачепский, Понизовский, 1980; Муратова и др., 1980). Использование МИП с параметрами, приведенными в табл. 3, для расчета растворимости гипса в водно-солевых системах давало удовлетворительные результаты до $I_3 = 0,5$, при больших I_3 возрастала погрешность расчета произведения растворимости по (7) — она достигала 15% при $I_3 = 1$ моль/кг H_2O . На основе применения методов теории размерностей удалось найти такую зависимость κ_{CaSO_4} от состава раствора, подстановка которой в МИП обеспечивала снижение погрешности до пределов, сопоставимых с разбросом экспериментальных данных, полученных разными авторами (Муратова и др., 1980).

При больших значениях ионной силы раствора погрешность вычисления растворимости с помощью МИП оказывается неприемлемой. Сде-

лаем еще замечание, касающееся влияния температуры. Параметры МИП для растворов были определены при 25 °С. При других значениях температуры нужно вносить поправки в величины параметров, входящих в (12), а также в значения констант нестойкости и коэффициентов Кирквуда. Пока необходимые для этого экспериментальные данные есть далеко не для всех водно-солевых систем и получены в основном при небольших ионных силах растворов. По материалам, имеющимся в литературе, составлена табл. 4, из данных которой следует, что в диапазоне температур 10–40 °С при увеличении температуры на 1° константы нестойкости наиболее прочных из рассматриваемых ассоциатов (CaCO_3^0 и MgCO_3^0) уменьшаются в среднем на 2%, а константы нестойкости менее прочных ассоциатов — не более чем на 3%. Для иллюстрации того, насколько такие изменения константы нестойкости сказываются на

Рис. 4. Расчетное отношение активности Mg^{2+} в системе $\text{MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при температурах 30 и 35 °С к активности Mg^{2+} в той же системе при 25 °С



значениях коэффициентов активности, построен рис. 4, где для системы сульфат магния—вода приведены отношения расчетных активностей Mg^{2+} при температурах 30 и 35 °С к активности Mg^{2+} при 25°. Из рисунка видно, что уменьшение константы нестойкости на 12% при 30° и на 23% при 35° приводит к уменьшению коэффициента активности магния на 5 и 11% соответственно. Следовательно, при температурах выше 25 °С расчеты по разработанному варианту МИП будут давать несколько завышенные значения.

Модели для расчета активности солей. Почвенные растворы в аридных и семиаридных областях могут иметь значения ионной силы, превосходящие 0,5–1 моль/кг, т.е. выходящие за пределы применимости модели ионных пар. Но и в этих случаях некоторые термодинамические модели химических равновесий могут быть использованы благодаря тому, что в последнее время предложены методы расчета активностей солей в концентрированных растворах. Они основаны на полуэмпирических моделях, согласно которым коэффициент активности соли есть сумма двух составляющих: первая определяется согласно теории взаимодействия заряженных частиц в растворах без учета их специфических особенностей и зависит только от заряда ионов и ионной силы (а также температуры и свойств растворителя), а вторая отражает влияние других электролитов, присутствующих в растворе.

Одну из таких моделей развил Питцер (Pitzer, 1973, 1979). Исходным для нее является выражение энергии Гиббса для раствора, содержащего n_w кг воды и n_i моля иона $i, i = 1, 2, \dots, N$:

$$\begin{aligned} \frac{G}{RT} = & n_w f(I) + \frac{1}{n_w} \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N \lambda_{rs} n_r n_s + \\ & + \frac{1}{n_w^2} \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N \sum_{k=1}^N \mu_{rsk} n_r n_s n_k. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь $f(I)$ — функция ионной силы (а также температуры и свойств растворителя), выражающая действие дальнедействующих электростатических сил; λ_{rs} — функция ионной силы, которая описывает взаимодействие ионов r и s ; μ_{rsk} — отражает эффект трехионных взаимодействий, зависимость величин μ_{rsk} от ионной силы не учитывается. Матрица $\|\lambda\|$ симметрична, $\mu_{rsk} = \mu_{srk}$; $\mu_{rsk} = \mu_{rks}$; $\mu_{rsk} = \mu_{ksr}$. Коэффициенты активности иона p могут быть вычислены по формуле $\ln \gamma_p = (1/RT) \cdot (\partial G / \partial n_p)$, и коэффициент активности нейтрального электролита, содержащего ионы p и q ,

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_{\pm})_{pq} = & \frac{|z_p z_q|}{2} f' + \frac{2\nu_p}{\nu} \sum_{s=1}^N \lambda_{ps} m_s + \frac{2\nu_q}{\nu} \sum_{s=1}^N \lambda_{qs} m_s + \\ & + \frac{|z_p z_q|}{2} \sum_{s=1}^N \sum_{k=1}^N \lambda'_{sk} m_s m_k + \frac{3\nu_p}{\nu} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \mu_{pjk} m_j m_k + \\ & + \frac{3\nu_q}{\nu} \sum_{s=1}^N \sum_{k=1}^N \mu_{qsk} m_s m_k. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь ν_p и ν_q — количества ионов p и q , образующихся при диссоциации молекулы электролита; $\nu = \nu_p + \nu_q$; z_p и z_q — их заряды; m — моляльные концентрации.

Модель Питцера включает в себя, во-первых, выражение для f , полученное путем подстановки функции распределения Дебая—Хюккеля в уравнения статистической механики для расчета осмотического давления. Входящая в (14) производная $f' = -A_\varphi [u/(1+u) + 2\ln(1+u)]/b^0$. Здесь $u = b^0 I^{1/2}$; b^0 — параметр, одинаковый для всех солей и равный 1,2; $A_\varphi = (2\pi N_a d_w / 1000)^{1/2} (e^2 / \epsilon kT)^{3/2}$; N_a — число Авогадро; d_w — плотность воды; e — заряд электрона; k — постоянная Больцмана; ϵ — диэлектрическая проницаемость; T — абсолютная температура; при 25 °C $A_\varphi = 0,380 \text{ кг}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2}$.

Вторым элементом модели является введение функций B_{rs} для пар ионов r и s противоположного заряда и Ξ_{rs} для пар ионов одинакового заряда, которые зависят только от ионной силы и в растворах с равной ионной силой имеют одни и те же значения независимо от того, какие еще ионы, кроме r и s , присутствуют в этих растворах. Вводятся также константы C_{rs} для пар ионов противоположного заряда и Ψ_{rsk} для троек ионов, в которых r и s заряжены одинаково, а k — противоположно им. Величины B_{rs} , C_{rs} , Ξ_{rs} , Ψ_{rsk} частично табулированы, а частично заданы

эмпирическими формулами. Через них выражаются λ_{rs} и μ_{rsk} , входящие в (14), и это позволяет вычислять коэффициенты активности электролитов в растворах. Точность модели Питцера для водно-солевых систем высокая, но вычисления обязательно требуют применения ЭВМ.

Другой подход к вычислению активностей солей в почвенных паровых растворах основывается на том, что формулу полуэмпирической модели записывают непосредственно для среднего ионного коэффициента активности соли. Ряд работ этого направления основан на модификации известного эмпирического правила Харнеда (Понизовский, Пачепский, 1979; Понизовский и др., 1980; Wood, 1975; Eugster et al., 1980). Вводят безразмерные переменные

$$\eta_j = p_j m_j / I, \quad (15)$$

представляющие собой вклад компонента (соли) j в общую ионную силу раствора. В этой формуле $p_j = \frac{1}{2} (\nu_{j+} z_{j+}^2 + \nu_{j-} z_{j-}^2)$ — постоянная

для соли j величина; ν_{j+} и ν_{j-} — количества положительных и отрицательных ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы соли j ; z_{j+} и z_{j-} — заряды этих ионов; m_j — массовая ее концентрация в растворе. Зависимость коэффициента активности γ_j соли j от состава раствора в первом приближении представляется в виде:

$$\lg \gamma_j = \lg \gamma_j^0 + 2(\nu_{j+} \nu_{j-} / \nu) \Phi_j(I, \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N), \quad (16)$$

где N — общее число солей в растворе; γ_j^0 — коэффициент активности рассматриваемой соли j в бинарном растворе соль-вода; Φ_j — поправка на влияние других солей; $\Phi_j = 1$ при $\eta_j = 1$. Раскладывая Φ_j в ряд по степеням η_j , имеем:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_j = \lg \gamma_j^0 + 2(\nu_{j+} \nu_{j-} / \nu) & \left[\sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial \eta_k} \right) \eta_k + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \left(\frac{\partial^2 \Phi_j}{\partial \eta_k \partial \eta_l} \right) \eta_k \eta_l + \dots \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

В работах (Понизовский, Пачепский, 1979; Wood, 1975) рассмотрен набор солей, преобладающих в почвенных растворах аридных областей: CaSO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , NaCl , MgCl_2 , NaCl . Для них $j = 1, 2 \dots 6$ соответственно. Показано, что если взять выражение для γ^0 , по Дебаю и Хюккелю с поправкой Скэтчарда

$$\lg \gamma_j^0 = - \frac{|z_{j+} z_{j-}| A \sqrt{I}}{1 + r_j^0 B \sqrt{I}} + 2 \frac{\nu_{j+} \nu_{j-}}{\nu} b_j^0 I, \quad (18)$$

то для легкорастворимых солей из рассматриваемого набора ($j = 2, 3, 4, 5, 6$) по экспериментальным данным с хорошей точностью следует

$$\frac{\partial \Phi_j}{\partial \eta_k} = \alpha_{jk}^0 I, \quad \frac{\partial^2 \Phi_j}{\partial \eta_k \partial \eta_j} = 0, \quad (19)$$

Т а б л и ц а 5

Значения коэффициентов уравнения модели (18), (19), (20) для расчета активности солей в системе Ca, Mg, Na || Cl, SO₄—H₂O при 25 °C

j	Соль	r_j^0	b_j^0	α_{jk}^0				
				k = 2	k = 3	k = 4	k = 5	k = 6
1	CaSO ₄	3,04	0,0	0,008	-0,012	0,090	0,066	0,056
2	MgSO ₄	2,86	0,029	0,0	0,007	0,097	0,082	0,0
3	Na ₂ SO ₄	2,91	0,007	0,020	0,0	0,044	0,042	0,0
4	NaCl	3,54	0,051	-0,026	-0,044	0,0	0,008	0,004
5	MgCl ₂	3,33	0,123	-0,069	-0,87	0,016	0,0	-0,023
6	CaCl ₂	4,41	0,083	0,0	0,0	0,028	0,013	0,0

j	Соль	κ_j^0	Λ_{jk}^0				
			k = 2	k = 3	k = 4	k = 5	k = 6
1	CaSO ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	MgSO ₄	-0,035	0,226	0,0	0,402	0,0	0,0
3	Na ₂ SO ₄	0,010	0,0	0,0	0,226	0,0	0,0
4	NaCl	0,005	0,402	0,226	0,272	0,408	-0,610
5	MgCl ₂	-0,001	0,0	0,0	0,408	0,256	0,0
6	CaCl ₂	0,001	0,0	0,0	-0,610	0,0	0,078

П р и м е ч а н и е. Значения коэффициентов взяты из работ (Понизовский, Пачепский, 1979; Wood, 1975).

а для труднорастворимого сульфата кальция ($j = 1$)

$$\frac{\partial \Phi_j}{\partial \eta_k} = \kappa_k^0 + \alpha_{1k}^0 I, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_k \partial \eta_j} = \Lambda_{k1}^0. \quad (20)$$

Величины r_j^0 , b_j^0 , α_{jk}^0 , κ_k^0 , Λ_{k1}^0 — постоянные, их значения приведены в табл. 5.

Описанная модель была усложнена для расчета активности карбоната кальция (Понизовский и др., 1979, 1980). Преимуществом ее, как показано в цитированных работах, является возможность использования для концентрированных растворов — с ионной силой до 5–7 моль/л. Недостаток — вычисление активностей солей, а не активностей индивидуальных ионов — величин, которые применяются, например, при изучении ионообменных равновесий.

Применение моделей для почвенных физико-химических систем. Если установить, каким значениям ионной силы почвенных растворов соответствует та или иная степень засоления почв, то можно судить о том, при какой степени засоления пригоден тот или иной метод расчета активностей.

Исходя из того, что степень засоления почв обычно характеризуют суммой токсичных солей в водной вытяжке ($\Sigma_{\text{токс.}}\%$), рассмотрим

опубликованные (Комарова, 1956; Грабовская, 1961; Панин, 1968; Зимовец, 1974; Молодцов, 1975), а также предоставленные нам В.С. Муратовой сопряженные данные о составах почвенных растворов и водных вытяжек почв семиаридных и аридных областей разной степени засоления (всего 540 групп данных). Результаты вычислений ионной силы и $\Sigma_{\text{токс}}$ представлены на рис. 5. Наблюдаемую связь нельзя характеризовать как тесную, что, в частности, связано с различиями в значениях влажности, при которой получали почвенные растворы. Тем не менее эти данные можно использовать для оценки максимальной степени засоления, при которой еще пригоден тот или иной метод расчета активности. Например, по мнению Робинсона и Стокса (1963), вычисления активностей с помощью предельного закона Дебая—Хюккеля допустимы при $I < 0,01$ моль/л. Из рис. 5, а следует, что такие значения могут встретиться только в ультрапресных почвах, в которых $\Sigma_{\text{токс}}$ ниже 0,01% (что не характерно для почв аридных и семиаридных областей).

Связь между ионной силой и минерализацией почвенных растворов (R) значительно теснее, чем между I и $\Sigma_{\text{токс}}$. Это отчетливо видно на рис. 5, б. Сопоставляя рис. 5, а и 5, б, можно приближенно оценить диапазоны изменения концентраций почвенных растворов при разной степени засоления. Так, при $\Sigma_{\text{токс}} = 1\%$ величина I изменяется по рис. 5, а от 0,8 до 1,2 моль/кг H_2O , что по рис. 5, б отвечает изменению R в пределах от 30 до 60 г/л.

Таким образом, применяя те или иные модификации уравнения Дебая—Хюккеля, можно получать хорошее соответствие расчетных и опытных значений активности ионов и средних ионных коэффициентов активности солей лишь для разбавленных растворов. Обращаясь к рис. 3. можно сделать вывод о том, что даже в почвенных растворах незасоленных почв погрешность вычисления $\gamma_{\pm}$ по (6) может достигать 20%, а в засоленных почвах применимость (6) еще более проблематична. Но и в незасоленных почвах взаимодействие, например, иона гидроксила с ионами трехвалентных металлов не позволяет применять (6). Присутствие органических ионов в заметных количествах влечет за собой большие погрешности применения (6). Для микроэлементов и тяжелых металлов (6) практически неприменимо.

После того как был построен вариант МИП, обеспечивающий достаточно точный расчет активностей ионов в модельных водно-солевых системах, сходных с почвенными растворами аридных и семиаридных областей по составу и диапазонам концентраций, можно было переходить к оценке применимости этой модели на материалах исследований почв. Рассмотрим примеры использования МИП на материале опытов, для которых можно было считать, что исследуемое равновесие практически достигнуто.

В работе (Пачепский, Понизовский, 1980) дан пример расчетного воспроизведения моделью измененных ИСЭ активностей Na^+ . Можно видеть, что качество воспроизведения оказывается удовлетворительным (несмотря на то что данные анализов указывают на некоторое несовпадение в почвенных растворах суммарного количества (в мэкв/л) неорганических катионов и анионов). Расхождение между результатами расчетов и измерений не превышает 12% с вероятностью 0,95.

Поскольку изложенный выше метод расчета активности дает невысокую

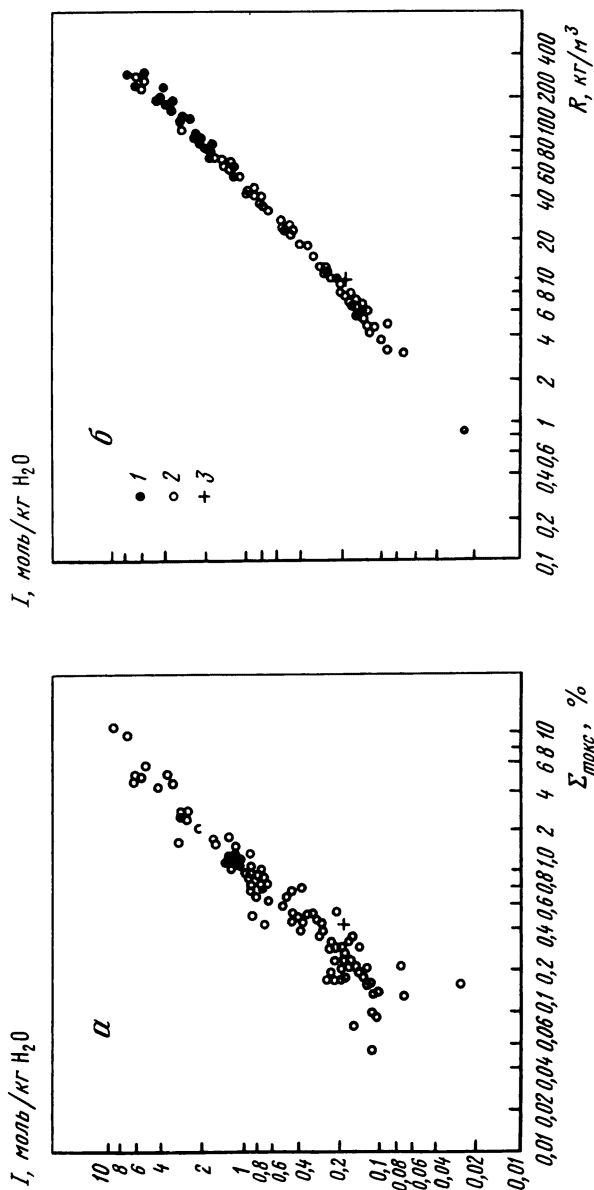


Рис. 5. Связь между ионной силой (I) почвенных растворов и показателями засоления почвы — суммой токсичных солей в водной вытяжке (α) и минерализацией почвенных растворов (β)

Типы засоления: 1 — сульфатно-хлоридное и хлоридное; 2 — сульфатно-хлоридное и сульфатное; 3 — сульфатно-сульфатное

погрешность, можно ставить и обратную задачу: определение концентрации Na^+ по измеренной его активности и известным аналитическим концентрациям других ионов в растворе. Практически эта задача решалась нами так: подбирали такую концентрацию Na^+ , чтобы рассчитанная по МИП активность совпадала с измеренной. Подбор выполняли автоматически, на ЭВМ, превратив программу "COMPOSOL" в подпрограмму для стандартной программы поиска корней. Если исходить из того, что суммы содержаний в растворе неорганических катионов и анионов (в мэкв/л) различаются незначительно, то таким подбором можно определить не только концентрацию Na^+ , но и одновременно любого другого иона (по разности). Пример решения этой задачи, приведенный Я.А. Пачепским и А.А. Понизовским (1980), показывает, что погрешность определения концентрации по активности несколько выше, чем погрешность расчета активности по концентрации, но в основном не превышает 10–15%.

Проверка правильности вычисления активностей HCO_3^- и CO_3^{2-} может быть выполнена по данным о составе почвенных растворов, находящихся в равновесии с почвенными карбонатами. Наиболее удобно здесь оценивать точность выполнения равенства

$$K_3 = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}^2 / p_{\text{CO}_2}, \quad (21)$$

поскольку в характерных для почвенных растворов диапазонах рН концентрация HCO_3^- поддается более точному определению по сравнению с CO_3^{2-} . Равенство (21) вытекает из термодинамических уравнений для произведения растворимости кальцита, диссоциации угольной кислоты и выражения закона Генри для растворения CO_2 почвенного воздуха:

$$K_0 = a_{\text{H}_2\text{CO}_3} / p_{\text{CO}_2}; \quad K_1 a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{H}^+}; \quad (22)$$

$$K_2 a_{\text{HCO}_3^-} = a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}; \quad K_{\text{K}} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Величина $K_3 = K_0 K_1 K_{\text{K}} / K_2$, и при $pK_1 = 6,35$, $pK_2 = 10,32$, $pK_{\text{K}} = 8,31$ и $pK_0 = 1,47$ имеем $pK_3 = 5,81$ (p_{CO_2} , атм).

Для проверки точности выполнения (21) использовали данные работы (Понизовский и др., 1983), в которой поддерживалось постоянным давление CO_2 , почвы взаимодействовали с раствором при непрерывном перемешивании, контролировалась концентрация Ca^{2+} в жидкой фазе, стабилизация ее значений указывала на наступление равновесия. Исследовали образцы: а) чернозема обыкновенного (гор.В₁, глубина 100–120 см, Донецкая обл., карбонаты в форме белоглазки), б) серозема засоленного (глубина 30–40 см, плато Устюрт, присутствует карбонатный песок), в) серозема незасоленного (глубина 51–61 см, плато Устюрт, в образце были видны обломки известняка и кристаллы гипса).

По данным рентгенофазового и химического анализа установлено, что белоглазка образца чернозема представляет собой низкомagneзиальный кальцит ($\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3 = 82,1$) и содержит 17% нерастворимых в HCl примесей: образцы сероземов содержат кальций, гипс и нерастворимые в HCl примеси. Результаты опыта и расчетов по МИП приводятся в табл. 6. Можно видеть, что рассчитанные по (21) равновесные значения величины $\lg(a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}^2 / p_{\text{CO}_2})$ для опытов, проведенных с черноземом обыкновенным и сероземами, близки к значению $-5,81$, установленному по данным

Таблица 6

Оценка точности выполнения термодинамического уравнения равновесия (21) в растворах, находившихся в контакте с образцами почв, содержащими кальцит

Серия опыта	Чернозем обыкновен- ный	Серозем засоленный		Серозем незасоленный	
	А	А	Б	А	Б
Состав раствора, мэкв/л:					
Cl^-	0,56	28,40	116,1	1,82	105,40
SO_4^{2-}	0,13	4,33	3,77	32,78	50,49
Mg^{2+}	1,21	5,01	5,21	1,22	1,06
Na^+	0,15	29,16	116,00	2,84	106,50
Ca^{2+} через 1 сут	5,27	5,27	6,41	38,51	52,06
HCO_3^- через 1 сут	6,44	6,71	7,80	4,03	3,73
$-\lg \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}}{p_{\text{CO}_2}}$	5,70	5,88	5,85	5,76	5,85

Примечание. В серии опытов А к образцам приливали дистиллированную воду, в серии Б — 0,1 н. NaCl.

Таблица 7

Расчет pH водных вытяжек из образцов чернозема обыкновенного и подстилающей лёссовой толщи

Глубина, см	Концентрации ионов в водной вытяжке, ммоль/л						pH	
	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	измер.	расч.
55–65	1,42	0,44	0,20	0,65	0,24	0,12	8,3	8,4
70–80	1,24	0,42	0,20	0,67	0,24	0,14	8,3	8,4
150–160	1,26	0,40	0,20	0,43	0,29	0,54	8,4	8,4
230–250	1,14	0,35	0,20	0,49	0,26	0,88	8,4	8,3
280–300	0,64	10,9	0,18	8,10	2,00	0,78	8,0	8,0
320–350	0,70	10,69	0,22	14,95	3,45	3,34	7,9	8,0
370–380	0,62	14,95	0,66	10,83	3,87	4,18	7,9	8,0
390–410	0,78	19,16	0,90	14,20	5,51	4,22	7,9	8,1
410–430	0,60	18,05	1,18	11,85	5,20	6,10	7,9	8,0

Примечание. Экспериментальные данные Т.Л. Быстрицкой и В.В. Волковой (1978).

опытов в водно-солевых системах. Степень насыщенности растворов по $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — отношение фактической концентрации $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ к рассчитанной по термодинамическому уравнению (21) — уже через 5 мин после начала опыта составила 0,4, а через час — 0,8.

Точность расчета активности HCO_3^- можно оценить и путем сравнения вычисленных и измеренных величин pH. Согласно двум первым урав-

нениям (22),

$$pH = -\lg p_{CO_2} - \lg(K_0 K_1) + \lg a_{HCO_3^-}. \quad (23)$$

Здесь $\lg(K_0 K_1) = -7,82$. Для почвенных растворов получить сопряженные данные о равновесных значениях p_{CO_2} в почве, $m_{HCO_3^-}$ и pH методически довольно сложно. Можно оценить применимость соотношения (23) по данным водных вытяжек, когда давление CO_2 близко к величине, известной для атмосферы (0,0003 атм). Пример такой оценки дан в табл. 7. Можно видеть, что соответствие вполне удовлетворительное — уравнение (23), являющееся следствием термодинамических уравнений, выполняется с хорошей точностью. Вычисление $a_{HCO_3^-}$ и расчет pH вполне возможны.

В целом проверка описанного варианта МИП показала, что для случаев, когда в почвенных растворах присутствуют в основном неорганические ионы, равновесные соотношения между активностями (или концентрациями) хорошо воспроизводятся в расчетах. В состав почвенных растворов всегда входят органические компоненты: анионы фульвокислот, а также неспецифические ионные компоненты — анионы янтарной, яблочной и других кислот. Будучи сильными комплексообразующими агентами (Карпухин, 1989), такие анионы оказывают влияние на активности катионов (Schnitzer, Hanson, 1970). Рассмотрим на примере особенности применения модели ионных пар для описания этого эффекта.

Был проведен специальный эксперимент, в ходе которого производили сопряженные измерения содержания CO_2 в почвенном воздухе, температуры почвы и анализ почвенных растворов. Измерения проведены для чернозема обыкновенного (Приазовье) на глубине 50–60 см, соответствующей началу вскипания карбонатов. В растворах определяли концентрации Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ и активности Ca^{2+} , Na^+ , NO_3^- и Cl^- .

Результаты химических определений приведены в табл. 8. Как видно из данных таблицы, сумма концентраций неорганических катионов на 30–60% превышает содержание неорганических анионов. Поскольку концентрации SiO_2 невелики — до 30 мг/л (Волкова, 1980), содержание PO_4^{3-} в почвенных растворах порядка 10^{-2} ммоль/л, а раствор электронейтрален, такая существенная разница в заряде может возникать только за счет присутствия в растворах органических компонентов в анионной форме.

Вначале рассчитали активности ионов, предположив, что комплексообразования Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ с органическими анионами не происходит. Для этого использовали вариант МИП, описанный выше, причем разность суммарных концентраций катионов и анионов относили за счет присутствия однозарядного аниона, не образующего комплексов. Вычисленные таким образом значения активности Ca^{2+} оказались примерно в 3, а Na^+ — в 1,5 раза выше, чем измеренные (табл. 9). Причиной этого несоответствия, по видимому, является именно снижение активностей катионов за счет связывания ионов или комплексообразования. Из (11) следует, что для учета образования таких пар необходимо знать следующие параметры: n_{ij} — количество пар, образуемых органическими анионами и неорганическими катионами, $\nu_{A, \chi}$ и $\nu_{K, \chi}$ — количества органических анионов и неорганических катионов, входящих в каждую из пар, заряды анионов $z_{A,j}$, константы устойчивости и коэффициенты Кирквуда K'_χ и κ_χ .

Таблица 8

Состав почвенных растворов чернозема обыкновенного (гор. А) и содержание CO_2 в почвенном воздухе, полученные при сопряженных измерениях

CO_2 , %	Концентрации ионов, ммоль/л					
	HCl_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
0,71	4,95	0,41	3,81	6,35	0,80	0,95
0,71	3,95	0,45	4,34	7,70	0,40	0,83
0,90	3,05	1,09	8,38	14,10	2,30	2,15
0,90	2,80	0,69	6,72	9,85	1,90	1,65
0,80	3,80	0,37	5,10	7,13	1,50	0,75
0,64	3,60	0,23	4,34	5,50	1,25	0,62
0,91	2,50	0,16	3,86	4,75	0,80	0,67
0,98	2,30	0,13	4,88	7,45	0,55	0,67

*Концентрация NO_3^- найдена в предположении о равенстве коэффициентов активности Cl^- и NO_3^- .

Таблица 9

Измеренные значения активности ионов в почвенных растворах и вычисленные с помощью МИП, $\times 10^3$

N растворы	Ca^{2+}			Na^+		
	измеренные	расчетные		измеренные	расчетные	
		а	б		а	б
1	1,01	3,20	1,30	0,73	0,83	0,75
2	1,17	3,86	1,25	0,65	0,72	0,62
3	1,81	6,07	2,07	1,74	1,77	1,71
4	1,54	4,63	1,19	1,07	1,39	1,21
5	1,25	3,55	1,44	0,53	0,65	0,59
6	1,04	—	—	0,45	—	—
7	0,98	—	—	0,46	—	—
8	1,37	3,78	1,16	0,55	0,58	0,49

Примечание. а — без учета комплексообразования с органическими анионами, б — с учетом комплексообразования.

Однако в проведенном эксперименте удалось провести только сравнительно небольшое число анализов, и данных для нахождения большого количества параметров было недостаточно. Поэтому на базе имеющегося варианта МИП построили серию моделей минимальной сложности. Для этого предположили, что: а) в растворе доминирует либо один органический анион X^{2-} , образующий комплексы, либо группа анионов с близкими константами устойчивости комплексов, так что $n_{ij} = 1$, $\nu_{A, X} = \nu_{K, X} = 1$; б) константы устойчивости комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} близки. Первое

Активности однозарядных анионов, $\times 10^3$		pH	Сумма катионов*, мэкв/л	Сумма анионов*, мэкв/л	Разность сумм катионов и анионов, мэкв/л
Cl^-	NO_3^-				
3,67	0,33	7,95	15,25	9,92	5,33
4,27	0,52	7,91	17,03	9,73	7,32
7,85	1,00	7,99	34,95	14,68	20,27
5,98	0,96	7,70	25,15	11,98	13,17
4,84	1,32	7,87	18,01	11,03	6,98
4,32	2,75	8,22	14,12	11,16	2,96
3,85	1,41	8,04	11,77	8,09	3,68
4,79	1,58	8,03	16,67	9,05	7,62

предположение основано на результатах работ (Stevenson, 1966; Schnitzer, Hanson, 1970), а второе — на близости констант устойчивости ионных пар и комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с неорганическими HCO_3^- , SO_4^{2-} и органическими (ЭДТА $^{2+}$, ДТРА $^{2+}$) анионами. По данным для одного раствора нельзя определить отдельно два параметра K'_X и κ_X , но можно найти их комбинацию — эффективную константу устойчивости $K_X^* = K'_X \cdot 10^{\kappa_X}$. При этих допущениях для каждой из пар остаются неизвестными два параметра: заряд органического аниона z_X и величина K_X^* .

В серии моделей заряду органического аниона (z_X) придавали значения -1 , -2 и т.д. и при каждом значении z_X определяли K_X^* . Оказалось, что если принять $|z_X|$ равным 2 и более, то получить соответствия между рассчитанными и измеренными активностями катионов не удастся ни при каких значениях констант устойчивости — расчетные активности ниже. Пример для случая двухвалентных органических анионов показан на рис. 6,а. Удовлетворительные результаты получили только в предположении, что заряд равен -1 . Для каждого раствора, кроме 6 и 7, удалось найти значения эффективных констант устойчивости $K_{\text{CaX}^+}^* = K_{\text{MgX}^+}^*$ и $K_{\text{NaX}^0}^*$, при которых расчетные и измеренные активности Ca^{2+} и Na^+ совпали (рис. 6,б). Значения обеих констант устойчивости возрастали с ростом ионной силы раствора (рис. 7).

Предполагая, что во всех рассматриваемых растворах анион X^- один и тот же, нашли коэффициенты линейной регрессии $\lg K_X^*$ на I_2 : свободный член $\lg K'_X$ и угловой коэффициент κ_X . В исследованном диапазоне ионных сил получили $pK_{\text{CaX}^+} = 4,15$, $\kappa_{\text{CaX}^+} = 50$, $pK_{\text{NaX}^0} = 3,22$, $\kappa_{\text{NaX}^0} = 77$. При использовании этих зависимостей для расчетов активностей и содержаний ионных пар в изученных растворах получены результаты, представленные в табл. 9. Как видно из данных таблицы, гипотеза об образовании комплексов "одновалентные органические анионы — Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ " позволяет рассчитывать активности ионов с удовлетворительной точностью.

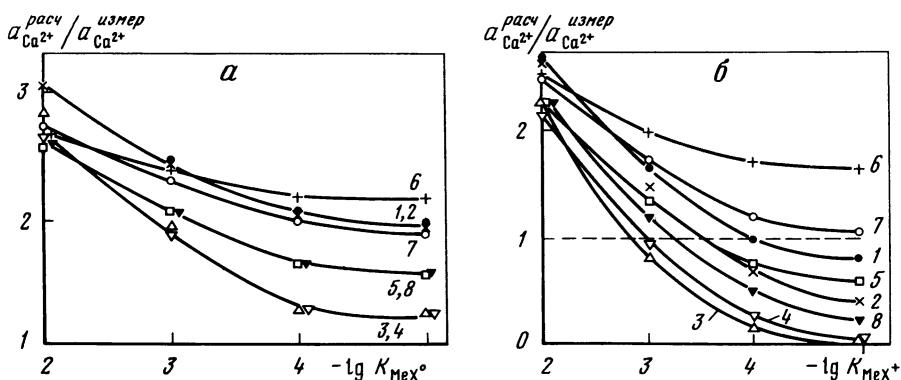


Рис. 6. Соответствие между расчетными и измеренными активностями Ca^{2+} в почвенных растворах чернозема обыкновенного при разных значениях констант устойчивости комплексов Ca^{2+} и органического аниона X^-

а — органический анион двухвалентен; б — органический анион одновалентен; 1, 2 и т.д. — номера растворов

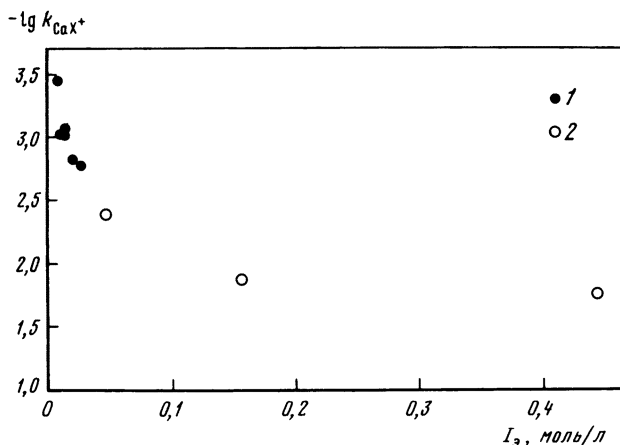


Рис. 7. Зависимость константы устойчивости комплекса Ca^{2+} с органическим анионом от ионной силы (I) в почвенных растворах чернозема обыкновенного (1) и солонца-солончака после гипсования (2)

Следует отметить и другой результат вычислений — 68–80% Ca^{2+} и Mg^{2+} включены в ионные пары и комплексы, причем 91–97% этого количества связаны с органическими анионами.

Заметим, что величина разности содержаний катионов и анионов характеризует, вообще говоря, только возможный нижний предел концентрации органических анионов, так как в системе, кроме органических анионов, могут присутствовать и органические катионы. Это может быть причиной несоответствия расчетных и экспериментальных данных для растворов 6 и 7 (Ponizovsky et al., 1985).

В целом опыт применения МИП показывает, что наиболее существенное влияние на активности ионов в почвенных растворах может оказывать ассоциация сульфатов и большинства катионов, фосфатов и двухзарядных катионов, карбонат-ионов и двухзарядных катионов, ионов гидроксидов и трехвалентных железа, алюминия и марганца при низких pH, ионов гидроксидов и некоторых двухвалентных катионов при высоких pH. Совершенно необходимо учитывать ассоциацию при оценке активностей ионов тяжелых металлов и микроэлементов. Для этих целей нужны полные таблицы констант нестойкости комплексов (Sillen, Martell, 1971; Wollery, 1979).

С использованием МИП был исследован ряд спорных вопросов, связанных с чувствительностью методов определений состава почвенных растворов или невозможностью проведения таких определений. Так, А.П. Ендовицкий и М.Б. Минкин (1980) расчетным путем оценили величины концентраций карбонатных ионов. Э.А. Соколенко и Е.Н. Зеличенко (1986) проанализировали возможность возникновения в почвенных растворах фермерной соды. А.А. Понизовский и В. Валлес (1988) показали незначительное влияние неспецифических органических анионов на активности ионов в почвенных растворах черноземов. Ричбург и Адамс (Richburg, Adams, 1970) по данным для кислых почв установили, что удовлетворительные значения произведения растворимости гипсита могут быть получены, только если допустить существование в растворе алюмополимеров $Al_8(OH)_{15}^{3+}$. Позже метастабильные алюмополимеры действительно были обнаружены в почвенных вытяжках (Bache, Sharp, 1976).

Представленные данные показывают, что математические модели для расчетов активностей ионов и солей позволяют в основном работать в диапазонах, характерных для почв (хотя неясные вопросы, например расчет активностей тяжелых металлов в концентрированных почвенных растворах, остаются). Как правило, необходимо применение ЭВМ. Некоторые приложения моделей для расчетов активностей компонентов почвенных растворов были рассмотрены в этом разделе, другие будут рассмотрены далее. Но из уже приведенных материалов видно, что термодинамические уравнения для почвенных химических систем выполняются "в среднем", т.е. среднее отклонение фактических активностей и концентраций от рассчитанных по термодинамическим моделям оказывается близким к нулю. Само по себе существование таких отклонений неизбежно — они отражают то обстоятельство, что неоднородная (гетерогенная) в физико-химическом отношении среда характеризуется инструментально усредненными содержаниями компонентов в эффективно выделенных фазах, а затем найденные величины вводятся в термодинамические соотношения, обоснованные для более простых — недисперсных систем. Однако важно отметить, что среди отклонений преобладают небольшие значения — в пределах до 10%. Это позволяет заключить, что с такой точностью представленные термодинамические модели могут быть использованы для количественного описания массообмена фаз почв.

2.2. Осмотическое давление и активность воды в почвенных растворах

Изменение состава и количества растворенных веществ обуславливает изменение химического потенциала воды. Разность химических потенциалов воды, содержащей и не содержащей растворенное вещество, способна вызвать ее движение, которое можно остановить, приложив дополнительное гидростатическое давление к части воды, содержащей растворенное вещество. Такое дополнительное давление называется осмотическим давлением раствора (Нерпин, Чудновский, 1975).

Впервые мысль о необходимости изучения осмотического давления почвенных растворов высказал Н.М. Тулайков (1913). Последующие исследования показали, что роль осмотических эффектов в изменениях почвенных химических систем весьма значительна. В частности, осмотические потоки влаги в почвах (движение против градиента концентрации раствора) весьма существенны в тонких слоях и пленках. Явления набухания и диспергирования в значительной степени обусловлены проявлением осмоса. Высокое осмотическое давление в почвенных растворах препятствует проникновению воды в корни и снижает доступность влаги растениям (Лархер, 1978; Судницын, 1979).

Модели для расчета осмотического давления. Величина осмотического давления зависит от состава раствора и температуры; наиболее просто выражается связь его с активностью воды в растворе (Эткинс, 1980):

$-RT \ln a_w = \int_p^{p+\pi} v_w dp$. Здесь p — гидростатическое давление; π — осмотическое давление; v_w — мольный объем воды. В силу слабой сжимаемости воды интеграл справа можно заменить разностью. Значение $v_w = M_w/d$, $\text{м}^3/\text{моль}$, где d — плотность раствора, $\text{кг}/\text{м}^3$; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ — молекулярная масса воды, равная $0,018 \text{ кг}/\text{моль}$. Тогда

$$\pi = -\frac{RTd}{0,018} \ln a_w. \quad (24)$$

Известны разнообразные подходы к вычислению осмотического давления в водных растворах электролитов. Существуют эмпирические модели, например интерполяционные (Теоретические основы..., 1982). Если построена модель для вычисления избытка энергии Гиббса раствора, то можно рассчитать осмотический коэффициент $\varphi = 1 + (\partial G/\partial n_w)/(RT \sum m_i)$, где обозначения те же, что и в (13). Для описанной выше модели Питцера, например,

$$\begin{aligned} \varphi = 1 + (1/\sum_{i=1}^N m_i) [If' - f + \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N (\lambda_{rs} + I\lambda'_{rs}) m_r m_s + \\ + 2 \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N \sum_{k=1}^N \mu_{rsk} m_r m_s m_k]. \end{aligned}$$

Если имеется полуэмпирическая модель для вычисления средних ионных коэффициентов активности солей, то активность воды можно вычислить,

применяя уравнения Гиббса–Дюгема. По Робинсону и Стоксу (1963),

$$\ln a_w = -M_w \sum_{j=1}^N \nu_j m_j d[\ln(\gamma_j m_j)]. \quad (25)$$

Здесь N — общее число солей в растворе; j — номер соли; ν_j — общее число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы соли j ; γ_j — средний ионный коэффициент ее активности. В частности, если использовать полуэмпирическую модель (16) с учетом (18) и интегрировать уравнения Гиббса–Дюгема (25) по траектории $\eta_j = \text{const}$, где η_j берется по (15), от состояния бесконечного разбавления до рассматриваемого состава раствора, то получим

$$\ln a_w = -0,018 I \sum_{j=1}^N \frac{\nu_j}{p_j} \eta_j \left\{ 1 + \ln 10 \left[\left(\frac{\nu_{j+} \nu_{j-}}{\nu_j} \right) (b_j^0 I + 2 \int_0^I Id\Phi) - |z_{j+} z_{j-}| A \sqrt{I} \sigma(r^0 B \sqrt{I}) \right] \right\}, \quad (26)$$

где $\sigma(x) = [1 + x - 2 \ln(1 + x) - 1/(1 + x)]/x^3$. Выбранная траектория интегрирования соответствует постоянному соотношению концентраций солей в растворе.

Для почвенных растворов аридных и семиардных областей, где доминирует система Ca, Mg, Na || Cl, SO₄–H₂O, используя модель (17), (19), (20), найдем

$$\ln a_w = -0,018 I \sum_{j=1}^N \frac{\nu_j}{p_j} \eta_j \left\{ 1 + \ln 10 \left[\frac{\nu_{j+} \nu_{j-}}{\nu} \cdot I (b_j^0 + \sum_{k=2}^N \alpha_{jk}^0 y_k) - |z_{j+} z_{j-}| A \sqrt{I} \sigma(r_j^0 B \sqrt{I}) \right] \right\}. \quad (27)$$

Здесь $N = 6$, нумерация солей та же, что в (18)–(20). Эта формула в первом приближении была распространена и на системы, содержащие хлориды, сульфаты и бикарбонаты натрия, магния и кальция. В этом случае $N = 9$, индексы $j = 7, 8$ и 9 отнесли соответственно к Ca(HCO₃)₂, Mg(HCO₃)₂ и NaHCO₃ и приняли $r_j^0 B = 1$, $b_j^0 = \alpha_{jk}^0 = 0$ при $j > 6$, $k > 6$. Вычисления по (27) достаточно просты; для массовых расчетов составлена программа для ЭВМ под названием OSM.

Результаты, полученные при проверке модели по литературным экспериментальным данным о водно-солевых системах, приведены в статье Я.А. Пачепского (1986а). Вычисленные величины в основном соответствуют данным измерений разных авторов.

Применение модели к почвенным растворам. Соответствие расчетных и измеренных величин осмотического давления для водно-солевых систем дало основание рассмотреть приложимость модели непосредственно для почв. В работе (Пачепский, 1986а) результаты расчетов осмотического давления почвенных растворов для почв разных типов и степени засоления сопоставлены с данными прямых измерений этой величины. Экспериментальные материалы для этого сравнения взяты из работы (Campbell

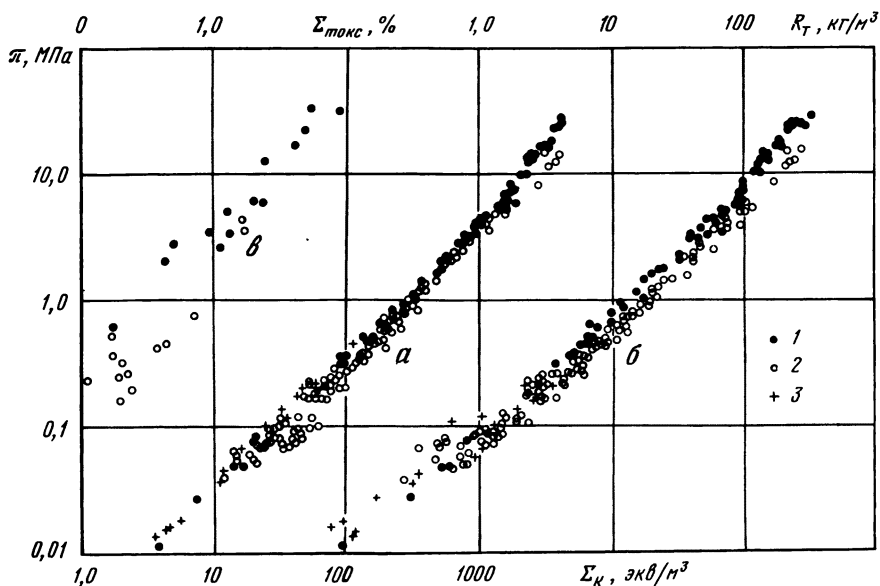


Рис. 8. Связь расчетных величин осмотического давления почвенных растворов (π) с показателями засоления: суммой катионов в растворе Σ_K (а), концентрацией токсичных солей — R_T (б) и суммой токсичных солей в водной вытяжке — $\Sigma_{\text{токс}}$ (в)

Типы химического состава растворов по анионам: 1 — сульфатно-хлоридный ($\text{Cl} > \text{SO}_4$, $\text{HCO}_3 < \text{Cl} + \text{SO}_4$); 2 — хлоридно-сульфатный и сульфатный ($\text{Cl} < \text{SO}_4$, $\text{HCO}_3 < \text{Cl} + \text{SO}_4$); 3 — гидрокарбонатный ($\text{HCO}_3 > \text{Cl} + \text{SO}_4$)

et al., 1948). Среднеквадратичное относительное отклонение вычисленных π от измеренных составило 7%.

Представляло интерес сопоставить значения осмотического давления с более доступными показателями засоления — ионной силой растворов I , суммой катионов Σ_K , полной минерализацией R и концентрацией токсичных солей R_T (за вычетом CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$). Для этого были проведены расчеты величины π для 300 почвенных растворов черноземов обыкновенных и южных, солонцов степных и луговых, каштановых, луговых, лугово-черноземных, лугово-сероземных, древнеоазисных, а также солончаков, засоленных нейтральными и гидролитически щелочными солями (Пачепский, 1986а).

Установлено, что наиболее тесна корреляционная связь осмотического давления с суммой катионов (коэффициент корреляции $\lg \pi$ и $\lg \Sigma_K$ равен $r = 0,995$) и с минерализацией раствора ($r = 0,996$), менее тесна связь с концентрацией токсичных солей ($r = 0,991$) и наименее — с ионной силой ($r = 0,983$). Зависимости π от Σ_K и R_T показаны на рис. 8. Видно, что, хотя коэффициенты корреляции высоки, разброс величин π при одном и том же значении Σ_K (или R_T) довольно велик — π может изменяться примерно вдвое в зависимости от ионного состава. Видны, в частности, различия зависимостей π от R_T для хлоридно-сульфатного и сульфатно-хлоридного типов ионного состава.

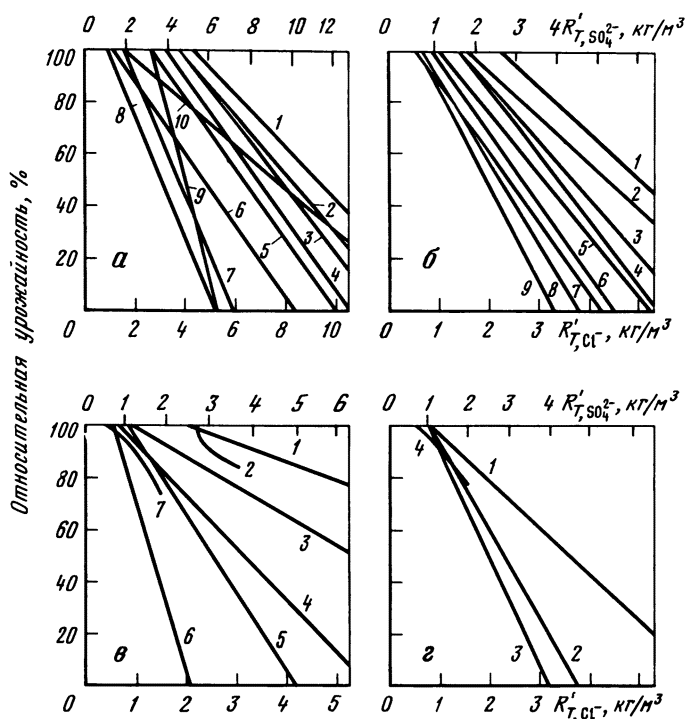


Рис. 9. Относительная урожайность культурных растений в зависимости от концентрации токсичных солей (R'_T) в почвенном растворе при полной влагоемкости

Значения R'_T, SO_4^{2-} — для хлоридно-сульфатного и сульфатного типов растворов ($Cl < SO_4$); R'_T, SO_4^{2-} — для сульфатно-хлоридного ($Cl > SO_4$)

а — полевые культуры: 1 — хлопок (*Gossypium hirsutum*), 2 — сахарная свекла (*Beta vulgaris*), 3 — бермудская трава (*Cyneden dactylon*), 4 — пшеница (*Triticum aestivum*), 5 — сорго (*Sorghum bicolor*), 6 — люцерна (*Medicago sativa*), 7 — рис (*Oryza sativa*), 8 — кукуруза (*Zee mays*), 9 — соя (*Glycine max*), 10 — суданская трава (*Sorghum sudanense*); б — овощные культуры и картофель: 1 — свекла столовая (*Beta vulgaris*), 2 — капуста-брокколи (*Brassica oleracea* Var. *Capitata*), 3 — томаты (*Lycopersicon esculentum*), 4 — огурцы (*Cumcumis sativus*), 5 — картофель (*Solanum tuberosum*), 6 — перец (*Capsicum annum*), 7 — морковь (*Daucus carota*), 8 — лук (*Allium sera*), 9 — фасоль (*Phaseolus vulgaris*); в — тропические и субтропические культуры: 1 — финиковая пальма (*Phoenix dactylifera*), 2 — инжир (*Ficus carica*), маслина (*Olea europaea*), гранат (*Punica granatum*), 3 — сахарный тростник (*Saccharum officinarum*), 4 — батат (*Ipomoea batatus*), 5 — грейпфрут (*Citrus paradisi*), апельсин (*Citrus sinensis*), 6 — лимон (*Citrus limon*), 7 — фейхоа (*Feijoa sellowiana*); г — плодовые деревья и виноград: 1 — виноград (*Vitis* spp.), 2 — миндаль (*Prunus dulcis*), слива (*Prunus domestica*), персик (*Prunus persica*), 3 — абрикос (*Prunus armeniaca*), 4 — яблоня (*Malus sylvestris*), груша (*Pyrus spp.*)

С величиной осмотического давления почвенных растворов тесно коррелирует электропроводность ЕС этих растворов. Так, расчеты по данным работы (Campbell et al., 1948) дали коэффициент корреляции между π и ЕС, равный 0,965, а среднеквадратичная погрешность формулы $ЕС = 23,4\pi$ составила 15%. Здесь π выражено в МПа, а ЕС — в миллисименсах.

Рассмотрена также связь π со степенью засоления почвы, охарактеризованной по данным водной вытяжки (суммой токсичных солей). Из рис. 8

видно, что эта связь не является тесной. Это еще раз подтверждает необходимость оценки токсичности засоления по составам почвенных растворов, как это предложено В.А. Ковдой с соавт. (1960) и Н.Г. Минашиной (1970), а не по данным водной вытяжки.

В обзорной работе (Maas, Hoffman, 1977) приведена сводка литературных данных о связи урожайности основных культур с электропроводностью насыщенных вытяжек, т.е. почвенных растворов, полученных после доведения влажности почв до полной влагоемкости. Исходя из установленных зависимостей электропроводности от осмотического давления и осмотического давления от концентрации токсичных солей, можно было перейти к зависимостям урожайности от концентрации токсичных солей в почвенном растворе при полной влагоемкости R'_T . Эти зависимости для основных сельскохозяйственных культур представлены на рис. 9.

Отметим, что материалы рис. 9 соответствуют известным отечественным данным о солеустойчивости. Например, для хлопка Н.Г. Минашина (1975) в условиях хлоридно-сульфатного засоления указывает критическую концентрацию токсичности солей в почвенном растворе при естественной влажности 7–10 г/л, при больших концентрациях начинается снижение урожая. Согласно графику рис. 9, критическое значение R'_T, SO_4^{2-} для хлопка равно 5 г/л. Для приведения R'_T, SO_4^{2-} к концентрации при полевой влажности (R_T) величину R'_T, SO_4^{2-} , по данным Н.Г. Минашиной, следует умножить на 1,5–2,0. Тогда критические значения R_T , исходя из данных рис. 9, составят 7,5–10 г/л, что совпадает с величинами, указанными в цитированной работе. При 12 г/л урожайность будет около 80% от оптимума. Для пшеницы при хлоридно-сульфатном засолении П.И. Шаврыгин (1963) указывает критическую величину $R_T = 6$ г/л. Исходя из данных рис. 9, где критическая величина R'_T, SO_4^{2-} для пшеницы равна 4 г/л, находим критическую величину $R_T = (1,5 \div 2,0) \cdot R'_T, \text{SO}_4^{2-} = 6 \div 8$ г/л.

Следует подчеркнуть, что, если, кроме засоления, есть другие лимитирующие продуктивность факторы (водообеспеченность, реакция почвенного раствора, специфические ионы и т.д.), то данные рис. 9, конечно, недостаточны. Если же продуктивность лимитируется в основном засолением, то материалы рис. 9 могут быть полезны: а) при оценке возможных потерь урожая при расчете промывок и орошения на определенный уровень обеспеченности по засолению; б) при выборе культур, исходя из реальных условий засоления и возможностей управления ими; в) при использовании данных моделирования миграции влаги и ионов в почвенных растворах для прогноза урожайности; г) при оценке ожидаемого урожая, исходя из фактического состава почвенных растворов.

2.3. Растворимость малорастворимых солей и минералов в почвах

С исследованием равновесий растворения–осаждения связаны две задачи математического моделирования: а) оценка насыщенности почвенных растворов и б) расчет равновесного распределения заданных количеств химических элементов между раствором и твердыми солевыми (минеральными) фазами.

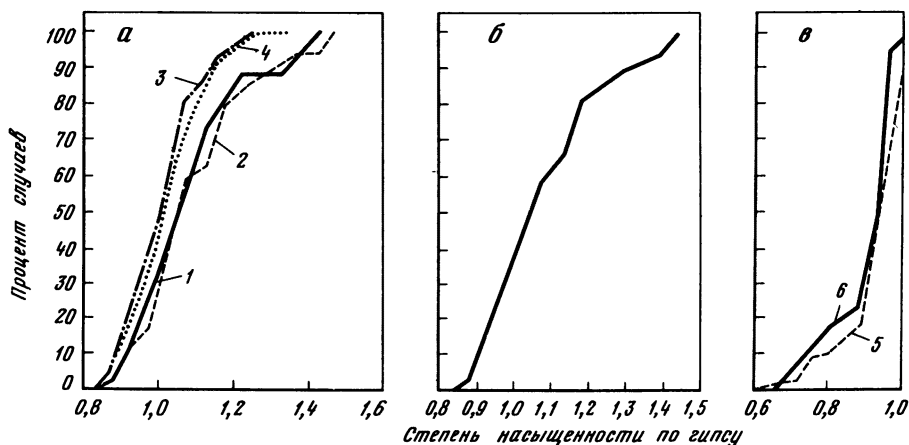


Рис. 10. Функции распределения степени насыщенности по гипсу почвенных растворов (а, б) и водных вытяжек (в)

1, 2 — солончаки долин Таджикистана (35 групп данных); 3–6 — солончаки Голодной степи (78 групп данных). 1 и 3 — расчет по МИП; 2 и 4 — расчет по модели, основанной на модификации правила Харнеда; 5 — водные вытяжки до отжигания почвенных растворов; 6 — то же, после отжигания. Диапазоны изменения ионной силы почвенных растворов: а — до 1,2 моль/л; б — до 2,5 моль/л

Для малорастворимых солей (например, гипса, кальцита) существуют два подхода к оценке насыщенности почвенных растворов: определение степени насыщенности и расчет произведения активностей. Оба подхода основаны на использовании выражений для термодинамических констант растворимости или их следствий, например (7) для гипса и (21) для кальцита. Значения термодинамических констант должны быть получены по данным для водно-солевых систем с применением той же модели для расчета активностей, которую предполагается взять для оценки насыщенности, т.е. для вычисления произведений активностей, входящих в правые части выражений для термодинамических констант.

Расчеты степени насыщенности. Под величиной степени насыщенности (ξ) понимается отношение фактической концентрации рассматриваемой соли к ее равновесной концентрации в насыщенном по этой соли растворе при тех же концентрациях прочих солей. Равновесная концентрация соли в насыщенном растворе находится подбором так, чтобы соответствующее этой соли произведение активностей, входящее в правую часть выражения для термодинамической константы растворимости, было равно значению этой константы для водно-солевых систем. В связи с необходимостью вычисления активностей ионов или солей в многокомпонентных системах, входящих в выражения для термодинамических констант растворимости, подбор обычно выполняется на ЭВМ и может быть легко автоматизирован.

Приведем для примера некоторые данные, касающиеся степени насыщенности по гипсу, далее обозначенной ξ_{CaSO_4} . Значения ξ_{CaSO_4} , найденные с применением МИП и по модели данного раздела, для растворов с ионной силой до 1–1,2 моль/кг H_2O оказываются близкими (рис. 10, а).

Степень насыщенности по гипсу почвенных растворов солончаков и за-

Т а б л и ц а 10

Степень насыщенности по гипсу почвенных растворов из верхних горизонтов солончаков (по данным О.А. Грабовской, 1961)

Показатель состава раствора	№ разреза, тип засоления		
	146, сульфатно-хлоридный, 0—5 см	М2, сульфатно-хлоридный, 5—10 см	М1, хлоридный, 5—10 см
Концентрация, мэкв/л:			
HCO_3^-	7,05	7,75	4,69
Cl^-	3236,12	3251,46	2134,32
SO_4^{2-}	407,04	1105,56	390,21
Ca^{2+}	163,94	71,38	135,63
Mg^{2+}	872,89	657,34	495,47
Na^+	3113,38	3635,05	1898,12
Минерализация, г/л	244	262	147
Ионная, сила, моль/кг	5,48	5,68	3,17
H_2O			
ξCaSO_4	3,51	3,41	2,60

Т а б л и ц а 11

Степень насыщенности по гипсу почвенных растворов профиля солонца лугового степного (составы растворов по данным Н.А. Комаровой, 1956)

Способ вытеснения	Состав почвенного раствора, мэкв/л						ξCaSO_4
	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	
Спирт	8,0	134,7	14,2	38,0	50,5	68,4	0,61
Пресс	8,0	129,4	17,7	34,0	47,8	69,3	0,51
Спирт	6,2	322,0	63,4	58,6	195,6	137,4	0,85
Пресс	6,4	335,2	56,3	55,4	150,0	182,5	0,75
Спирт	6,6	476,0	90,8	89,2	256,7	227,5	1,08
Пресс	6,4	470,0	84,7	96,0	264,1	197,4	1,08
Спирт	6,4	484,8	94,4	71,0	249,3	265,0	0,97
Пресс	6,6	484,8	94,9	68,3	236,8	281,0	0,96

солонных почв рассчитывалась нами для 242 растворов. Образцы почвы взяты в долинах Южного Таджикистана (Грабовская, 1961), в Голодной степи (Ковда, 1947; Шаврыгин, 1947б; Молодцов, 1975), Ширванской степи (Панин, 1968), в Заволжье (Комарова, 1956). При значениях ионной силы почвенных растворов до 2,2—2,5 моль/кг H_2O (минерализация до 90—130 г/л) для вычислений пришлось использовать уже не МИП, а модель, основанную на использовании средних ионных активностей солей. Оказалось, что в рассмотренных примерах величина ξCaSO_4 в большинстве случаев близка к единице. Об этом можно судить по данным рис. 10,б.

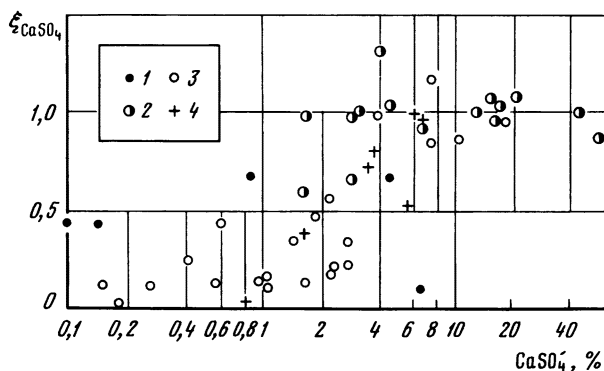


Рис. 11. Степень насыщенности по гипсу (ξ_{CaSO_4}) водных вытяжек при различном содержании CaSO_4 гипса в почве

1–3 – солончаки: 1 – хлоридные, 2 – сульфатно-хлоридные, 3 – хлоридно-сульфатные и сульфатные; 4 – подпочва чернозема обыкновенного

Для верхних горизонтов солончаков (верхние 5–10 см) характерно сильное пересыщение по гипсу (табл. 10). Только комплексное физико-химическое и минералогическое исследование может выяснить, связано ли это пересыщение с особенностями твердой солевой фазы или с присутствием в жидкой фазе каких-то компонентов, резко понижающих активность кальция.

Способ вытеснения почвенного раствора влияет на степень насыщенности лишь в недонасыщенных по гипсу растворах (табл. 11).

П.С. Панин (1968) приводит чрезвычайно высокое значение растворимости гипса в промываемых солончаках – 21,8 г/л, т.е. 0,127 моль/л. Эта величина была получена по данным балансовых расчетов и определялась как количество гипса, перешедшее в литр раствора из твердой фазы. Но полученная таким способом величина не является растворимостью в том смысле, который вкладывают в это понятие в химии. Сам. П.С. Панин полагает, что "растворимость гипса в фильтрующей через почву промывной воде, сопровождающуюся постоянным удалением кальция из раствора, правильнее было бы назвать каким-то другим термином, например суммарной последовательной растворимостью" (1986. С. 144). Согласно нашим расчетам, для рассмотренного в работе П.С. Панина образца 78 (монолита почвы хлоридно-сульфатного типа засоления) фильтраты не характеризуются значительным пересыщением по гипсу ($\xi_{\text{CaSO}_4} = 0,88$ на I и II этапах солеотдачи, $\xi_{\text{CaSO}_4} = 0,93$ на III этапе и 0,78 – на IV); концентрация в них сульфата кальция близка к равновесной, т.е. к растворимости, предсказываемой термодинамическим уравнением (7).

Степень насыщенности по гипсу водных вытяжек из гипсоносных почв несколько ниже, чем у почвенных растворов, но все же довольно высока. Так, для образцов засоленных почв сероземов водные вытяжки в среднем недосыщены по гипсу на 5–10% (см. рис. 10, в, 150 групп данных). Высокое содержание сульфата кальция во всех этих растворах связано с боль-

шими запасами гипса в почвах (не менее 5–8%). В общем случае степень насыщенности по гипсу водных вытяжек из засоленных почв, очевидно, зависит от общего количества гипса в почве, размеров и формы кристаллов гипса, состава легкорастворимых солей, длительности фильтрации раствора при приготовлении вытяжки. Влияние первого фактора можно проследить на следующем простом примере. Для того чтобы водная вытяжка (1:5) из почвы была насыщена по гипсу, т.е. концентрация CaSO_4 в ней составляла 0,015 моль/л, из 100 г почвы должно раствориться 0,015 моль/л · 0,5 л = 0,0075 моль, или 1 г CaSO_4 (1,3 г $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Следовательно, CaSO_4 должен составлять не менее 1 мас.%. Если гипса будет меньше, вытяжка не может быть насыщена по отношению к этой соли. В действительности, как показали расчеты, выполненные на основе материалов О.А. Грабовской (1961) и данных работы (Быстрицкая, Волкова, 1978), водные вытяжки как из образцов различных солончаков, так и из подпочвы черноземов обыкновенных приближаются к насыщенности по гипсу при содержании гипса около 3% (рис. 11). Для солончаков связь между ξ_{CaSO_4} и содержанием CaSO_4 характеризуется следующими статистическими показателями:

CaSO_4 , %	0–1	1–3	3–10	10
Среднее значение ξ_{CaSO_4}	0,27	0,43	0,98	0,97
Стандарт	0,20	0,30	0,19	0,08
Количество образцов	11	14	8	9

В целом присутствие хлоридов несколько повышает степень насыщенности вытяжек по гипсу. Но насыщение раствора, содержащего хлориды натрия и магния, требует растворения значительно большего количества гипса, чем нужно для системы гипс–вода. Таким образом, по-видимому, и при 3% гипса в почве количества минерала, доступного для извлечения водной вытяжкой, может оказаться недостаточно для того, чтобы образующийся раствор был насыщенным.

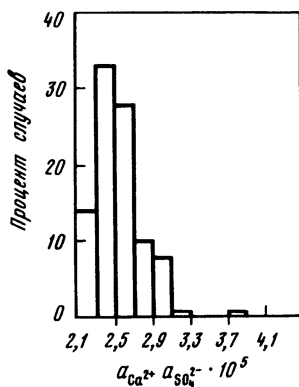
Вычисление произведений активностей представляет собой еще один способ оценки насыщенности почвенных растворов по малорастворимым солям и почвенным минералам. Для малорастворимых солей, в частности, этот способ состоит в вычислении произведений активностей, входящих в выражения для термодинамических констант растворимости или в их следствия, и сравнении получаемых значений с величинами термодинамических констант. Если получаемые произведения активностей оказываются достоверно меньшими, чем для водно-солевых систем, то раствор недонасыщен, если большими — пересыщен, при отсутствии достоверных различий — имеет место насыщение.

В качестве примера рассмотрим величины произведений активностей ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} для почвенных растворов восьми разрезов сероземно-луговых гипсоносных почв и лугово-минеральных солончаков, приуроченных к сазово-солончаковому комплексу предгорной равнины в южной части Голодной степи (Муратова, Маргулис, 1971). Из 100 образцов были отобраны 78, у которых ионная сила почвенного раствора не превышала 1,2 моль/кг H_2O . Гистограмма значений произведений активностей Ca^{2+} и SO_4^{2-} показана на рис. 12. В рассматриваемых растворах произведение активностей ионов кальция и сульфата достаточно хорошо

соответствует термодинамическому соотношению (7). На уровне доверительной вероятности 0,9 уравнение (7) выполняется с точностью $\pm 15\%$. Аналогичные результаты получены по данным О.А. Грабовской (1961) о составах почвенных растворов хлоридных, сульфатно-хлоридных, хлоридно-сульфатных и сульфатных солончаков Южного Таджикистана (35 групп данных).

Приняв уравнение (7) за основу, можно рассчитать равновесную концентрацию сульфата кальция в насыщенном по этой соли растворе и получить в итоге концентрации Ca^{2+} и SO_4^{2-} в почвенных растворах гипсоносных почв по данным о значениях концентраций Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- . Способ вычисления равновесной концентрации в насыщенном растворе обсуждался

Рис. 12. Гистограмма распределения расчетного произведения активностей сульфата кальция в почвенных растворах гипсоносных почв сазово-солончакового комплекса



выше в связи с определением степени насыщенности. Результаты такого расчета для одного из разрезов сазово-солончакового комплекса отражены в табл. 12. Как видно из данных таблицы, соотношения МИП и предположение о выполнении термодинамического уровня (7) обеспечивают хорошее соответствие между вычисленными величинами и истинными значениями $c_{\text{Ca}^{2+}}$ и $c_{\text{SO}_4^{2-}}$.

При оценке насыщенности важно, чтобы ошибка нахождения активностей компонентов, участвующих в произведении активностей, была бы невелика. Периодически возникающие дискуссии о степени насыщенности почвенных растворов по кальциту, вероятно, отчасти связаны с неверной оценкой активности кальция. В качестве примера можно привести данные о составе почвенных растворов чернозема обыкновенного, рассмотренные в п.2.1 (табл. 8 и 9). Значения произведения активностей $a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{CO}_3} / a_{\text{H}^+}^2$, являющегося следствием (22), полученные при вычислении $a_{\text{Ca}^{2+}}$ без учета ассоциации Ca^{2+} с органическими анионами, были в 2–3,5 раза больше значения $4,4 \cdot 10^{-9}$, полученного для водно-солевых систем. Но когда для расчетов использовали непосредственно измеренные величины активности кальция или значения $a_{\text{Ca}^{2+}}$, вычисленные с учетом ассоциации Ca^{2+} с органическими анионами, то произведение активностей составило $4,4 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{\pm 0,26}$; с учетом того, что температура почвы во время отбора проб была около 20°C , сходимостъ следует признать удовлетворительной.

Т а б л и ц а 12

Результаты расчета концентраций ионов кальция и сульфата в почвенных растворах с помощью выражения для термодинамического произведения растворимости гипса и модели ионных пар (разрез 605, Голодная степь)

Глубина слоя, см	Фактические концентрации в почвенном растворе, мэкв/л					Ионная сила, моль/л		Расчетные концентрации, мэкв/л	
	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺		Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
10-15	3,2	28,2	73,6	32,0	27,0	46,0	0,17	30,3	75,3
25-30	2,5	29,5	69,5	32,5	30,0	39,0	0,17	31,3	70,7
45-50	1,8	15,6	62,4	30,0	23,7	26,0	0,14	29,6	62,8
70-75	2,0	14,0	91,5	27,5	30,0	50,0	0,18	26,4	92,6
90-95	2,2	18,0	93,3	27,5	20,0	66,0	0,18	26,3	94,5
100-105	2,6	22,0	121,7	25,0	21,2	100,0	0,23	25,5	121,2
135-140	3,2	577,0	396,8	35,0	170,0	772,0	1,28	35,3	396,5
160-165	2,6	556,0	397,4	35,0	145,0	776,0	1,24	34,7	397,7
175-180	3,2	459,0	398,8	32,5	132,5	696,0	1,14	33,3	398,0
182-187	2,6	193,0	214,9	30,5	50,0	330,0	0,56	29,7	215,7

П р и м е ч а н и е. Экспериментальные данные В.С. Муратовой.

Т а б л и ц а 13

Характеристика равновесия растворения —осаждения кальцита в образцах содового солонча-солончака

Колонка	Состав раствора, моль/м ³						pH	$a_{Ca} \cdot a_{CO_3} \cdot 10^7$	p_{CO_2} , атм
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	A*			
1	5,68	0,22	396,0	134,1	79,8	59,8	8,26	1,32	0,0110
2	4,63	0,23	33,6	8,0	0,6	26,7	8,19	1,54	0,0075
3	3,34	0,19	25,8	12,7	0,5	7,5	8,08	0,30	0,0026
4	2,76	0,19	125,4	48,1	0,5	24,3	8,31	0,79	0,0067

П р и м е ч а н и е. $A^* = 2(m_{Ca^{2+}} + m_{Mg^{2+}}) + m_{Na^+} - m_{Cl^-} - 2m_{SO_4^{2-}}$.

Другой пример кажущегося пересыщения почвенных растворов по кальциту дают данные опытов по промывке образцов из гор. В содового солонца-солончака, куда был внесен гипс (Дараб и др., 1988). Данные этого опыта и результаты расчетов произведения растворимости кальцита и PCO_2 (по pH и $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, согласно (14)), приведены в табл. 13. Произведения активностей Ca^{2+} и CO_3^{2-} во всех растворах на 1–2 порядка превосходят значение константы растворимости кальцита $4,9 \cdot 10^{-9}$. В то же время рассчитанные (исходя из усредненных составов и pH растворов в колонках) равновесные содержания CO_2 в газовой фазе оказались близкими к результатам анализа воздуха в отдельно проведенном модельном опыте — 0,95 и 0,87%.

Для оценки возможного влияния органических анионов, связывающих Ca^{2+} в комплексы и тем самым снижающих его активность, на величину произведения активностей Ca^{2+} и CO_3^{2-} были рассмотрены следующие предположения: 1) часть разности A^* между суммой катионов и $m_{\text{Cl}^-} + + 2m_{\text{SO}_4^{2-}}$ отвечает нахождению в растворе неких неидентифицированных компонентов в анионной форме; в первом приближении, как и в п. 2.1, принято, что содержится либо один анион X^- , либо группа анионов с близкими константами устойчивости комплексов (ионных пар) с имеющимися катионами; 2) органический анион однозарядный; 3) анион образует комплексы с Ca^{2+} и Mg^{2+} , причем опять же в первом приближении константы устойчивости комплексов CaX^+ и MgX^+ приняты равными.

Присутствие X^- приводит, во-первых, к тому, что концентрации HCO_3^- и CO_3^{2-} оказываются меньше, чем найденные по разности; во-вторых, к уменьшению $a_{\text{Ca}^{2+}}$ за счет комплексобразования. В результате действия обоих факторов произведение $a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$ уменьшается. Расчет по программе COMPOSOL-5 показал, что для растворов колонок 1–4 действительно можно подобрать такие концентрации X^- и значения CaX^+ , чтобы $a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$ стало равно K_K , а вычисленное значение pH растворов, которое определяется соотношением $a_{\text{HCO}_3^-}$ и $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ по (14), соответствовало измеренному (в пределах точности измерения). При этом концентрация X^- ионов во всех случаях составляла примерно 20% от A^* . С учетом принятых в расчете приближений найденное соответствие свидетельствует в пользу приемлемости рассмотренной гипотезы.

На примере кальцита можно видеть, как математическое моделирование растворимости может указывать на существование ассоциатов катионов и органических анионов в поровых растворах почв, богатых органическим веществом. В последнее время появились сообщения о разработке новых аналитических методик непосредственного химического определения концентраций органических компонентов почвенных растворов, находящихся в анионной форме (Понизовский, Валлес, 1988). Их применение, в свою очередь, позволит усовершенствовать математические модели, сделав их более надежными.

Другой возможный фактор, вносящий неопределенность в проблему растворимости почвенных карбонатов, — это мнимое пересыщение растворов за счет содержания в них микроколлоидных кристаллов CaCO_3 , в результате чего данные аналитического определения концентрации Ca^{2+} оказываются несколько завышенными. Такое явление было ранее описано

Таблица 14

Коэффициенты уравнений линий насыщения для некоторых минералов

Минерал	ν'_{r1}	ν'_{r2}	ν'_{r3}	ν'_{r4}	ν''_{r1}	ν''_{r2}	$\lg K_r$	Источник данных для расчета
Кварц	0	0	0	0	1	0	-4,0	Helgeson, 1969
Аморфные силикаты	0	0	0	0	1	0	-2,7	Stumm, Morgan, 1970
Гибсит	1	0	0	0	0	0	8,0	Helgeson, 1969
Аморфная гидроокись алюминия	1	0	0	0	0	0	9,7	Helgeson, 1969
Каолинит	1	0	0	0	1	0	3,5	Kittrick, 1966
Плохо окристаллизованный каолинит	1	0	0	0	1	0	4,4	"
Са-монтмориллонит	3,16	0,28	0,58	0	7,87	0	-1,2	Kittrick, 1971
Al-монтмориллонит	3,35	0	0,58	0	7,87	0	-1,2	"
Mg-бейделлит	1	0	0,07	0	1,58	0	2,6	Helgeson, 1969
Анальцим	1	0	0	1	2	0	8,1	Thompson, 1973
Натриевый полевой шпат	1	0	0	1	3	0	7,3	"
Пальгорскит	0,96	0	0,91	0	4	0	-1,4	Singer, 1977
Сепиолит	0	0	2	3	0	0	15,9	Christ et al., 1973
Диопсид	0	1	1	0	2	0		
Кальцит	0	1	0	0	0	1	8,4	Понизовский и др., 1986
Арагонит	0	1	0	0	0	1	8,1	"

(Нейман, Беликова, 1968), и оно нуждается в разработке методики для тщательного изучения в почвенных растворах.

Поскольку действие факторов, определяющих активность и концентрацию Ca^{2+} в почвенных растворах, в значительной мере связано с особенностями конкретных почв, применяют эффективные константы растворимости, не совпадающие с термодинамическими, но имеющие свойства параметра математической модели, т.е. сохраняющие свое значение в течение всего времени протекания исследуемого процесса. Такие константы вводили, например, для фосфатов (Harter, Foster, 1976) и карбонатов (Спозито, 1984; Дараб и др., 1988).

Диаграммы активности и диаграммы растворимости. Оценку насыщенности по величине произведения активности можно проиллюстрировать с использованием так называемых диаграмм активностей. Удобно использовать в качестве вспомогательных переменных, с одной стороны, логарифмы отношений активностей вида $\lg(a_{\text{Me}}/a_{\text{H}}^{z_{\text{Me}}})$ и, с другой — логарифмы величин активностей тех кислот, анионы которых присутствуют в твердой солевой фазе. Такими переменными являются: $P_1 = \lg a_{\text{Al}^{3+}} + 3\text{pH}$, $P_2 = \lg a_{\text{Ca}^{2+}} + 2\text{pH}$, $P_3 = \lg a_{\text{Mg}^{2+}} + 2\text{pH}$, $P_4 = \lg a_{\text{Na}^+} + \text{pH}$ и т.д., а также $\Lambda_1 = \lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$, $\Lambda_2 = \lg a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, $\Lambda_3 = \lg a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и т.д. Общая формула выражения, которое нужно вычислить для оценки насыщенности раствора для многих минералов, встречающихся в почвах, имеет вид

$$E_r = \sum_{j=1}^{N_K} \nu'_{rj} P_j + \sum_{j=1}^{N_A} \nu''_{rj} \Lambda_j - \lg K_r. \quad (28)$$

Здесь N_K — количество видов катионов, образующихся при растворении минерала; N_A — количество кислотных остатков, поступающих в раствор; ν'_{rj} и ν''_{rj} — коэффициенты, зависящие только от состава минерала (табл. 14); K_r — термодинамическая константа (не обязательно совпадающая с произведением растворимости!).

Уравнение $E_r = 0$ задает поверхность насыщения. Обычно диаграммы активностей изображают на плоскости двух вспомогательных переменных, и пересечение этой плоскости с поверхностью насыщения представляет собой линию насыщения. Левее и ниже ее располагается область недонасыщенности ($E_r < 0$), правее и выше — область пересыщения ($E_r > 0$).

Примеры диаграммы активностей представлены на рис. 13. При построении для карбоната кальция (рис. 13, а) использовались значения активности угольной кислоты в растворе, которые можно вычислить согласно первому из уравнений (22); $a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,0338 P_{\text{CO}_2}$. Точки, изображающие составы дренажных вод, находятся в области пересыщения, что можно объяснить кинетикой установления равновесия осаждения CaCO_3 . Если это равновесие заведомо достигнуто, точки располагаются в непосредственной близости от линии насыщения. По сульфату кальция те же дренажные воды недонасыщены или насыщены (рис. 13, б). На рис. 13, в представлены линии насыщения чистых алюмосиликатов (Brinkman, 1982). Можно видеть, что чем хуже окристаллизованы эти соединения, тем больше область недонасыщенности и тем шире область существования каолинита. Линии, проходящие в области пересыщения по гиббситу, кварцу, каолиниту, соответствуют метастабильным фазам. Состояния, отвечающие метастабиль-

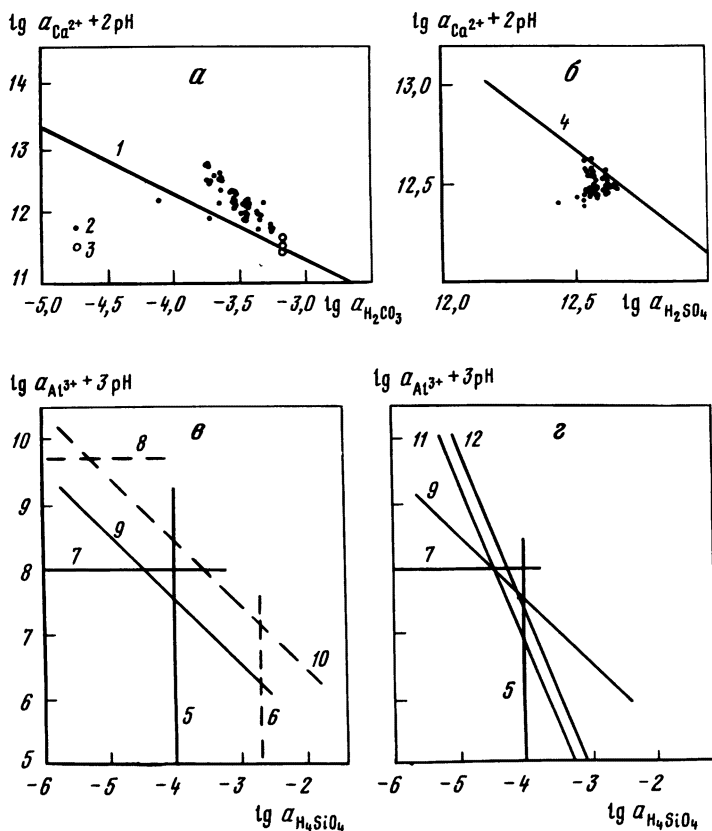


Рис. 13. Диаграммы активностей для оценки степени насыщенности почвенных растворов и других природных вод по солям минеральных кислот

а — насыщенность по карбонату кальция: 1 — линия насыщения, 2 — дренажные воды (Valles, 1988), 3 — растворы; *б* — насыщенность по гипсу: 4 — линия насыщения; *в* и *г* — насыщенность по силикатам: 5–12 — линии насыщения: 5 — кварц, 6 — аморфные силикаты, 7 — гиббсит, 8 — аморфный гидроксид алюминия, 9 — каолинит, 10 — плохо окристаллизованный каолинит, 11 — Са-монтмориллонит при $a_{Ca^{2+}} + 2pH = a_{Mg^{2+}} + 2pH$, равных 10, 12 — то же, равных 8

ным фазам, могут реализовываться при условии, что скорости формирования стабильных фаз существенно меньше скоростей образования, трансформации и растворения метастабильных фаз. Рис. 13, *г* дает пример расположения линий насыщения для монтмориллонита, на которые, согласно табл. 14, влияют активности других ионов в растворе: Ca^{2+} , Mg^{2+} и др. Это иллюстрируется двумя проведенными параллельными линиями — 11 и 12, соответствующими двум разным уровням активности Ca^{2+} и Mg^{2+} по отношению к активности H^+ . С увеличением соотношения активностей Ca^{2+} и H^+ (Mg^{2+} и H^+) область устойчивого существования каолинита сужается и при достаточно высоких pH исчезает совсем.

Наряду с диаграммами активностей используют и диаграммы растворимости, при построении которых линии насыщения изображают в перемен-

ных $\lg m - pH$ (m — концентрация изучаемого элемента или иона). Оба вида диаграмм оказываются весьма полезными для оценки возможных концентраций ионов в почвенных растворах и выявления процессов, лимитирующих эти концентрации (Lindsay, 1979). Так, с использованием диаграмм растворимости в модификации Л.А. Воробьевой исследованы процессы, определяющие содержание фосфат-ионов в почвенных растворах, и объяснено возрастание доступности фосфора растениям при известковании почв, а также потребление растениями фосфора из гидроксилалюмината и фторалюмината. Показано, в частности, что в кислых дренажных водах концентрация фосфора ограничена растворимостью фосфата алюминия, а в нейтральных и слабощелочных — осаждением фосфатов кальция (Воробьева и др., 1982; Новых, 1984). Аналогичное исследование, проведенное недавно для фторид-иона (Elrashidi, Lindsay, 1985), показало, что в сильнокислых почвах концентрация этого аниона может контролироваться осаждением AlF^3 , в слабокислых — флюорита, а в нейтральных и щелочных — фторфлогопита. В этом же направлении выполняются исследования и для катионов. Так, анализ диаграмм растворимости показал, что уровень содержания Fe^{2+} в почвенно-грунтовых водах контролируется преимущественно осаждением $Fe_3(OH)_8$ (Воробьева, Рудакова, 1980). Из рассмотрения диаграмм активности было получено, что концентрация кальция в почвенных растворах некоторых почв определяется растворимостью не кальцита, а анортита (Suarez, Rhoades, 1982).

Надежность результатов, получаемых с помощью диаграмм активности и растворимости, зависит от: 1) знания истинного положения линий насыщения и 2) возможности правильно нанести изображающие точки. Трудности с определением положения линии насыщения характерны для минералов переменного состава. Возникает неопределенность не только в наклоне линии, задаваемом составом минерала, но и в величине константы равновесия, управляющей сдвигом линии по вертикали. Друзи с коллегами, к примеру, указывают 24 вида монтмориллонитов, каждый из которых имеет свою константу устойчивости (Droubi et al., 1976).

Чтобы правильно нанести на диаграмму активностей точки, изображающие равновесные состояния, нужно располагать моделью для вычисления активностей ионов. В связи с этим значительный интерес представляют работы по учету влияния ассоциации Al^{3+} с органическими анионами (Young, Bache, 1985) и образования алюмополимерных комплексов на активность Al^{3+} .

Каждая диаграмма активностей представляет собой сечение плоскостью сложного выпуклого многогранника в пространстве переменных $\Omega = P_i \otimes \Lambda_j$ ($i = \overline{1, N_K}, j = \overline{1, N_A}$). Когда присутствует много разных твердых фаз (а именно такая ситуация характерна для почв), графические модели могут оказываться недостаточными. В этом случае проще использовать программы для ЭВМ, специально составленные для расчета положения точек, изображающих составы растворов, в пространстве Ω и оценки их положения относительно гиперплоскостей насыщения.

Модели равновесных распределений. Многие задачи, связанные с растворимостью малорастворимых солей и минералов в почвах, могут быть решены в следующей постановке. Пусть известны полные массы компонентов, способных находиться как в растворе, так и в составе твердых солевых

и минеральных фаз. Как распределятся эти компоненты между жидкой фазой и осадком, состоящим из смеси твердых фаз? или: какие твердые фазы и в каких количествах будут в осадке? Эта постановка кажется слегка искусственной, но на самом деле именно она и позволяет оценивать направление химических изменений, происходящих в почве. Действительно, когда проанализирован исходный химический состав фаз почвы и известны изменения, вызванные, например, внесением минералов (гипс, кальцит, фосфаты, дробленые горные породы и др.) или изменением состава жидкой фазы (полное или частичное замещение почвенного раствора другим — промывной, поливной или грунтовой водой, осадками и др., упаривание), становятся известными именно полные массы компонентов. И их нужно рассчитать путем распределить между возможными фазами.

Здесь, однако, нужно иметь в виду, что почва — открытая химическая система, и при установлении равновесий не для всех компонентов могут сохраняться полная масса и состав. Компоненты, для которых сохраняется полная масса, в гидрологии называют консервативными, а в геохимии — инертными (Коржинский, 1957). Для таких компонентов факторами состояния системы являются именно их полные массы — экстенсивные параметры. Другой класс компонентов — неконсервативные или вполне подвижные, для них факторами состояния системы являются интенсивные параметры (химические потенциалы, активности или концентрации в одной из фаз). Переход из неравновесного состояния в равновесное происходит при постоянстве факторов равновесия: масс инертных компонентов и заданных интенсивных параметров вполне подвижных компонент при возможном изменении химических потенциалов инертных компонентов и масс вполне подвижных компонентов (Карпов, 1981).

Эта терминология может использоваться при термодинамических рассмотрениях с учетом того, что под компонентом подразумевается как вещество определенного химического состава (зависимый компонент), так и неделимая структурная единица — обычно химический элемент (независимый компонент). В почвах вполне подвижными можно считать компоненты атмосферы: CO_2 , N_2 , O_2 и т.д. Инертными компонентами будут Ca , Mg , Na , Fe , Al ... (Карпов, Шоба, 1986).

В модель для расчета равновесного распределения компонентов между возможными фазами должны входить уравнения сохранения массы инертных компонентов:

$$\sum_{j=1}^N \nu_{ij} m_j = T_i, \quad (29)$$

где T_i — полная масса i -го независимого компонента в системе (моль/кг раствора); ν_{ij} — количество молей i -го независимого компонента в моле j -го компонента; m_j — содержание j -го зависимого компонента, $i = \overline{1, N}$. Далее в модели, вообще говоря, должно присутствовать условие электро-нейтральности (в некоторых случаях оно может быть и излишним). Должны быть подмодели для вычисления активностей всех зависимых компонентов. Если для почвенных растворов могут быть использованы модели п. 2.1, то для зависимых компонентов в твердых фазах должны применяться специальные эмпирические модели, выражающие зависимости иско-

мых активностей от соотношения соответствующих мольных долей в твердых минеральных растворах (Саксена, 1975).

Система уравнений модели равновесного распределения замыкается соотношениями, задающими химические реакции, протекающие в системе. Для этого на сегодня применяются два основных подхода.

Первый из них заключается в непосредственном использовании стехиометрических уравнений реакций растворения—осаждения, т.е. включении в модель неравенств вида $E_r \leq 0, r = 1, \bar{N}_r$, где E_r по (28) соответствует одной из твердых фаз, а также неравенств $m_j \geq 0$. Эта система неравенств дополняется системой уравнений, управляющих содержанием вполне подвижных компонентов во всех фазах. Например, для карбонатно-водородной системы, включающей такие вполне подвижные зависимые компоненты, как CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , OH^- и H^+ , соответствующей системой уравнений будет (14) с добавлением уравнения диссоциации воды $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_w$. Примеры применения этого подхода к составлению модели равновесий можно найти в работах (Теоретические основы..., 1983; Платонова, Пачепский, 1988 б; Nakayama, 1969; Droubi et al., 1976). Получаемые системы уравнений и неравенств в некоторых случаях могут быть решены методом подстановок, когда число неизвестных сокращается, но возникают одноили два сложных нелинейных уравнения. Возможности этого метода хорошо продемонстрированы в работе (Теоретические основы..., 1982). Для анализа сложных многокомпонентных систем метод подстановок практически неприменим и используются специально разработанные программы для ЭВМ (Шваров, 1976; Мироненко и др., 1981, б; Droubi et al., 1976).

Второй подход к замыканию модели равновесного распределения основан на использовании выражения для свободной энергии Гиббса в виде

$$G = \sum_{j=1}^N g_j n_j + RT \sum_{j=1}^N n_j \ln \frac{n_j}{\Sigma n_r} + RT \sum_{j=1}^N n_j \ln \gamma_j, \quad (30)$$

где g_j — изобарно-изотермический потенциал моля компонента j при заданных температуре и давлении; n_j — количество молей компонента j в системе; Σn_r — сумма всех n_j в той фазе, к которой относится n_j ; γ_j — коэффициент активности. В работе (Карпов, Шоба, 1986) предложено для открытых систем находить равновесное распределение компонентов между

фазами путем минимизации "потенциала Коржинского": $G_K = G - \sum_{i=1}^{N'} n'_i \mu_i$,

где n'_i — количество молей вполне подвижных компонентов, μ_i — их химические потенциалы, N' — число фаз. Минимизация выполняется при выполнении условий сохранения массы инертных компонентов (29) и условий $m_j \geq 0$. Авторы привели интересный пример расчета гидролиза гранодиорита дождевой водой в качестве модели стадийной трансформации породы в процессе почвообразования. Рассматривая систему, открытую по CO_2 и закрытую по O_2 , они могли наблюдать появление гётита и гиббсита, затем к твердым фазам добавились иллит и каолинит, а позже хлорит. Смена окислительных условий на восстановительные привела к появлению в составе твердых фаз кремнезема и марказита. Состав иллитов постоянно трансформировался и в окислительных условиях содержание K^+ и Fe^{2+} уменьша-

лось, а в восстановительных — росло. Найденной в модельных расчетах последовательности выветривания удалось поставить в соответствие данные о минералогическом составе почв разного генезиса.

Оба описанных подхода при реализации их на ЭВМ требуют значительных затрат вычислительных ресурсов. Типы возникающих вычислительных задач различны — решение систем нелинейных уравнений в первом случае и задача выпуклого программирования — во втором. Опыт показывает, что в обоих случаях часто приходится иметь дело с плохо обусловленными системами линейных уравнений, что заставляет искать специфические приемы. Второй подход, вероятно, обладает большей общностью, но для решения конкретных задач более эффективным может быть первый.

Обсуждаемые модели равновесных распределений воспроизводят не фактическую последовательность составов раствора и твердых солевых и минеральных фаз, а последовательность равновесных состояний, к которым стремится почвенная химическая система в процессе смены факторов ее состояния. Причем истинный непрерывный процесс смены факторов состояния заменяется дискретным: за каждой сменой суммарных масс элементов или атмосферных условий следует установление нового равновесия. В литературе можно встретить два подхода к выбору смены факторов состояния и расчету равновесий. Один из них типичен для случаев, когда имитируется промывка или упаривание растворов. Тогда после каждого дискретного акта замещения раствора новым или уменьшения его объема происходит расчет равновесий со всеми твердыми фазами. Хороший пример применения этого подхода дает работа Элпринс (Elprince, 1986).

Другой подход типичен для расчетов задач выветривания в закрытых по массе инертных компонентах системах и состоит в использовании принципа частичного равновесия. Согласно этому принципу (Helgeson, 1969), растворяющаяся порода, являющаяся поставщиком вещества в раствор, никогда не приходит в равновесие с раствором, но вторичные минералы, которые образуются в результате поступления вещества в раствор, находятся в равновесии с жидкой фазой. Например, в описанном выше примере гидролиза гранодиорита сама исходная порода постоянно растворялась, а образующиеся твердые фазы минералов (гётит, гиббсит и др.) после каждого акта растворения приводились в равновесие с раствором. При таком подходе к расчету удобно полагать, что относительная скорость растворения минералов, входящих в породу, пропорциональна их содержанию.

Хотя с использованием моделей равновесного распределения при растворении—осаждении получен ряд интересных результатов, касающихся изменений свойств и состава почв, необходимо отметить, что для более полного описания этих изменений необходимо включать в рассмотрение ионообменные и сорбционные процессы, которым посвящены последующие разделы.

2.4. Модели ионообменных равновесий

Роль ионного обмена в формировании и функционировании почвы как природного тела исключительно велика. Все без исключения свойства почв прямо или косвенно определяются составом обменных катионов и их способностью переходить в почвенный раствор. Это относится и к одному из важнейших свойств почв — их плодородию. Практически все приемы управ-

ления плодородием почв оказывают заметное влияние на ионообменные свойства, а иногда сводятся к непосредственному воздействию на состав и свойства ионообменной фазы почв. Проблемы деградации почв и их охраны от загрязнений не могут быть рассмотрены и поняты без учета ионообменных процессов.

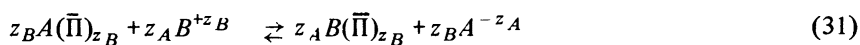
Теоретическое и практическое значение ионообменных свойств почв обуславливает постоянное расширение экспериментальных исследований этих свойств. История целенаправленного изучения ионного обмена в почвах насчитывает около 60 лет. Пионерные исследования в этой области выполнены представителями отечественной школы физико-химических исследований почв (К.К. Гедройц, Е.Н. Антипов-Каратаев, И.И. Гунар, Н.И. Горбунов, С.С. Ярусов).

В настоящее время исследована применимость к почвенным химическим системам множества теоретических уравнений ионного обмена, базирующихся на: а) термодинамических соотношениях для однородных обменников, б) предположении о приложимости закона действующих масс, в) теории Доннано-Равенсона, г) теории двойного электрического слоя, д) модели ионных пар. Анализ результатов применения перечисленных теоретических подходов позволяет заключить, что каждое из предложенных уравнений (при постоянных значениях входящих в него коэффициентов) оказывается применимым лишь в ограниченном диапазоне изменения концентраций компонентов в жидкой и ионообменной фазах. Причинами этого, по Д.С. Орлову (1980), являются участие в реакциях обмена большого набора функциональных групп и взаимное влияние близко расположенных адсорбционных центров.

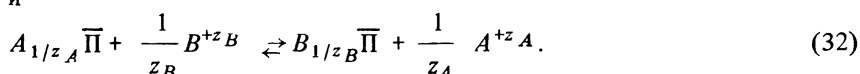
Математическое моделирование ионного обмена в почвах развивается в основном в трех направлениях. Одно из них связано с изучением обменных взаимодействий для отдельных компонентов ионообменной фазы. Такие работы либо относятся к физико-химическим исследованиям на уровне элементарных почвенных частиц, либо предполагается, что сорбционные свойства ионообменной фазы в целом можно предсказать по свойствам ее компонентов (например, при доминировании одного из компонентов). Другое направление математического моделирования связано с получением эмпирических и полуэмпирических уравнений, описывающих ионный обмен в широком диапазоне применения состава фаз для почвы в целом. Это характерно для исследований агрегатного и горизонтального уровней организации почвы. Наконец, третье направление сосредоточено на получении зависимостей характеристик катионообменных свойств почв от доступных и распространенных показателей их свойств.

Рассмотрим вначале некоторые термодинамические модели обмена на однородных компонентах твердой фазы. Ограничимся обменом катионов.

При исследовании катионного обмена в почвах применяют два варианта записи реакции обмена пары катионов A и B :



и



Здесь $\bar{\Pi}$ — отрицательно заряженная частица ионообменной фазы, компенсирующая нехватку одного электрона у обменного катиона ("однозарядный анион почвенного поглощающего комплекса"). Эта постановка соответствует принятым в теории ионного обмена понятиям об обменниках как о сетчатых полиэлектролитах и о соединениях "катион—обменное место" как о резинатах (Кокотов, 1986; Солдатов, Бычкова, 1988).

Уравнению (31), которое связывают с именами А. Вэнслоу и Б.П. Никольского, соответствует выражение для термодинамической константы обмена

$$K_{B-A} = (\bar{a}_B^{1/z_B} a_A^{1/z_A}) / (\bar{a}_A^{1/z_A} a_B^{1/z_B}). \quad (33)$$

Уравнение (31) предлагают считать следствием "гипотезы Гапона" (Sposito, 1977); ему соответствует выражение для термодинамической константы обмена

$$K'_{B-A} = \left(\frac{\bar{a}_B}{\bar{a}_A} \right) \cdot \left(\frac{a_A^{1/z_A}}{a_B^{1/z_B}} \right). \quad (34)$$

Активности обменных катионов $\bar{a}_A$ и $\bar{a}_B$ определяют либо по формулам

$$\bar{a}_A = \varphi_A Y_A, \bar{a}_B = \varphi_B Y_B. \quad (35)$$

либо в виде

$$\bar{a} = \varphi'_A M_A, \bar{a}_B = \varphi'_B M_B. \quad (36)$$

Здесь Y_A и Y_B — эквивалентные доли обменных катионов, т.е. их доли в суммарном заряде обменных катионов; M_A и M_B — их мольные доли; φ_A и φ_B — коэффициенты активности при использовании эквивалентных долей, а φ'_A и φ'_B — мольных.

Из (33) и (35) следует выражение для коэффициента селективности обмена в форме Гэйнса—Томаса:

$$k_{B-A} = K_{B-A} (\varphi_A^{1/z_A} / \varphi_B^{1/z_B}) = (Y_B / a_B)^{1/z_B} \cdot (a_A / Y_A)^{1/z_A}, \quad (37)$$

а из (34) и (35) — в форме Гапона:

$$k'_{B-A} = K'_{B-A} (\varphi_A / \varphi_B) = (Y_B / Y_A) \cdot (a_A^{1/z_A} / a_B^{1/z_B}). \quad (38)$$

Как показывают приведенные формулы, коэффициенты селективности обмена, или коэффициенты избирательности обмена, могут быть вычислены непосредственно по экспериментальным данным о катионообменных равновесиях.

Коэффициенты активности обменных катионов при бинарном обмене несложно вычислить, если известна зависимость k_{B-A} от Y_B во всем диапазоне изменения Y_B — от 0 до 1. Для этого привлекаются следствие (37)

$$d \ln k_{B-A} = d \ln \varphi_A^{1/z_A} - d \ln \varphi_B^{1/z_B} \quad (39)$$

и уравнение Гиббса—Дюгема

$$Y_A d\ln(Y_A \varphi_A)^{1/z_A} + Y_B d\ln(Y_B \varphi_B)^{1/z_B} = 0. \quad (40)$$

Такой вид (40) соответствует предположению, что в ионнообменной фазе находятся только сольватированные обменные ионы и нет молекул растворителя. В силу того что $Y_A + Y_B = 1$, имеем

$$Y_A d\ln\varphi_A^{1/z_A} + Y_B d\ln\varphi_B^{1/z_B} = (1/z_A - 1/z_B)dY_B. \quad (41)$$

Из системы уравнений (39) и (41) с двумя неизвестными ($d\ln\varphi_A^{1/z_A}$ и $d\ln\varphi_B^{1/z_B}$) можно получить выражение для любого из них. После интегрирования находим

$$\begin{aligned} \ln\varphi_A^{1/z_A} &= Y_B \left[\left(\frac{1}{z_A} - \frac{1}{z_B} \right) + \ln k_{B-A} \right] - \int_0^{Y_B} \ln k_{B-A} dY_B; \\ \ln\varphi_B^{1/z_B} &= -(1 - Y_B) \left[\left(\frac{1}{z_A} - \frac{1}{z_B} \right) + \ln k_{B-A} \right] + \int_{Y_B}^1 \ln k_{B-A} dY_B. \end{aligned} \quad (42)$$

Из этих формул легко получить зависимости φ_A и φ_B от M_A . Примеры вычисления и обсуждения коэффициентов активности обменных катионов можно найти в работах (Филэп, Харгитаи, 1977; Шаймухаметов и др., 1986).

Возможность нахождения коэффициентов активности обменных катионов в бинарных системах позволяет поставить следующие три вопроса: как использовать информацию о бинарном обмене для расчета равновесий поликатионного обмена? как учесть возможное присутствие в катионообменной фазе молекул воды? как получить полуэмпирическую формулу с небольшим числом параметров, способную описать изменение коэффициента селективности в широком диапазоне изменения Y_B ? Рассмотрим их поочередно.

Для прогнозирования поликатионных равновесий обмена по двухкатионным предложено множество способов (Солдатов, Бычкова, 1988). Все они по сути эмпирические. Здесь мы представим один из них, применявшийся в исследованиях катионного обмена на монтмориллоните (Elrgin et al., 1980; Chu, Sposito, 1981). Этот метод известен под названием метода Маргулиса (Коган, 1968). Применяется прием, обычный при построении эмпирических формул для коэффициентов активностей компонентов во многокомпонентных системах, — зависимость коэффициента активности от безразмерных соотношений содержаний ионов (мольных долей $M_i (i = \overline{1, N})$) заменяется ее разложением в ряд Маклорена (ср. материалы п.2.1 для коэффициентов активности солей). В данном случае зависимость $\ln\varphi'_i = F_i(M_1, M_2, \dots, M_{i-1}, M_{i+1}, \dots, M_N)$ представляется в виде ряда:

$$\ln\varphi'_i = a^{(i)} + \sum_{j=1}^N b^{(i)} M_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N c_{jk}^{(i)} M_j M_k + \dots \quad (43)$$

В силу уравнения Гиббса—Дюгема $a^{(i)} = 0$ и $b_j^{(i)} = 0$. Ограничиваясь разложением до третьего члена, получают кубическое приближение (так называемая субрегулярная модель):

$$\ln \varphi_i' = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N c_{jk}^{(i)} M_j M_k + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N d_{jkl}^{(i)} M_j M_k M_l. \quad (44)$$

Мы рассмотрим случай трехкатионного обмена. Общее число коэффициентов — 36, но, как известно (Солдатов, Бычкова, 1988), все они выражаются через шесть величин A_{ij} , каждая из которых представляет собой логарифм коэффициента активности иона i в бинарной системе $i-j$ при $M_i = 0$; $A_{ij} = \ln \varphi_j' = c_{ji}^{(i)} + d_{jjj}^{(i)}$. Соответствующие формулы для перехода от A_{ij} к $c_{jk}^{(i)}$ и $d_{jkl}^{(i)}$ имеют вид

$$\begin{aligned} c_{jk}^{(i)} &= 0 \text{ при } i = j \text{ или } i = k; \\ d_{jkl}^{(i)} &= 0 \text{ при } i = j \text{ или } i = l, \text{ или } j \neq k; \\ c_{ji}^{(i)} &= 2A_{ji} - A_{ij}, \quad d_{jjj}^{(i)} = 2(A_{ij} - A_{ji}); \\ c_{jk}^{(i)} &= \frac{3}{2}(A_{ji} + A_{ki}) - \frac{1}{2}(A_{ij} + A_{jk}) - \frac{1}{2}(A_{jk} + A_{kj}); \\ d_{jjk}^{(i)} &= 3(A_{ij} - A_{ji}) + (A_{ik} - A_{ki}) + (A_{jk} - A_{kj}). \end{aligned} \quad (45)$$

Например, при $i = 1$ имеем

$$\ln \varphi_1' = c_{22}^{(1)} M_2^2 + c_{23}^{(1)} M_2 M_3 + c_{33}^{(1)} M_3^2 + d_{222}^{(1)} M_2^3 + d_{223}^{(1)} M_2^2 M_3 + d_{332}^{(1)} M_2 M_3^2 + d_{333}^{(1)} M_3^3$$

и коэффициенты $c_{jk}^{(1)}$, $d_{jkl}^{(1)}$ равны

$$c_{22}^{(1)} = 2A_{21} - A_{12}; \quad c_{23}^{(1)} = \frac{3}{2}(A_{31} - A_{21}) - \frac{1}{2}(A_{12} + A_{13}) - \frac{1}{2}(A_{23} + A_{32});$$

$$c_{33}^{(1)} = 2A_{31} - A_{13}; \quad d_{222}^{(1)} = 2(A_{12} - A_{21});$$

$$d_{223}^{(1)} = 3(A_{12} - A_{21}) + (A_{13} - A_{31}) + (A_{23} - A_{32});$$

$$d_{332}^{(1)} = 3(A_{13} - A_{31}) + (A_{12} - A_{21}) + (A_{32} - A_{23});$$

$$d_{333}^{(1)} = 2(A_{13} - A_{31}).$$

Величины коэффициентов A_{ij} определяются по данным о зависимостях φ_1' , φ_2' и φ_3' от мольных долей противоионов при бинарном обмене, задаваемой формулой (44). Например, по данным об обмене 1—2 находим $A_{12} = \ln \varphi_1' |_{M_2=1} = 1$ и $A_{21} = \ln \varphi_2' |_{M_1=1} = 1$. Следует, однако, иметь в виду, что ни величина A_{12} , ни величина A_{21} не могут быть найдены непосредственно по данным измерений, так как нельзя провести измерения k_{B-A} при $M_2 =$

= 1 или $M_1 = 1$. Поэтому применяют искусственные приемы. Можно, в частности, воспользоваться тем, что в силу (44), (45) при бинарном обмене 1–2 для φ'_1 имеем

$$\ln \varphi'_1 / M_2^2 = 2A_{21} - A_{12} + 2(A_{12} - A_{21})M_2. \quad (46)$$

Располагая таблицей значений $\ln \varphi'_{1,s}$ при $M_2 = M_{2,s}$ ($s = 1, 2, \dots$), полученной по данным экспериментов согласно (42), можем построить линейную регрессию $\ln \varphi'_1 / M_2^2$ на M_2 вида $\ln \varphi'_1 / M_2^2 = b_0 + b_1 M_2$ и после этого определить $A_{12} = b_0 + b_1$, $A_{21} = b_0 + b_1/2$. Аналогично находим пары A_{31} и A_{13} , A_{23} и A_{32} . Этот прием позволяет не только решить задачу вычисления A_{12} и A_{21} , но и определить, подходит ли вообще субрегулярная модель для описания рассматриваемых экспериментальных данных. Если по критериям п. 1.4 линейная модель (46) не адекватна, то субрегулярную модель применять нельзя. Для обмена $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{La}^{3+}$ на монтмориллоните эта модель, по данным Элпринс с соавт. (Elprince et al., 1980), дала хорошие результаты.

Перейдем теперь к вопросу о влиянии присутствия молекул растворителя в ионообменной фазе на величины коэффициентов активности и селективности. Обозначив n_w количество молей воды на один эквивалент обменника, запишем уравнение Гиббса–Дюгема

$$Y_A d \ln(Y_A \varphi_A)^{1/z_A} + Y_B d \ln(Y_B \varphi_B)^{1/z_B} + n_w d \ln a_w = 0.$$

С учетом (39) найдем

$$\ln k_{B-A} dY_B + n_w d \ln a_w = d \left[Y_B \ln k_{B-A} + \left(\frac{1}{z_A} - \frac{1}{z_B} \right) Y_B - \ln \varphi_A^{1/z_A} \right]. \quad (47)$$

Как заметили Лодлу и Томас (Laudelout, Thomas, 1965), из того, что в левой части этого равенства стоит полный дифференциал, следует, что $(\partial \ln k_{B-A} / \partial \ln a_w)_{Y_B} = (\partial n_w / \partial Y_B)_{\ln a_w}$.

Рассмотрим случай, когда количество молекул воды в ионообменной фазе растет с увеличением Y_B . Тогда $\partial n_w / \partial Y_B > 0$, значит, и $\partial \ln k_{B-A} / \partial \ln a_w > 0$. Поскольку a_w убывает с ростом ионной силы раствора (см. п. 2.2), то и $\ln k_{B-A}$ будет убывать с ростом ионной силы. Именно такая ситуация имеет место, например, при обмене $\text{Ca}-\text{Na}$ на бентоните в опытах Дараб и Редди (Darab, Redly, 1967), результаты которых показаны на рис. 14. Снижение k_{B-A} при увеличении I и постоянном Y_{Na} — обычная ситуация для черноземов при обмене $\text{Na}-\text{Ca}$ (см. п. 2.5).

Исходя из равенства (47), можно по экспериментальным данным рассчитать коэффициент селективности обмена как функцию Y_B и a_w . Для этого (47) нужно интегрировать от стандартного состояния $Y_B = 0$, $a_w = 1$ (бесконечное разбавление) до текущего состояния (Y_B, a_w) . Интегрирование ведется по контуру: сначала по отрезку $[a_w, 1]$ при $Y_B = 0$, а затем по отрезку $[0, Y_B]$ при $a_w = \text{const}$. В результате находим

$$\begin{aligned} \ln \varphi_A^{1/z_A} = Y_B \left[\left(\frac{1}{z_A} - \frac{1}{z_B} \right) + \ln k_{B-A} \right] + \int_0^{Y_B} \ln k_{B-A}(Y_B, a_w) dY_B - \\ - \int_1^{a_w} n_w(0, a_w) d \ln a_w - \int_0^{Y_B} n_w(Y_B, a_w) dY_B. \end{aligned} \quad (48)$$

Данные опытов (см. п.2.5) показывают, что зависимость k_{BA} от ионной силы растворов имеет место далеко не всегда, и усложнения, обусловленные учетом зависимости k_{B-A} от a_w , могут оказаться излишними.

Остановимся еще на получении полуэмпирических формул с небольшим числом параметров для представления экспериментальных данных о зависимости коэффициента селективности обмена от соотношения обменных катионов. Наиболее известная серия математических моделей для этой цели была разработана на основе термодинамических представлений теории смесей (Vanselow, 1932; Krishnamoorthy, Overstreet, 1949; Davis, 1950; Harmsen, 1977). Модели основаны на предположении, что на поверхности, на которой происходит обмен, в узлах правильной решетки располагаются обменные места — адсорбционные центры. Решетка может быть двухмерной — скажем, поверхность глинистых минералов с изоморфным замещением Si на Al, или трехмерной, что характерно для органического вещества почвы (Гамаюнов, 1985). Все обменные места считаются одинаковыми, и

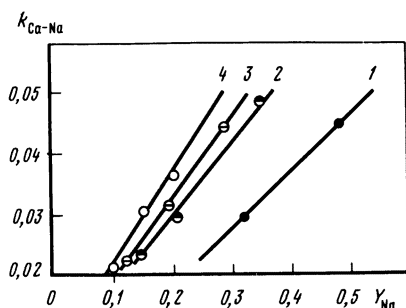


Рис. 14. Зависимость коэффициента селективности обмена (k_{Ca-Na}) на бентоните от эквивалентной доли натрия Y_{Na} в суммарном заряде обменных катионов и ионной силы раствора (I)

1 — $I = 0,0025$; 2 — $I = 0,015$;
3 — $I = 0,0075$; 4 — $I = 0,02$ моль/л

каждое из них занято одновалентным ионом или одним "фрагментом" многовалентного иона, несущим одну единицу валентности (один заряд). Предполагается, что количество обменных мест, занимаемых ионом, зависит только от его заряда, но не от радиуса иона.

Модели учитывают взаимодействие ионов. Считается, что ионы могут взаимодействовать, если у них есть "фрагменты", занимающие соседние обменные места (одновалентный ион является своим фрагментом). Среднее количество соседних мест для каждого обменного места далее обозначено n_n . Если заряд иона z_A и фрагменты этого иона занимают $|z_A|$ обменных мест, то количество мест, соседних с местами, занятыми фрагментами иона A , равно $n_n h_A$, где $h_A = (1 - 2/n_n)z_A + 2/n_n$.

Когда всем вариантам размещения ионов на решетке соответствует одна и та же потенциальная энергия взаимодействия ионов, статистический вес всех конфигураций одинаков и размещение ионов полностью случайно. Если же разные конфигурации размещений отличаются по величинам потенциальной энергии взаимодействия ионов, то статистический вес будет определяться именно величиной энергии. В описываемых решеточных моделях предполагается, что общая потенциальная энергия межионных взаимодействий представляет собой сумму членов, каждый из которых определяется парой соседних мест, занятых фрагментом иона A и фрагментом иона B . Акт смешивания состоит в том, что из пары соседних мест, занятых фрагментами иона A , и пары мест, занятых фрагментами иона B , получают

ся две пары соседних мест, в каждую из которых входит фрагмент A и фрагмент B . Каждый акт смешивания увеличивает энергию системы на величину e_m , где $e_m = e_{BA} - \frac{1}{2}(e_{AA} + e_{BB})$. Такой акт смешивания допустимо рассматривать как химическую реакцию между молекулами, и соответствующее этой реакции термодинамическое уравнение равновесия будет

$$n_{AB}^2 = 4n_{AA}n_{BB}\exp[-2e_m/(kT)], \quad (49)$$

если в качестве аналогов активностей рассматривать количество пар соседних мест, занятых фрагментами A и $A(n_{AA})$, B и $B(n_{BB})$ и A и $B(n_{AB})$.

При рассмотрении на решетке смеси только двух катионов, удобно ввести "уточненные" мольные доли по формулам $\bar{M}_A = h_A N_A / (h_A N_A + h_B N_B)$, $\bar{M}_B = 1 - \bar{M}_A$, где N_A , N_B — количество ионов A и B . С учетом того, что по определению величины h имеем $n_{AA} = h_A N_A - n_{AB}$ и $n_{BB} = h_B N_B - n_{AB}$, из (49) следует, что

$$n_{AB} = 2(h_A N_A + h_B N_B) \bar{M}_A \bar{M}_B / (l + 1).$$

Здесь величина $l = \sqrt{(\bar{M}_B - \bar{M}_A)^2 + 4\bar{M}_A \bar{M}_B \exp[2e_m/(kT)]}$.

Статистические вычисления теории смесей (Guggenheim, 1944) показывают, что активности обменных катионов в рассматриваемой системе:

$$\bar{a}_A = Y_A \left[\frac{l + \bar{M}_A - \bar{M}_B}{Y_A(1+l)} \right]^{n_n h_A / 2}, \quad \bar{a}_B = Y_B \left[\frac{l + \bar{M}_B - \bar{M}_A}{Y_B(1+l)} \right]^{n_n h_B / 2}. \quad (50)$$

Тогда приведенный коэффициент селективности $\bar{k}_{B-A}$, равный отношению $\rho_A^{1/2} / \rho_B^{1/2}$, может быть найден по формулам

$$\begin{aligned} \bar{k}_{B-A} = k_{B-A} / K_{B-A} = & \left(\frac{1 - \xi + \eta}{1 + \xi + \eta} \cdot \frac{1}{1 - Y_B} \right)^{n_n h_A / (2z_A)} \left/ \left(\frac{\xi - 1 + \eta}{1 + \xi + \eta} \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \frac{1}{Y_B} \right)^{n_n h_B / (2z_B)} \right.; \end{aligned} \quad (51)$$

$$\xi = \frac{Y_B h_B z_A}{(1 - Y_B) h_A z_B}; \quad \eta = \sqrt{(1 - \xi)^2 + 4\xi\zeta}; \quad \zeta = \exp[2e_m/(kT)].$$

Согласно этим формулам, приведенный коэффициент селективности при фиксированных значениях z_A и z_B , является функцией от Y_B , зависящей от двух безразмерных параметров — n_n и ζ . При $n_n = 2$ описанная модель совпадает с моделью Вэнслоу (Vanselow, 1932); при $n_n = 4$ и $n_n = 6$ с моделями Дэйвиса (Davis, 1950) и Кришнамурти—Оверстрита (Krishnamoorthy, Overstreet, 1949); при $n_n = 8$ — с моделью Льюиса—Томаса (Lewis, Thomas, 1963). Для собственно коэффициента селективности получается трехпараметрическая формула.

Зависимости $\bar{k}_{B-A}$ от Y_B при $z_A = 2$, $z_B = 1$ и различных n_n и ζ представлены на рис. 15. Из рисунка видно, что когда $e_m < 0$ (т.е. при смешении уменьшается энергия), коэффициент селективности обмена двухзарядно-

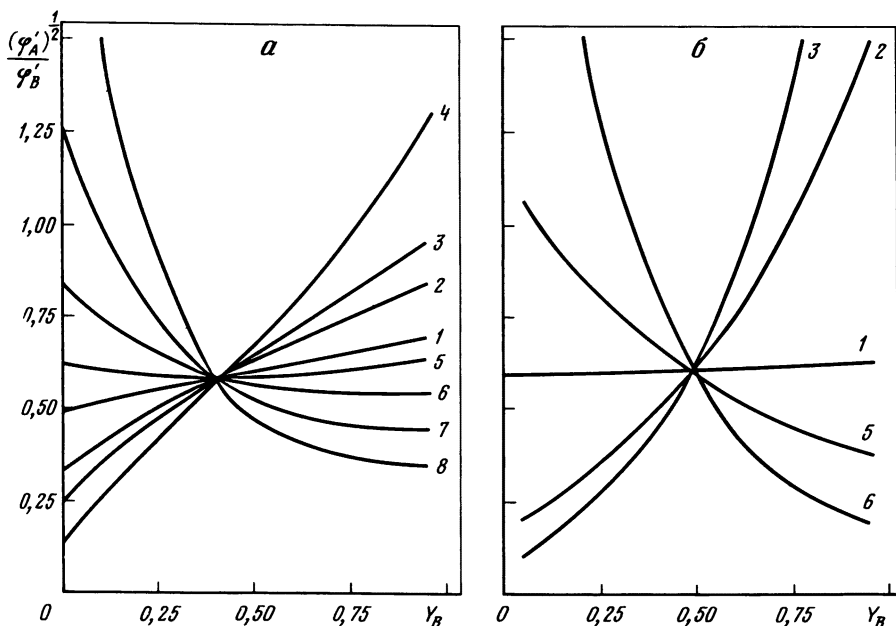


Рис. 15. Зависимости приведенного коэффициента селективности обмена двухзарядного катиона A на однозарядный катион B от эквивалентной доли B (Y_B) в суммарном заряде обменных катионов

Количество соседних обменных мест равно 2 (а) и 6 (б). Значения параметра ξ : 1 — 1,0; 2 — 1,5; 3 — 2,0; 4 — 4,0; 5 — 0,8; 6 — 0,6; 7 — 0,4; 8 — 0,25

го катиона на однозарядный убывает с ростом его содержания. Если же при смешении энергия возрастает — наоборот, есть рост коэффициента селективности обмена A на B с ростом Y_B . Чем больше соседей у обменного места (чем больше n_n), тем меньше зависимость коэффициента селективности от Y_B . Чем больше по абсолютной величине энергия смешения, тем зависимость $\bar{k}_{B-A}$ от Y_B сильнее.

Другой подход к получению формул, описывающих непостоянство коэффициента селективности обмена на однородных компонентах ионообменной фазы, связан с представлениями об участии в обмене не только ионов металлов, но и их комплексов. В литературе можно найти упоминания о том, что катион может принимать участие в обмене в составе комплекса с нейтральным лигандом, в составе соединений с отрицательно заряженными лигандами, а также в виде продукта гидролиза — комплекса с гидроксидом при обязательном параллельном участии в обмене ионов водорода, возникающих при гидролизе (Harmsen, 1982). Мы рассмотрим примеры для двухзарядного катиона A^{2+} при его обмене на B^{2+} .

При образовании соединения AL^{2+} с нейтральным лигандом L^0 и его участии в обмене согласно уравнениям $B\bar{P}_2 + A^{2+} \rightleftharpoons A\bar{P}_2 + B^{2+}$, $AL^{2+} \rightleftharpoons A^{2+} + L$, $B\bar{P}_2 + AL^{2+} \rightleftharpoons AL\bar{P}_2 + B^{2+}$, считая активности приблизительно равными концентрациям, имеем $Y_A/Y_B = (K_1^L)^2 m_A/m_B$, $m_{AL}/k_0^L = m_A m_L$, $Y_{AL}/Y_B = (K_2^L)^2 m_{AL}/m_B$.

Отсюда при постоянных K_0^L , K_1^L , K_2^L находим

$$(Y_A + Y_{AL})/Y_B = k_A + A_{L-B}(m_A + m_{AL})/m_B, \quad (52)$$

где $k_A + A_{L-B} = [(K_1^L)^2 + (K_2^L)^2 K_0^L m_L] / (1 + K_0^L m_L)$. Следовательно, суммарный обмен A в обеих формах на B приблизительно удовлетворяет уравнению Гэйенса—Томаса (37) с коэффициентом селективности, зависящим от концентрации лиганда.

При образовании соединения AL^+ с однозарядным лигандом и при его участии в обмене согласно уравнениям $B\bar{P}_2 + A^{2+} \rightleftharpoons A\bar{P}_2 + B^{2+}$, $AL^+ \rightleftharpoons A^{2+} + L^-$, $B\bar{P}_2 + 2AL^+ \rightleftharpoons 2(AL)\bar{P} + B^{2+}$, в предположении, что активности приблизительно равны концентрациям, находим $Y_A/Y_B = (K_1^L)^2 m_A/m_B$, $m_{AL}/K_0^L = m_A m_L$, $Y_{AL}^2/Y_B = (K_2^L)^2 m_{AL}^2/m_B$. Отсюда при постоянных K_1^L , K_2^L , K_0^L имеем $(Y_A + Y_{AL})/Y_B = k_A + A_{L-B}(m_A + m_{AL})/m_B$, где $k_A + A_{L-B} = (K_1^L)^2 (1 + \zeta/2 + \sqrt{\{\eta/[(K_1^L)^2 \xi] + 1 + \zeta/4\}\zeta})/\eta$ при $\eta = 1 + K_0^L m_L$, $\zeta = (K_2^L K_0^L m_L / K_1^L)^2 m_B \xi / \eta$, $\xi = (m_A + m_{AL})/m_B$. Анализ этой формулы показывает, что коэффициент селективности будет зависеть как от отношения концентраций ξ , так и от величины концентрации m_B .

Перейдем к моделям для описания катионного обмена с участием всей почвенной ионообменной фазы. Наиболее простой подход (Розанов, Абдель, Мотталиб, 1975) заключается в нахождении эмпирического уравнения регрессии, связывающего содержание рассматриваемого катиона в ионообменной фазе и в почвенном растворе. Возможности этого подхода ограничивает обычная для эмпирических уравнений трудность экстраполяции на случаи, отличные от наблюдававшихся (п.1.2).

Ряд исследователей полагают, что ионообменную фазу почвы можно представить состоящей из двух или более однородных составляющих. Этот метод "разложения изотермы" был предложен Е.Н. Гапоном (1937а), а затем модифицирован и развит Ю.А. Кокотовым (1969), Д.Л. Пинским (1977) и Спозито (Sposito, 1984). Соотношения метода таковы. Пусть в состав ионообменной фазы входят N_E независимых однородных обменников, на которых размещается тс $S_i (i = \overline{1, N_E})$ экв в единице массы почвы. На каждом из обменников при обмене двух катионов (A и B) выполняется (37), причем значения (k_{B-A}) , вообще говоря, различаются. Тогда сорбированное количество катиона B будет

$$s_B = \begin{cases} \sum_{i=1}^{N_E} \frac{S_i}{1 + \omega_i} & \text{при } z_A = z_B = 1; \\ \sum_{i=1}^{N_E} \frac{2S_i}{1 + \sqrt{1 + \omega_i^2}} & \text{при } z_A = 2, z_B = 1; \\ \sum_{i=1}^{N_E} \frac{S_i}{1 + \sqrt{\omega_i}} & \text{при } z_A = z_B = 2, \end{cases} \quad (53)$$

где $\omega_i = (a_B^{1/z_B} / a_A^{1/z_A}) / (k_{B-A})_i$.

Априори нельзя установить, сколько различных обменников, которые

можно считать однородными, входит в ионообменную фазу. Но поскольку количество эмпирических параметров быстро растет с увеличением количества обменников, то обычно начинают работать с двумя. Если адекватность модели не достигается, нужно увеличивать их число. Подбор параметров выполняется на ЭВМ методами нелинейного программирования (Пинский, Подгорина, 1986). Следует подчеркнуть, что этими методами параметры можно определить и когда k_{B-A} не является константой, а зависит от Y_B .

Одним из способов получения эмпирических формул для описания ионообменных равновесий является применение методов теории подобия и размерностей. Если, например, происходит бинарный обмен A и B , то различными характеристиками системы являются семь величин: z_A и z_B (в экв/моль), m_A и m_B (моль/кг H_2O), s_A и s_B (в экв/кг почвы)¹, влажность почвы w (в кг H_2O /г почвы). Независимых размерностей — четыре. В силу П-теоремы теории размерностей (Пачепская и др., 1977) достаточно ввести три (7—4) безразмерных комплексов и изучать связи между ними. В частности, коэффициент селективности должен зависеть именно от этих трех параметров, а не от всех семи. Как показывает содержание следующего раздела, при описании ионного обмена на почве в целом такой подход оказывается довольно эффективным.

2.5. Экспериментальные данные о катионообменных равновесиях в почвах

Пути использования данных об ионообменных свойствах почв весьма разнообразны. Сопоставление ионообменных свойств применяется при сравнительно-географических исследованиях почв. Условия формирования почв проявляются и в их ионообменных свойствах, поэтому сопряженный анализ генетических особенностей и ионообменных характеристик дает важную информацию об эволюции почв, влиянии экологических условий на особенности геохимического выветривания и трансформации минералов. Термодинамический анализ ионообменных свойств оказывается необходимым при изучении энергетики почвообразования. Ионообменная способность играет существенную роль в буферной способности почв и экосистем; в связи с этим показатели ионообменной способности почв относятся к числу параметров, необходимых для оценки устойчивости экосистем. Ионообменные свойства почв имеют большее значение при водной миграции и аккумуляции химических элементов в почвах и ландшафтах. Показатели ионообменных свойств непосредственно включают в коэффициенты миграционной подвижности. Способность загрязняющих веществ, особенно тяжелых металлов и радионуклидов, передвигаться в почвенном профиле и за его пределами в значительной мере регулируется именно ионообменной фазой почв, а уровни накопления экотоксикантов в почвенном растворе до критических пределов наряду с интенсивностью поступления и потребления, химического связывания и биотрансформации задаются и ионным обменом. Накопление данных об ионообменных свойствах почв для разных ионов позволит выявить региональ-

¹ Здесь и далее под килограммом почвы подразумевается килограмм твердой составляющей части почвы.

ные закономерности и локальные особенности геохимических миграций и загрязнений.

При стационарных исследованиях почв мониторинг изменения свойств поверхности элементарных почвенных частиц составляет необходимый компонент экспериментальных работ. Показатели ионообменных свойств характеризуют свойства поверхности и возможности внутрипочвенного массообмена, и поэтому современные программы стационарных исследований включают изучение режимов показателей ионообменных свойств. Наряду с изучением режимов большой практический интерес представляют сведения о длительных изменениях ионообменных свойств почв в связи с применением известных управляющих воздействий в рамках тех или иных сельскохозяйственных технологий.

Возрастание роли информации об ионообменных свойствах почв обусловило необходимость их расширенного изучения. Однако методики этих исследований сравнительно трудоемки. Поэтому большое значение приобретает поиск более доступных и распространенных показателей состава и свойств почв, которые в основном и определяют ионообменные свойства (генетические характеристики, содержание органического вещества, гранулометрический состав и др.). Ощущается необходимость поиска эффективного математического описания ионообменных свойств почв, которое позволило бы получать достаточно адекватные модели при небольшом числе эмпирических параметров.

Для решения перечисленных задач был создан банк данных по катионообменным свойствам почв мира (Понизовский и др., 1989). В нем в унифицированной форме собраны и представлены в ЭВМ известные данные по катионному обмену, что делает их доступными для обработки в связи с разнообразными целями исследований. В настоящем разделе приведены примеры обобщения данных более чем 1000 опытов, выполненных для почв СССР различными авторами. В этих опытах образцы почв из гор. А, переведенные в монокатионную форму, приводили в контакт с водными растворами солей щелочных и щелочноземельных металлов при температуре 25 °С или близкой к ней.

Двухкатионный обмен. Из рассмотрения размерностей вытекает, что коэффициент селективности обмена в (37) или (38) должен зависеть, во всяком случае, от двух переменных: доли одного из катионов в суммарном заряде обменных катионов и ионной силы раствора¹.

Рассмотрим зависимости коэффициентов селективности от этих переменных, установленные для двухкатионного обмена, в случаях, когда основным анионом является Cl^- .

Как видно из рис. 16, зависимости коэффициентов селективности обмена $k_{\text{Ca}-\text{Na}}$ от I для образцов черноземов обыкновенных и слабовыщелоченных² выражены достаточно отчетливо. Они близки для рассмотренных почв,

¹ Отметим, что зависимость от ионной силы вводится не в связи с взаимодействием ионов в растворе — оно учтено при расчете активностей, а в связи с присутствием молекул воды в обменнике (ср. (48)) — зависимость от ионной силы аппроксимирует зависимость от активности воды (29).

² Здесь и в подписях к рис. 16 и некоторым последующим названия ряда почв взяты в кавычки, в связи с тем что это авторские наименования, соответствующие классификациям почв СССР, действовавшим в период проведения исследований.

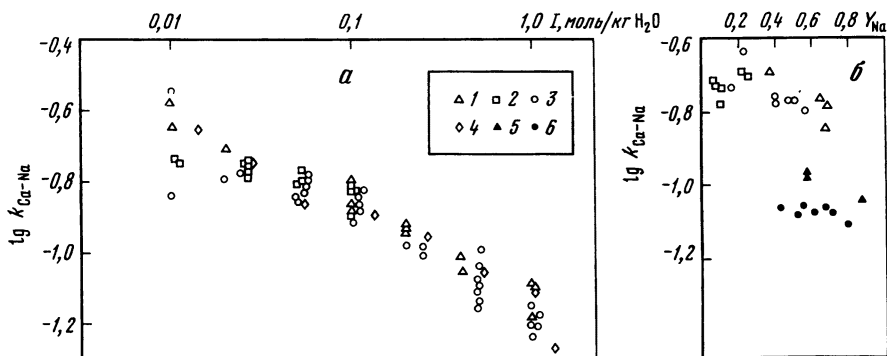


Рис. 16. Зависимости коэффициента селективности обмена (k_{Ca-Na}) от ионной силы раствора — I (а) эквивалентной доли натрия (Y_{Na}) в суммарном заряде обменных катионов (б) для черноземов обыкновенных и слабовыщелоченных

1, 5 — чернозем обыкновенный, Воронежская обл. (Гедройц, 1975; Иванов, 1935); 2 — чернозем обыкновенный, Воронежская обл. (Антипова-Каратаева, Антипов-Каратаев, 1939); 3, 6 — чернозем "слабовыщелоченный", Краснодарский край (Лобанова, 1940, 1955); 4 — чернозем "слабовыщелоченный", Донецкая обл. (Гунар, 1937а). Значения ионной силы (I) для б: 1–3 — 0,1 моль/кг H_2O ; 5, 6 — 1 моль/кг H_2O

несмотря на то что образцы взяты в совершенно разных местах и емкость поглощения у них различна: 0,575 экв/кг (Иванова, 1933; Гедройц, 1975); 0,510 экв/кг (Антипова-Каратаева, Антипов-Каратаев, 1939); 0,365 экв/кг (Лобанова, 1940, 1955), 0,520 экв/кг (Гунар, 1937а). В полосу из экспериментальных точек рис. 16, а попадают и точки, изображающие результаты опытов с черноземами обыкновенными из Курской (Рыжова, 1973) и Куйбышевской (Гедройц, 1975) областей.

Зависимость k_{Ca-Na} от ионной силы для черноземов обыкновенных выражается формулой

$$k_{Ca-Na} = b_0 I^{-b_1}, \quad (54)$$

где b_0 и b_1 — эмпирические константы. Отклонение найденных по (54) величин k_{Ca-Na} от вычисленных по фактическим данным не превосходит 16% с вероятностью 0,9.

На рис. 16, б можно видеть изменение величин коэффициентов селективности обмена при изменении Y_{Na} . Значения k_{Ca-Na} зависят от достигнутого количества обменного Na^+ меньше, чем от ионной силы раствора. Следует подчеркнуть, что данные в основном отвечают диапазону содержаний Na^+ в ППК, больших 10%.

Таким образом, при обмене в почвах k_{Ca-Na} определяется не только Y_{Na} , как это иногда принимали (Darab, Redly, 1967; Poonia, Talibudeen, 1977), но и ионной силой, что впервые, по-видимому, было указано в работе (Духнина и др., 1967).

Для более северных почв Русской равнины зависимость от ионной силы также выражена достаточно четко. На рис. 17, а сравниваются k_{Ca-Na} для черноземов обыкновенных и "выщелоченных", серой лесной и подзолистой почв, а также для глинистых минералов — иллита и монтмориллонита. Все почвы — суглинистого гранулометрического состава. Как видно

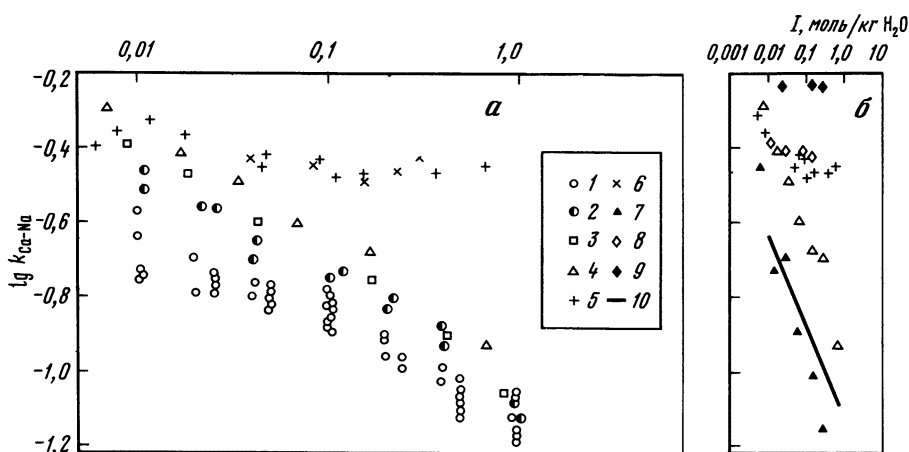


Рис. 17. Коэффициент селективности обмена (k_{Ca-Na}) в почвах и на глинистых минералах как функция ионной силы раствора (I)

a — влияние генетических особенностей; *б* — влияние содержания органического вещества. 1 — черноземы обыкновенные и "слабовыщелоченные"; 2 — черноземы "средневыщелоченные"; 3 — серая лесная почва; 4 — подзолистая суглинистая почва; 5 — иллит; 6 — монтмориллонит; 7 — подзолистая супесчаная почва; 8 — почвы аридных зон США; 9 — сыровые глины; 10 — аппроксимация зависимости для черноземов обыкновенных. Экспериментальные данные: 1 — Антипова-Каратаева, Антипов-Каратаев, 1939; Гейдройц, 1975; Гунар, 1937а; Иванова, 1933; Лобанова, 1955; Прянишникова, 1935; 2, 3, 4, 7 — Гунар, 1937а; 5 — Bolt, 1955; 6 — Gheyi, van Bladel, 1975; 8 — Bower, 1959; 9 — Барон и др., 1987

из рис. 17, при одинаковых значениях ионной силы k_{Ca-Na} для черноземов выщелоченных больше, чем для черноземов обыкновенных, для серой лесной почвы — больше, чем для черноземов выщелоченных, для подзолистой — больше, чем для серой лесной. Чтобы оценить эти различия, можно воспользоваться уравнением регрессии (54), параметры которого для всех перечисленных почв представлены в табл. 15. С уменьшением содержания органического вещества значения k_{Ca-Na} для почв приближаются к значениям k_{Ca-Na} для глинистых минералов. Однако при этом не исчезает качественное различие между зависимостями k_{Ca-Na} от I для почв и для глинистых минералов: для почв k_{Ca-Na} сильно убывает с увеличением I , тогда как для глинистых минералов эта зависимость выражена слабо.

Представленные материалы позволяют предположить, что изменение k_{Ca-Na} с изменением ионной силы обусловлено обменом на органическом веществе почвы. Это соответствует представлениям о почвенном органическом веществе как обменнике с переменным количеством молекул растворителя и соответствующем влиянии этого фактора на коэффициенты селективности обмена (п. 2.4). Вклад глинистых минералов в обменную способность возрастает по мере уменьшения содержания органического вещества. Подтверждением этому служат данные М.А. Винокурова (1941), изучавшего емкость поглощения органической и минеральной составляющих катионообменной фазы почвы (рис. 18). Хотя известны указания, что емкость поглощения не есть простая арифметическая сумма

Т а б л и ц а 15

Параметры формулы (54), аппроксимирующей зависимость коэффициента селективности обмена $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$ от ионной силы I

Почва	b_0	b_1
Чернозем обыкновенный	0,070	0,27
Чернозем выщелоченный	0,086	0,30
Серая лесная	0,097	0,31
Подзолистая суглинистая	0,121	0,29

емкостей выделяемых из почвы органической и минеральной составляющих, да и различия в качественном составе гумуса не позволяют однозначно связывать емкость поглощения с количеством органического вещества (Горлов, 1979), тем не менее на основании рис. 18 можно предполагать, что, во-первых, наблюдаемое возрастание $k_{\text{Ca}-\text{Na}}$ при переходе от черноземов к серой лесной почве и далее к подзолистой обусловлено возрастанием удельного вклада глинистых минералов в катионообменную емкость и, во-вторых, что в почвах одного типа вероятно усиление зависимости $k_{\text{Ca}-\text{Na}}$ от ионной силы и уменьшение значений $k_{\text{Ca}-\text{Na}}$ с облегчением гранулометрического состава. Это подтверждается данными рис. 17, б для суглинистой и супесчаной почв (Гунар, 1937а) с емкостью поглощения соответственно 0,068 и 0,059 экв/кг. Такое влияние гранулометрического состава на ионообменные свойства почв в пределах одного типа соответствует отмеченному Н.П. Ремезовым (1936) различию состава обменных оснований в суглинистых и супесчаных разностях для всех почв Европейской территории СССР.

В почвах более аридных областей по сравнению с черноземной зоной

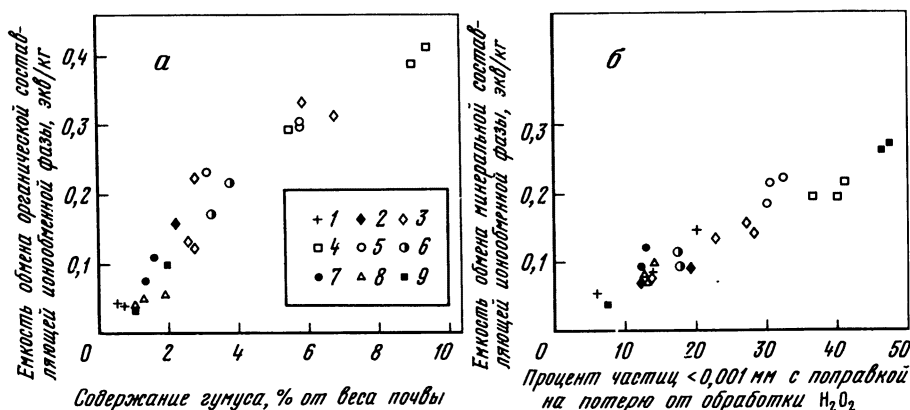


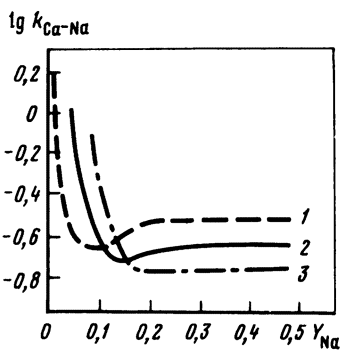
Рис. 18. Емкость обмена органической (а) и минеральной (б) составляющих в горизонтах А и В (Винокуров, 1941)

Почвы: 1, 2 — подзолистые; 3 — серая лесная; 4 — чернозем выщелоченный; 5 — чернозем обыкновенный; 6 — чернозем южный; 7 — каштановая; 8 — серозем; 9 — солодь

содержание органического вещества также оказывает значительное влияние на коэффициенты селективности обмена $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$. В каштановых почвах Сыртового Заволжья, например, зависимости коэффициентов селективности от ионной силы раствора отчетливо выявляются в глубоких горизонтах почвы (Платонова, Пачепский, 1988б), но отсутствуют в подпочве (Барон и др., 1987). Здесь коэффициенты селективности обмена $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$ убывают, как и в черноземах, с увеличением ионной силы. Характер этого убывания для изученных почв лучше описывается не степенной, а экспоненциальной регрессионной зависимостью: $\lg k'_{\text{Ca}-\text{Na}} = 0,339 - 0,307I$, (здесь коэффициент селективности в форме Гапона (38)). Данные работы (Платонова, Пачепский, 1988а) позволяют заключить, что при малых содержаниях обменного натрия коэффициенты селективности

Рис. 19. Влияние ионной силы раствора и доли натрия Y_{Na} в суммарном заряде обменных катионов на коэффициент селективности обмена ($k_{\text{Ca}-\text{Na}}$) в предкавказском черноземе по данным работы (Моргун, Пачепский, 1986)

Ионная сила равна: 1 — 0,02; 2 — 0,1; 3 — 0,5 моль/кг H_2O



обмена $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$ в профиле темно-каштановых почв и южных черноземов довольно тесно коррелируют с содержанием органического вещества (H_0). Так, в диапазоне изменения H_0 от 0,01 до 0,06 кг/кг почвы коэффициент корреляции $k'_{\text{Ca}-\text{Na}}$ и H_0 составляет 0,93, а соответствующее уравнение линейной регрессии $k'_{\text{Ca}-\text{Na}} = -0,082 + 10,5H_0$.

В зональных почвах аридной зоны роль органического вещества в ионном обмене относительно невелика, и $k_{\text{Ca}-\text{Na}}$ приближается к значениям, характерным для глинистых минералов, незначительно изменяясь с изменением ионной силы (см. рис. 17, б). Величина Y_{Na} в этих почвах, как правило, слабо влияет на $k_{\text{Ca}-\text{Na}}$ (при $Y_{\text{Na}} < 0,4 \div 0,5$). Если же в аридной зоне в силу особенностей ландшафта при использовании почв происходит накопление органического вещества, то, по имеющимся данным (Пачепский, Понизовский, 1981; Платонова, Пачепский, 1988б), коэффициенты селективности обмена $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$ оказываются зависящими от ионной силы раствора, причем их значения существенно больше, чем для почв степной зоны (при одних и тех же I и Y_{Na}).

Для черноземов установлено, что при небольших содержаниях обменного Na (< 5%) $k_{\text{Ca}-\text{Na}}$ может сильно возрастать с убыванием Na^+ (рис. 19), т.е. селективность Ca-почвы на Na^+ очень велика — выше, чем у глинистых минералов, но по мере поглощения первых небольших количеств Na резко снижается. При малых Y_{Na} увеличение ионной силы приводит к увеличению селективности на Na^+ , а при больших — к уменьше-

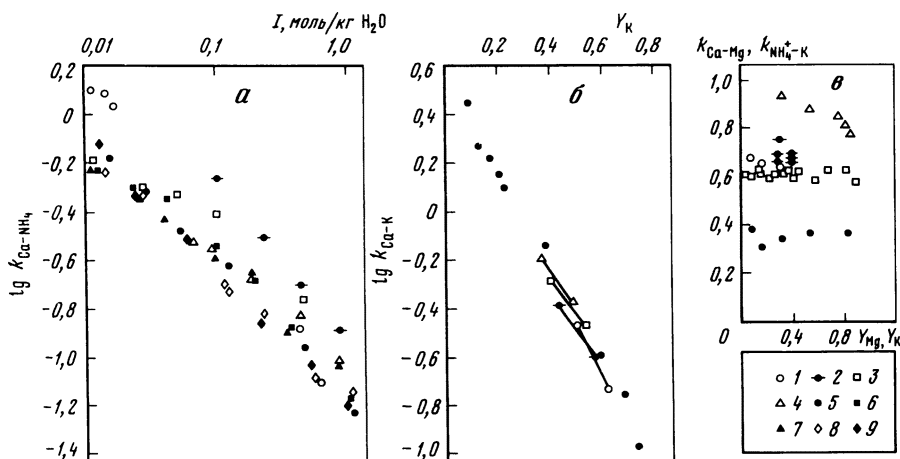


Рис. 20. Зависимости коэффициентов селективности двухкатионного обмена в черноземах от ионной силы раствора (I) и доли одного из катионов (Y) в суммарном заряде обменных катионов

a — обмен Ca^{2+} — NH_4^+ : 1—3 — черноземы обыкновенные (Хаскес, Зеленина, 1935; Гапон, 1937б; Чернов, 1939б), 4—8 — черноземы "слабовыщелоченные" и "средне-выщелоченные" (Хаскес, Зеленина, 1935; Гунар, 1937а), 9 — "деградированный" и "выщелоченный" черноземы (Гунар, 1937а); $б$ — обмен Ca^{2+} — K^+ на черноземах обыкновенных: 1—4 — влияние ионной силы по данным И.И. Гунара (1937б): 1 — $I = 0,5$, 2 — $I = 0,25$, 3 — $I = 0,1$, 4 — $I = 0,05$ моль/кг H_2O , 5 — данные работы Е.Н. Гапона (1937б); $в$ — обмен равнозарядных ионов: 1—3 — обмен Ca^{2+} — Mg^{2+} на черноземах обыкновенных (Горбунов, Королев, 1935; Гапон, 1937б; Антипова-Каратаева, Антипов-Каратаев, 1939), 4 — обмен Ca^{2+} — Mg^{2+} на монтмориллоните (Gheyi, van Bladel, 1975; Hunsaker, Pratt, 1977), 5 — обмен NH_4^+ — K^+ на черноземах (Поляков, 1956)

нию. Все это свидетельствует об определенной очередности при обмене на разных типах сорбционных мест и о различиях в специфическом поглощении Na^+ фракциями органического вещества данной почвы.

Отмеченные закономерности обмена натрия на кальций подтверждаются и данными опытов, описанных в работах (Иванов, 1935; Пряшникова, 1935; Хаскес, Зеленина, 1935; Гунар, 1937, б; и др.)

При обмене других однозарядных катионов на кальций почвы зависимости коэффициентов селективности от I и доли однозарядного катиона в сумме обменных ионов имеют качественное сходство с зависимостью $k_{\text{Ca}-\text{Na}}$ от I и Y_{Na} . На рис. 20 представлены рассчитанные по литературным данным значения $k_{\text{Ca}-\text{NH}_4}$. Здесь зависимость от ионной силы выражена даже сильнее, чем в случае обмена Ca^{2+} — Na^+ . Из рисунка видно, что: а) наиболее высокая селективность черноземов в Ca -форме на аммоний характерна для черноземов обыкновенных с наибольшей емкостью поглощения; для черноземов выщелоченных и деградированных селективность на аммоний несколько выше. При постоянной ионной силе значения $k_{\text{Ca}-\text{NH}_4}$ отличаются от среднего не более чем на 30% на уровне значимости 0,1. Еще меньше различаются значения $k_{\text{Ca}-\text{NH}_4}$ для исследованных образцов черноземов выщелоченных и деградированных: здесь отличие от среднего не превышает 20%.

Экспериментальные данные об изменении $k_{\text{Ca}-\text{NH}_4}$ при постоянной ионной силе опубликованы только для высоких значений Y_{NH_4} (Антипов-Каратаев, Антипова-Каратаева, 1936); они не позволяют сделать вывода о характере зависимости $k_{\text{Ca}-\text{NH}_4}$ от Y_{NH_4} . При меньших Y_{NH_4} зависимость $k_{\text{Ca}-\text{NH}_4}$ от Y_{NH_4} , судя по данным работы А.Т. Кирсанова (1936), имеет тот же характер, что и зависимость $k_{\text{Ca}-\text{Na}}$ от Y_{Na} .

Обмен $\text{Ca}^{2+}-\text{K}^+$ на черноземах обыкновенных впервые исследовался Е.Н. Гапоном (1937б) и А.Т. Кирсановым (1934). Зависимость $k_{\text{Ca}-\text{K}}$ от Y_{K} выражена в большей мере, чем от I и практически одинакова для двух образцов черноземов обыкновенных, взятых в разных районах (рис. 20, б). Для почв аридной зоны, по данным исследователей США (Bower, 1959; и др.), значения $k_{\text{Ca}-\text{K}}$ не зависят от доли K^+ в ППК и существенно выше, чем для черноземов. По-видимому, следует ожидать влияния минералогического состава почв на коэффициенты селективности обмена с участием NH_4^+ и K^+ , поскольку селективность на эти ионы у минералов групп слюд значительно выше, чем у монтмориллонита и каолинита (Schachtschabel, 1940). В частности, для образцов черноземов из разных районов при обмене NH_4^+-K^+ характерны большие различия величин коэффициента селективности: от 0,4 (Поляков, 1956) до 0,9 (Парамонова, 1938). При обмене $\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}$ для черноземов все опубликованные значения коэффициентов селективности лежат в пределах от 0,6 до 0,8 (рис. 20, в). Заметим, что здесь $k_{\text{Ca}-\text{Mg}}^2 = (a_{\text{Ca}}\bar{a}_{\text{Mg}})/(a_{\text{Mg}}\bar{a}_{\text{Ca}})$. Такие же величины можно получить по данным исследований для каштановых почв (Платонова, Пачепский, 1988а, б). Влияние ионной силы раствора на $k_{\text{Ca}-\text{Mg}}$, судя по данным И.И. Гунара (1937б), невелико. Для почв, бедных органическим веществом, как и для глинистых минералов, характерно влияние Y_{Mg} на $k_{\text{Ca}-\text{Mg}}$ (Gheyi, van Bladel, 1975; Hunsaker, Pratt, 1977).

Приведенные примеры иллюстрируют общий вывод: коэффициенты селективности двухкатионного обмена в отсутствие комплексообразования в растворе являются функциями доли одного из катионов в ППК и ионной силы раствора. Характеризовать двухкатионный обмен с участием разнозарядных катионов единственным значением коэффициента селективности можно только в узком диапазоне изменения составов фаз. Коэффициенты селективности двухкатионного обмена в значительной мере генетически обусловлены: в одних и тех же горизонтах почв одного типа при сходных содержаниях органического вещества, гранулометрическом и минералогическом составе можно ожидать близких значений коэффициентов селективности.

Влияние анионного состава почвенных растворов на двухкатионный обмен. Если катион не является потенциалопределяющим, т.е. варьирование его концентрации в рассматриваемых пределах незначительно изменяет потенциал поверхности обменника, то основными факторами его влияния на катионный обмен будут: а) комплексообразование и ассоциация ионов в растворе; б) особенности формирования ионной атмосферы близ поверхности, определяемые зарядом, размером и поляризацией иона; в) проявления специфической адсорбции аниона.

Рассмотрим вначале ситуации, когда фактор "а" доминирует, а факторы "б" и "в" проявляются несильно. Можно ожидать, что тогда коэффициенты

селективности, вычисленные с учетом ассоциации и комплексобразования (согласно модели ионных пар, п. 2.1), будут зависеть от соотношения обменных катионов и эффективной ионной силы так же, как в системах с анионами, не образующими комплексов и ассоциатов. Из числа анионов, доминирующих в почвах аридных и семиаридных областей, более всего этому предположению соответствует SO_4^{2-} .

Для иллюстрации этого положения в работе (Пачепский, Понизовский, 1981) были рассмотрены данные опытов по ионному обмену в системах $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ -почва и $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ -почва, проведенных Бабкоком и Шульцем (Babcock, Schulz, 1963) на почве суглинистого гранулометрического состава, а также на бентоните (Darab, Redly, 1967; Balba, Balba, 1975). Использовали описанный в п. 2.1 вариант МИП, позволяющий учитывать ассоциации ионов в растворе. Для изученной почвы и бентонита $k_{\text{Ca}-\text{Na}}$ в хлоридной системе лишь незначительно варьирует при изменении Y_{Na} и ионной силы. При расчетах по МИП значения коэффициента селективности в сульфатных и хлоридных системах различаются не более чем на 7%. При обмене на бентоните различия несколько выше. Без учета ассоциации ионов в растворе значения $k_{\text{Ca}-\text{Na}}$ для сульфатных систем оказываются на 20–40% больше, чем для хлоридных (в среднем на 27%). Такое различие, очевидно, объясняется именно неучетом образования ионных пар, что оказывается в данном случае существенным не только при больших, но и при малых ионных силах — в разбавленных растворах.

Таким образом, расчет активностей с помощью МИП позволяет уменьшить влияние анионного состава раствора на величины коэффициентов селективности. Это дает возможность в первом приближении сводить задачу изучения ионного обмена к экспериментальному исследованию лишь наиболее простых систем (например, из хлоридов и нитратов). Однако это положение нуждается в уточнении, если одновременно с установлением равновесия пары катионов происходит изменение концентрации потенциалопределяющих ионов (например, OH^-) и, как следствие, изменение самих обменных свойств.

Влияние концентрации ионов гидроксила (и, следовательно, ионов водорода) на обменные свойства проявляется: а) через изменения общего поглощения катионов металлов из раствора и емкости обмена по каждому из катионов и б) через изменение соотношения поглощаемых катионов, что выражается в изменении коэффициентов селективности обмена. Механизмы и модели влияния потенциалопределяющих ионов на поверхностные, в том числе ионообменные, свойства почвенных частиц обсуждаются в гл. 3. Здесь мы приведем только некоторые экспериментальные данные.

Возрастание поглощения катионов металлов из раствора черноземами обыкновенными при повышении pH и концентрации раствора, связанное с обменом ионов водорода на ион металла, иллюстрирует рис. 21, а (образцы из Воронежской и Орловской областей). Влияние pH, вообще говоря, различно для каждого из катионов. Но эти различия можно значительно уменьшить, если использовать комплекс $k''_{\text{H}-\text{Me}} = (a_{\text{Me}}/s_{\text{Me}})^{1/2} \text{Me}/a_{\text{H}}$, где s_{Me} — равновесное содержание катиона $\text{Me}^{z_{\text{Me}}+}$ в почве (в мэкв/100 г).

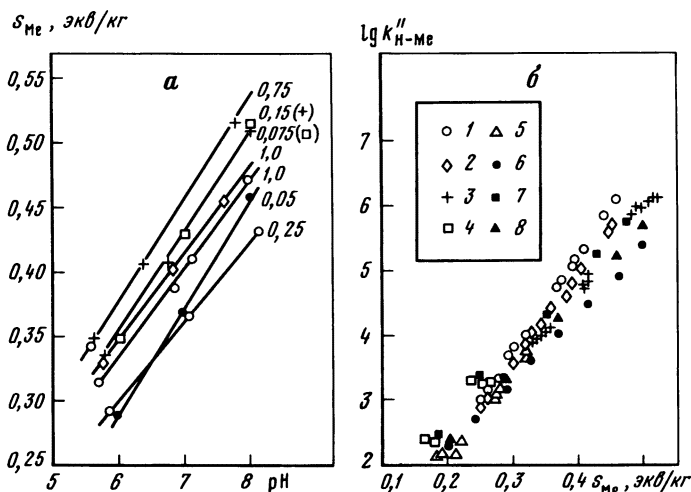


Рис. 21. Зависимости, характеризующие обмен водорода на катионы металлов из раствора для черноземов обыкновенных

a — содержание обменных катионов (s_{Me}) при различных значениях pH раствора и ионной силы (числа у прямых в моль/кг H_2O); *б* — зависимость комплекса K''_{H-Me} от равновесного содержания катиона (s_{Me}) в ионообменной фазе. Ионы металлов: 1, 6 — Na^+ ; 2 — K^+ ; 3 — Mg^{2+} ; 4, 7 — Ca^{2+} ; 5, 8 — Ba^{2+} . 1–5 — экспериментальные данные А.Н. Иванова (1935); 6–8 — то же, А.Е. Кочергина (1938)

Зависимости k'' от количества обменявшихся на H^+ катионов s_{Me} представлены на рис. 21, б. Можно видеть, что для каждого катиона все данные, полученные при разных концентрациях и pH, ложатся на одну и ту же линию. При этом для каждого сочетания катиона и почвы оказывается пригодным уравнение $\lg k''_{H-Me} = b_{0,Me} + b_{1,Me}s_{Me}$. Как можно судить по данным рис. 21, б, оно справедливо при изменении pH от 4 до 8 и изменении концентраций растворов солей металлов от 0,05 до 1 н. (материалы опытов с более высокими концентрациями здесь не рассмотрены). Величина $b_{1,Me}$ близка к значению изменения pH, при котором емкость поглощения по данному катиону возрастает на 10 мэкв/кг. Для исследованных образцов значения $b_{1,Me}$ изменяются в пределах от 0,1 до 0,15, хотя из сообщения И.Н. Антипова-Каратаева (1941) следует, что $b_{1,Me}$ может быть и меньше — до 0,06.

Влияние pH на коэффициенты селективности двухкатионного обмена можно проследить по данным работы (Pratt et al., 1962), в которой приведены результаты изучения обмена $Ca-Na$ в некоторых почвах США. Обработка этих материалов показывает, что, несмотря на различия в минералогическом составе и содержании органического вещества, все рассмотренные почвы снижают селективность на Na^+ при увеличении pH. Это может быть вызвано более энергичным внедрением двухвалентных катионов в ионообменную фазу, насыщенную водородом, по сравнению с одновалентными катионами (см. рис. 21). Уменьшение коэффициента селективности невелико — k_{Ca-Na} снижается в среднем на 11% при увеличении pH на единицу.

Коэффициенты селективности обмена в трехкатионных системах. Рассмотрим трехкатионный обмен при постоянных значениях ионной силы и суммы поглощенных катионов в отсутствие комплексобразования в растворе. Поскольку равновесие задается шестью величинами (тремя концентрациями катионов в растворе и тремя содержаниями обменных катионов), из теории размерностей следует, что коэффициент селективности обмена теоретически может зависеть от четырех безразмерных показателей, характеризующих соотношения катионов в растворе и ионообменной фазе. Далее в качестве таких показателей при рассмотрении обмена $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+$ приняты $Y_{\text{Na}}, Y_{\text{Mg}}, \pi_1 = m_{\text{Mg}}/(m_{\text{Mg}} + m_{\text{Ca}}), \pi_2 = m_{\text{Mg}}/(m_{\text{Mg}} + m_{\text{Na}})$, а при изучении обмена $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{K}^+$ приняты $Y_{\text{K}}, Y_{\text{Ba}}, \pi_1 = m_{\text{Ba}}/(m_{\text{Ba}} + m_{\text{Ca}}), \pi_2 = m_{\text{Ba}}/(m_{\text{Ba}} + m_{\text{K}})$.

При нахождении зависимости от четырех переменных в общем случае необходим большой объем данных. Уменьшить число показателей позволяет предположение о том, что в поликатионном обмене катионы одинакового заряда неразличимы при обмене на катионы другого заряда. Можно рассматривать коэффициенты селективности обмена суммы катионов одного заряда на сумму катионов другого заряда. В этом случае число показателей, от которых зависит коэффициент селективности, будет меньше. В упомянутых выше трехкатионных системах при обмене однозарядного катиона (K^+ или Na^+) на сумму двухзарядных ($\text{Ca}^{2+} + \text{Ba}^{2+}$ или $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) этих показателей, кроме ионной силы, может быть только два (например, доля однозарядного катиона в суммарном заряде обменных катионов и величина π_1). На рис. 22 представлены результаты проверки этого предположения по материалам опытов с черноземами. Можно заключить, что а) изменение в широких пределах соотношения двухзарядных катионов в растворе не оказывает влияния на коэффициент селективности обмена их суммы на однозарядный катион; б) коэффициенты селективности обмена суммы двухзарядных катионов несколько отличаются от коэффициентов селективности обмена каждого из этих катионов в двухкатионном обмене. Таким образом, для исследованных черноземов гипотеза о неразличимости двухзарядных катионов при обмене на однозарядный оказывается приемлемой, если ни один из двухвалентных катионов не преобладает в растворе.

Для почв аридной зоны в качестве модели для описания обмена $(\text{Ca} + \text{Mg})^{2+}$ на Na^+ часто применяют уравнение концентрационной изотермы Гапона в виде

$$\text{ESR} = k_G \cdot \text{SAR}, \quad (55)$$

где $\text{ESR} = s_{\text{Na}}/(s_{\text{Ca}} + s_{\text{Mg}}) = Y_{\text{Na}}/(1 - Y_{\text{Na}})$; $\text{SAR} = m_{\text{Na}}/\sqrt{(m_{\text{Ca}} + m_{\text{Mg}})}$;

m — концентрации в растворе, моль/м³; k_G — константа. В последнее время часто используют не SAR, а величину SAR*, рассчитанную с учетом ассоциации ионов в растворе. Значения SAR* на 5–20% больше, чем SAR (Spósito, Mattigod, 1977). Путем усреднения данных для нескольких десятков почв аридной зоны было найдено значение коэффициента селективности — $k_G = 0,015 (\text{моль/м}^3)^{-1/2}$, рекомендуемое для использования, в частности

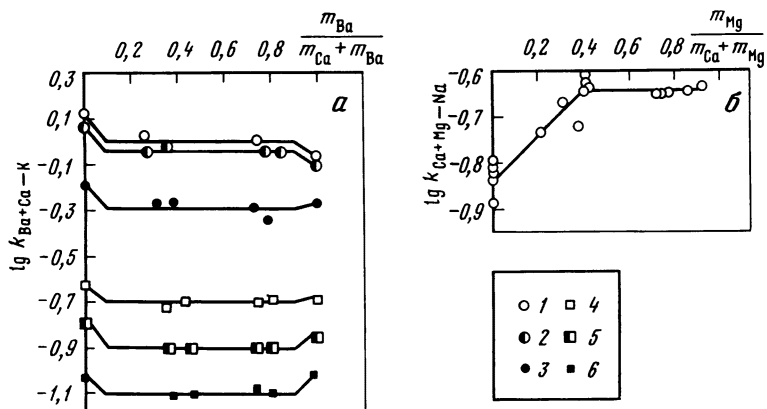


Рис. 22. Коэффициенты селективности обмена суммы двухзарядных катионов на однозарядный в зависимости от соотношения концентраций двухзарядных катионов в растворе и ионной силы (I)

a — обмен $Ba^{2+} + Ca^{2+}$ на K^+ в черноземе обыкновенном по данным Е.Н. Гапона (19376): 1 — $I = 0,011$, 2 — $I = 0,014$, 3 — $I = 0,07$, 4 — $I = 0,14$, 5 — $I = 0,26$, 6 — $I = 0,5$ моль/кг H_2O ; b — обмен $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ на Na^+ в черноземе обыкновенном при $I = 0,1$ моль/кг H_2O по данным работы (Антипова-Каратаева, Антипов-Каратаев, 1939)

при оценке качества оросительной воды (Bresler et al, 1982). Линейность связи ESR и SAR не является непреложным правилом: описаны случаи существенно нелинейных связей (Sheta et al., 1981).

В работе (Моргун, Пачепский, 1986) сопоставлены зависимости ESR от SAR для двух черноземов — обыкновенного и предкавказского, полученные при постоянной ионной силе 0,1 моль/кг H_2O растворов хлоридов кальция, магния и натрия. Для обыкновенного чернозема гипотеза об адекватности линейной модели (55) не отвергается и значение k_G составляет 0,0095. Для предкавказского чернозема, если ни один из двухзарядных катионов не преобладает в растворе, т.е. когда $0,1 < \pi_1 < 0,8$, в диапазонах значений $SAR < 10$ и $SAR > 30$ зависимость ESR от SAR близка к таковой для чернозема обыкновенного. При промежуточных значениях SAR, соответствующих $0,09 < ESR < 0,25$, т.е. $0,08 < Y_{Na} < 0,21$, проявляются некоторые различия в ионообменных свойствах двух рассматриваемых образцов черноземов (так, при $SAR = 20$ в черноземе обыкновенном $Y_{Na} = 0,15$, а в предкавказском $Y_{Na} = 0,12$). На линию $ESR = 0,0095SAR$ попадают также и точки, изображающие результаты опытов К.К. Гедройца (1975) для чернозема обыкновенного. В целом близость селективности черноземов при ионном обмене на Na^+ , отмеченная выше при рассмотрении двухкатионного обмена, проявляется и в трехкатионном обмене.

Найденные значения k_G в растворах хлоридов для черноземов меньше, чем для почв аридной зоны.

Характер зависимости ESR от SAR и, следовательно, значения k_G изменяются в случае преобладания в растворе одного из двухзарядных катионов. При небольших SAR в пределах от 0 до 20 приближение π_1 к единице

вызывает падение значений k_G в 3–4 раза, а приближение π_1 к нулю – возрастание k_G на порядок. Двух безразмерных параметров (π_1 и Y_{Na}) достаточно, чтобы при постоянной ионной силе определить значение коэффициента селективности. Зависимость k_G от π_1 в диапазоне $0,1 < \pi_1 < 0,8$ выражена слабо, и, следовательно, для большинства реальных составов почвенных растворов можно ограничиться только зависимостью k_G от Y_{Na} и ионной силы.

Рассмотрение коэффициентов селективности обмена пар катионов показывает, что в предкавказском черноземе k_{Ca-Mg} зависит в основном от двух параметров – Y_{Mg} и π_2 . Селективность на Mg^{2+} максимальна в отсутствие Na^+ и снижается (при $Y_{Mg} = \text{const}$) по мере уменьшения π_2 , т.е. увеличения отношения $Na^+ : Mg^{2+}$ в растворе. При постоянном π_2 коэффициент селективности обмена $Ca^{2+} - Mg^{2+}$ уменьшается с увеличением содержания Mg^{2+} в ППК. Это явление отмечено для глинистых минералов и почв с умеренным содержанием органического вещества (Gheyi, van Bladel, 1975). В то же время для чернозема обыкновенного, исследованного Т.А. Лобановой (1955), четкой зависимости k_{Ca-Mg} от Y_{Mg} и от π_2 нет. Рассмотрение данных по обмену $Ca-Na$ показало, что k_{Ca-Na} в основном зависит от двух параметров: π_1 и Y_{Na} . С увеличением π_1 , т.е. с увеличением доли Mg^{2+} в сумме Ca^{2+} и Mg^{2+} , коэффициент селективности обмена $Ca-Na$ снижается. Для чернозема обыкновенного, исследованного Т.А. Лобановой, величины π_1 и Y_{Na} не оказывают влияния на k_{Ca-Na} .

Таким образом, известные данные по трехкатионному обмену показывают, что количество безразмерных параметров, от которых зависит коэффициент селективности обмена пары катионов в трехкатионном обмене, может изменяться от нуля до двух.

Гистерезисные и температурные эффекты. Явление гистерезиса ионного обмена было впервые обнаружено Е.Н. Ивановой (1933). Приводя в контакт с обыкновенным черноземом, находившимся в кальциевой моноформе, растворы $NaCl$ разной концентрации и затем разбавляя их так, чтобы в результате объемы прилитого раствора и количество Na^+ в системе были одинаковы, автор наблюдала зависимость содержания обменного Na^+ от концентрации исходно прилитых растворов. Позднее гистерезис обмена с участием Na^+ не изучался, хотя важность этого явления очевидна (например, в связи с прогнозом действия гипсования).

Обработка данных опытов с черноземом предкавказским (Моргун, Пачепский, 1986) показала, что гистерезис обмена суммы $Ca^{2+} - Mg^{2+}$ на Na^+ весьма значителен (рис. 23, а). Можно отметить, что а) ход графика обратной изотермы обмена (зависимости ESR от SAR, полученной при убывании содержания Na в ППК – рассолонцевании) зависит в первую очередь от достигнутых при предшествовавшем осолонцевании значений Y_{Na} ; б) коэффициенты селективности обмена $Ca^{2+} - Na^+$ на обратных изотермах значительно выше, чем на прямой изотерме, соответствующей осолонцеванию. То же дает и обработка данных Л.Я. Мамаевой (1956), которая изучала равновесия обмена после приливания растворов сульфата кальция к образцам чернозема обыкновенного, содержащего высокий процент обменного натрия (рис. 23, б).

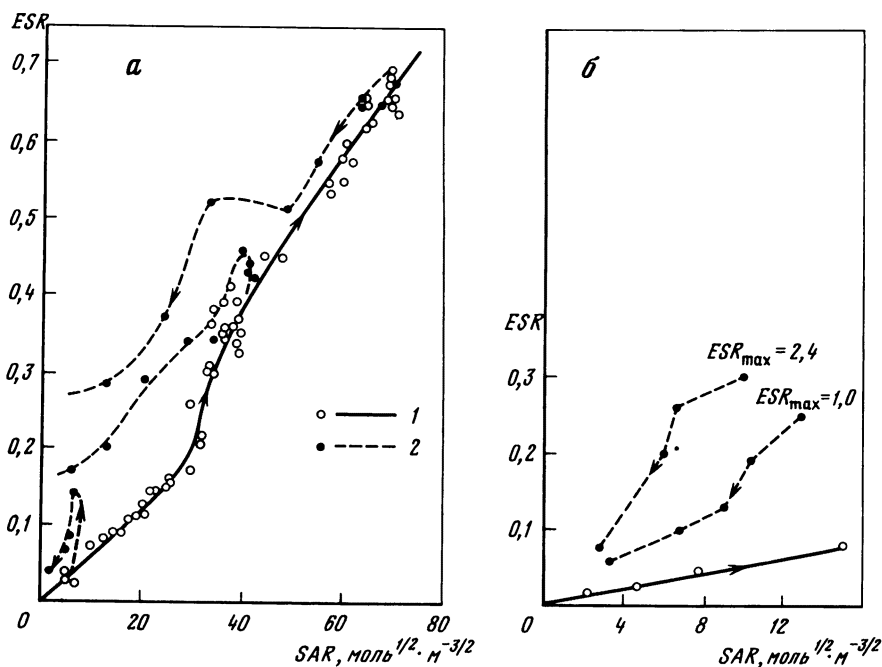


Рис. 23. Гистерезис катионного обмена в черноземах

1 — насыщение ППК натрием, 2 — вытеснение Na^+ двухзарядными катионами; а — чернозем предкавказский (Моргун, Пачепский, 1986), б — чернозем обыкновенный (Антипова-Каратаева, Антипов-Каратаев, 1939; Мамаева, 1956)

В почве в естественных условиях равновесие ионного обмена может соответствовать разным участкам прямой и обратной изотерм. Этим отчасти может объясняться высокий разброс значений коэффициентов селективности, рассчитанных по данным о составе фаз почв естественного сложения, о котором иногда сообщают авторы публикаций. При изучении катионного обмена в контролируемых условиях коэффициенты вариации коэффициентов селективности не превосходят 20%. Чрезвычайно высокие значения коэффициентов селективности обмена $\text{Ca}-\text{Na}$, характерные для солонцов, и необычный ход зависимостей $k_{\text{Ca}-\text{Na}}$ от I и Y_{Na} для этих почв (Дараб и др., 1988) тоже могут объясняться гистерезисными эффектами.

Влияние температуры на ионообменные равновесия в целом тем больше, чем больше вытесняемого противоиона содержится в ППК (Хаскес, Зеленина, 1935; Филзп, Харгитаи, 1977). Но и здесь могут проявляться особенности, связанные с неоднородностью ионообменной фазы. Для предкавказского чернозема при небольших содержаниях Mg^{2+} и Na^+ в ППК (Y_{Mg} и Y_{Na} менее 0,1) снижение температуры при сохранении состава раствора приводило к большему вытеснению Ca^{2+} ; при $Y_{\text{Na}} > 0,12$ и $Y_{\text{Mg}} > 0,12$ уменьшение температуры вызвало снижение содержания обменного Mg^{2+} и увеличение содержания обменного Na^+ .

В целом содержание данного раздела показывает, что коэффициенты

селективности обмена пар катионов в ППК зависят от ионной силы, безразмерных комплексов — соотношений концентраций в растворе и доли одного из обменных катионов в их сумме, pH раствора, температуры. При вытеснении Na^+ из ППК коэффициенты селективности обмена на Na^+ почвы зависят еще от исходного содержания обменного Na^+ . При построении эмпирических формул, связывающих коэффициенты селективности с перечисленными показателями, программы экспериментов должны предусматривать их варьирование во всем диапазоне, который может встретиться при использовании этих формул. Можно ожидать, что в одноименных генетических горизонтах почв одного типа при сходном минералогическом и гранулометрическом составе, а также близких содержаниях органического вещества указанные эмпирические формулы будут близки.

2.6. Комплексные модели равновесного распределения ионов между фазами почв

В предыдущих разделах были рассмотрены модели отдельных групп процессов, оказывающих значительное влияние на распределение ионов между фазами почв. Объединение этих моделей позволяет строить комплексную модель совместного протекания процессов массообмена фаз и установления равновесия в почвенной химической системе. Анализ необходимых для этого понятий и подходов был начат в п. 2.3, где обсуждены представления об инертных (консервативных) и вполне подвижных (неконсервативных) компонентах, а также описаны возможные варианты структуры модели. Состав конкретных моделей зависит от наборов компонентов и эффективных фаз, принимаемых во внимание.

Данный раздел посвящен моделированию распределений между фазами почв ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+ , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , участвующих в процессах растворения—осаждения гипса и кальцита, катионного обмена, ассоциации ионов в растворе, диссоциации угольной кислоты и воды. Этот набор ионов и соответствующая система процессов во многих аспектах являются доминирующими в почвах аридных и семиаридных областей и традиционно служат объектом исследований, проводимых методом математического моделирования. Можно перечислить модели совместного действия катионного обмена $\text{Na}-\text{Ca}$ и растворения—осаждения кальцита (Зеленина—Черникова, 1936), ионного обмена $\text{Ca}-\text{Na}$, $\text{Ca}-\text{Mg}$ и растворения—осаждения гипса (Dutt, Doneen, 1963), ионного обмена $\text{Ca}-\text{Na}-\text{Mg}$ и растворения—осаждения гипса и кальцита (Tanji et al., 1972), тех же процессов с дополнением диссоциации угольной кислоты и воды (Мироненко и др., 1981 б; Теоретические основы..., 1982; Горев, Пелешенко, 1984; Jury et al., 1978; Pachepsky et al., 1979; Oster, Frenkel, 1980; Elprince, 1986; Russo, 1986; и др.). В качестве примера рассмотрим некоторые результаты, полученные при разработке и применении комплексной модели, предложенной в работах (Мироненко и др., 1981б; Платонова, Пачепский, 1988б).

Система уравнений и реализация моделей на ЭВМ. Входными величинами модели служат: 1) суммарные (T) массы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- в почвенном растворе, ионообменной фазе и твердых солевых фазах (гипсе и кальците, если они есть), экв/кг почвы; 2) влагосодержание

(w), кг H_2O /кг почвы; 3) значения массы нерастворяющей влаги (воды, относящейся к нерастворяющему объему, см. п. 3.2), w_1^* и w_2^* для одно- и двухзарядных анионов, соответственно, кг H_2O /кг почвы; 4) давление CO_2 в газовой фазе (p_{CO_2}), Па; 5) эмпирическая зависимость емкости катионного обмена (S , экв/кг почвы) от pH почвенного раствора; 6) эмпирические зависимости коэффициентов селективности обмена (k_{Ca-Na} и k_{Mg-Na} или k_{Ca-Mg}) от состава фаз почвы (согласно разделам 2.4 и 2.5).

Основными выходными величинами модели являются: 1) концентрации ионов в почвенном растворе ($m_{Ca^{2+}}$, $m_{Mg^{2+}}$, m_{Na^+} , m_{H^+} , $m_{SO_4^{2-}}$, m_{Cl^-} , $m_{HCO_3^-}$, $m_{CO_3^{2-}}$, m_{OH^-} , $m_{NO_3^-}$), моль/кг H_2O ; 2) содержания катионов в ионообменной фазе ($s_{Ca^{2+}}$, $s_{Mg^{2+}}$, s_{Na^+}), экв/кг; 3) содержания гипса и кальцита (H_r и H_k) в твердых солевых фазах, кг/кг почвы.

Попутно вычисляются активности ионов в растворе и эффективная ионная сила.

Первую группу уравнений модели составляют уравнения материального баланса (сохранение массы для консервативных компонентов)

$$\begin{aligned} T_{Ca^{2+}} &= 2(w - w_2^*) m_{Ca^{2+}} + s_{Ca^{2+}} + 11,63 H_r + 20 H_k; \\ T_{Mg^{2+}} &= 2(w - w_2^*) m_{Mg^{2+}} + s_{Mg^{2+}}; \\ T_{Na^+} &= (w - w_1^*) m_{Na^+} + s_{Na^+}; \\ T_{SO_4^{2-}} &= 2(w - w_2^*) m_{SO_4^{2-}} + 11,63 H_r; \\ T_{Cl^-} &= (w - w_1^*) m_{Cl^-}; \\ T_{NO_3^-} &= (w - w_1^*) m_{NO_3^-}. \end{aligned} \quad (56)$$

Здесь числовые множители обеспечивают переход от одной системы единиц измерения массы в другой.

Во вторую группу входят уравнения электронейтральности (сохранения заряда):

$$\begin{aligned} 2(m_{Ca^{2+}} + m_{Mg^{2+}}) + m_{Na^+} + m_{H^+} &= \\ = 2(m_{SO_4^{2-}} + m_{CO_3^{2-}}) + m_{Cl^-} + m_{NO_3^-} + m_{HCO_3^-} + m_{OH^-}; \\ s_{Ca^{2+}} + s_{Mg^{2+}} + s_{Na^+} &= S. \end{aligned} \quad (57)$$

Третью группу составляют выражения для термодинамических констант произведения растворимости гипса и кальцита. Однако они не имеют вид точных равенств типа (7), соответствующих насыщению раствора по гипсу и кальциту; предполагается выполнение неравенств

$$a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}} a_{H_2O}^2 \leq k_r; \quad a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} \leq K_k, \quad (58)$$

т.е. возможно либо недонасыщение, либо насыщение.

Далее следуют полуэмпирические уравнения для описания ионообменных равновесий вида (37) или (38).

Для вычисления активностей ионов в растворе служит модель ионных

Таблица 16

Схема и результаты опытов по искусственному засолению образцов почвы (Dutt, Doneen, 1963)

Вариант опыта	Добавлено при засолении, мэкв/кг					Общее содержание солей, %
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
Исходное содержание обменных катионов: Ca ²⁺ – 240,6, Mg ²⁺ – 4,8, Na ⁺ – 2,5 мэкв/кг						
A1	Нет	Нет	20	Нет	20	0,12
A2	„	„	40	„	40	0,23
A3	„	„	80	„	80	0,47
A4	„	„	60	„	160	0,94
B1	„	„	20	15	5	0,14
B2	„	„	40	30	10	0,27
B3	„	„	80	60	20	0,54
B4	„	„	160	120	40	1,09
Исходное содержание обменных катионов: Ca ²⁺ – 105,9; Mg ²⁺ – 149,7, Na ⁺ – 2,5 мэкв/кг						
B1	15	Нет	5	15	15	0,13
B2	30	„	10	30	10	0,26
B3	60	„	20	60	20	0,53
B4	120	„	40	120	40	1,05
Г1	Нет	15	5	15	5	0,12
Г2	„	30	10	30	10	0,24
Г3	„	60	20	60	20	0,48
Г4	„	120	40	120	40	0,95

Примечание. Расчеты выполнены по программе LIBRA.

пар (10)–(12) с той поправкой, что в выражение для эффективной ионной силы включаются концентрации H⁺ и OH⁻.

Управление содержаниями неконсервативных компонентов системы, которые могут меняться из-за связи с атмосферой, осуществляют первые три уравнения системы (22) и уравнение диссоциации воды

$$a_{\text{H}^+} + a_{\text{OH}^-} = K_w, \quad (59)$$

где $pK_w = 14$.

Полученная система уравнений очень сложна и может быть решена только на ЭВМ. В работе (Мироненко и др., 1981б) предложен метод решения этой системы, основанный на учете ее структуры, путем редуцирования — сведения к решению нескольких задач меньшей размерности с использованием алгоритмов стандартных методов вычислений. Е.В. Мироненко составлена программа для ЭВМ под названием LIBRA (весы — лат.). Далее под этим же названием, подчеркивающим, что в основе ее лежат уравнения баланса — сохранения массы, упоминается и сама комплексная модель.

Замечание об адекватности. Несмотря на большое количество уравне-

Концентрации в насыщенных вытяжках, мэкв/кг H ₂ O					
Ca ²⁺		Mg ²⁺		Na ⁺	
эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
Исходное содержание обменных катионов: Ca ²⁺ – 240,6, Mg ²⁺ – 4,8 Na ⁺ – 2,5 мэкв/кг					
23,8	20,4	Нет	Нет	18,7	19,9
45,6	43,8	„	„	43,2	43,2
74,8	71,0	„	„	91,8	94,7
129,2	126,8	„	„	217,7	216,5
26,2	26,4	„	„	21,1	20,1
24,4	29,6	„	„	39,8	38,5
30,6	29,4	„	„	81,0	74,9
25,8	29,0	„	„	153,7	150,0
Исходное содержание обменных катионов: Ca ²⁺ – 105,9; Mg ²⁺ – 149,7, Na ⁺ – 2,5 мэкв/кг					
16,4	18,0	24,2	23,6	6,4	7,3
27,6	31,2	45,0	37,6	10,3	11,1
34,4	35,8	48,2	45,2	24,1	23,5
41,4	45,6	55,2	55,6	50,0	44,8
12,4	16,4	27,6	27,2	5,0	4,4
20,6	29,2	51,8	52,0	10,3	11,4
27,6	30,2	82,8	79,8	25,9	24,5
31,0	29,0	158,6	163,2	55,2	54,5

ний, LIBRA — модель упрощенная. Она основывается на множестве допущений, значимость которых в общем случае трудно оценить априори. Одно из них — использование усредненных по всей массе почвы концентраций ионов в растворе, содержания твердых солевых фаз и обменных катионов, уже обсуждалось в п. 1.3 и 2.1. Лишь в качестве первого приближения можно рассматривать постоянство значений масс нерастворяющейся влаги, единую для всех составов раствора зависимость суммы обменных катионов от pH, учет в числе кальцийсодержащих твердых фаз только гипса и кальцита и др. Поэтому точность модели требует исследования и сопоставления с точностью величин, используемых в качестве исходных при расчетах. Наиболее подходящей для этой цели является процедура проверки адекватности, описанная в п. 1.4.

Оценка точности модели по данным экспериментов в контролируемых условиях. В работе (Dutt, Doneen, 1963) описаны опыты по искусственному засолению почвы (глинистого суглинка). Часть образцов почвы переводили в кальциевую моноформу, затем отмывали дистиллированной водой и высушивали до воздушно-сухого состояния. Определяли исходные содержания обменных катионов. Потом образцы искусственно засоляли:

увлажняли порциями растворов NaCl или смесей NaCl с Na_2SO_4 , CaSO_4 или MgSO_4 . Каждая порция раствора увлажняла образец до полной влагоемкости; затем его высушивали, вновь подавали порцию раствора и т.д. В результате были получены образцы, содержавшие известные количества катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и анионов SO_4^{2-} , Cl^- на 1 кг почвы. Для каждого из этих образцов определили содержания катионов в жидкой фазе при увлажнении до полной влагоемкости (в насыщенной вытяжке). Схема опыта приведена в табл. 16.

В качестве входных данных в соответствии с приведенным выше перечнем задали следующие величины. Влагосодержание $w = 0,47$ кг H_2O /кг почвы; масса нерастворяющей влаги $w_1^* = 0,06$ кг/кг по данным исследований на той же почве из работы (Dutt, 1962); $w_2^* = 0$; $p_{\text{CO}_2} = 0,001$ МПа; $S = 0,2479$ экв/кг = const; $k_{\text{Ca-Mg}} = 0,67$ по данным опытов с той же почвой (Dutt, 1962); $k_{\text{Ca-Na}}$ по данным опытов с засолением почвы в кальциевой форме растворами NaCl (варианты А1–А4 по табл. 16) варьировали несильно (0,30; 0,30; 0,32 и 0,29). Для расчетов в остальных вариантах использовали среднее значение $k_{\text{Ca-Na}} = 0,30$.

В результате расчета перераспределения ионов между фазами почвы после засоления были получены значения концентраций ионов в растворе, в ионообменной фазе и в твердой солевой фазе — в вариантах с засолением сульфатами (серии Б, В, Г) в осадок выпал гипс. Рассчитанные и измеренные концентрации катионов в насыщенных вытяжках сопоставляются в табл. 16. Соответствие в целом удовлетворительно. Насыщенная вытяжка недонасыщена по гипсу на 5–10%.

Другой пример воспроизведения моделью LIBRA хода лабораторных экспериментов приведем по данным работы (Cruz-Romero, Coleman, 1974). Почву (пылеватый суглинок) переводили в смешанную Na–Ca-форму с известным соотношением $s_{\text{Na}}:s_{\text{Ca}}$. Затем через суспензию, исходно содержащую почву, кальцит (мел) и дистиллированную воду в отношении 6:250:25 по массе, пропускали газовую смесь CO_2 – N_2 с 10% углекислоты. После стабилизации значений pH определяли содержание в растворе Ca^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

Входные данные модели: суммарные массы Ca^{2+} и Na^+ известны; $w = 4,17$ кг/кг; $w_1^* = 0,06$ кг/кг; $w_2^* = 0$; $p_{\text{CO}_2} = 0,01$ МПа; $Q = 0,21$ экв/кг = const; коэффициент селективности обмена Ca–Na авторы экспериментальной работы определили в независимых опытах с обменом из растворов хлоридов: в (38) $k_G = 0,0188$ моль $^{-1/2} \cdot \text{м}^{3/2}$.

Результаты измерений и расчета состава раствора даны в табл. 17; соответствие представляется удовлетворительным, некоторое рассогласование по Na^+ можно отнести на счет гистерезиса обмена.

Аналогичные приведенным результаты были получены и по данным других опытов (Мироненко и др., 1981б); модель LIBRA дает хорошее воспроизведение действия системы процессов массообмена, характерной для почв аридных и семиаридных областей.

Расчет состава фаз почв при естественной влажности по составу фаз после водной вытяжки. Несмотря на то что важнейшим элементом среды обитания растений является почвенный раствор, засоленные почвы до сих пор характеризуют чаще всего по данным анализа водной вытяжки. Начиная с исследований Н.И. Курбатова (1926) известно, что водная вытяжка

Таблица 17

Рассчитанный по модели LIBRA и измеренный (Cruz-Romero, Coleman, 1974) состав равновесного раствора в суспензии "почва в Ca-Na-форме-кальцит-вода"

№ опыта	Начальное содержание обменного Na^+ , экв/кг	pH раствора		Состав раствора, мэкв/кг H_2O					
		расч.	эксп.	Na^+		$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$		Ca^{2+}	
				расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
1	0,210	7,10	7,19	24	26	25	27	1,1	—
2	0,105	6,90	6,81	13	10	15	12	2,4	2,1
3	0,042	6,74	6,65	6	3	10	9	4,6	4,6

дает искаженное представление о составе жидкой фазы почв при естественной влажности (Шаврыгин, 1947а; Молодцов, 1975; Зеличенко, Соколенко, 1984). При полных комплексных стационарных исследованиях миграции ионов в почвах изучался именно режим состава почвенных растворов (Ковда, 1947; Быстрицкая и др., 1981). Однако остается непреложным фактом, что огромный материал о результатах водной миграции ионов и аккумуляции солей в почвах степной и аридной зон накоплен и обобщен именно по данным водных вытяжек. Поэтому неизменный интерес исследователей привлекает задача предсказания состава фаз почв при естественной влажности по данным водных вытяжек. Известно несколько эмпирических математических моделей для определения содержания некоторых ионов. Но применимость их ограничена теми почвами, для которых они были получены.

Обсуждаемая в данном разделе комплексная модель LIBRA может использоваться, в частности, для расчетов изменений состава фаз почвы, связанных с изменением влагосодержания при упаривании или добавлении дистиллированной воды, т.е. когда суммарные массы рассматриваемых ионов не меняются. Именно этот случай возникает при приготовлении водной вытяжки. Следовательно, если после проведения водной вытяжки определены содержания обменных катионов и содержания гипса и кальцита, то будут известны основные входные величины модели LIBRA — суммарные массы ионов на 1 кг почвы и емкость катионного обмена. Они могут быть получены по формулам:

$$\begin{aligned}
 T_{\text{Ca}^{2+}} &= h_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{BB}} + s_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{BB}} + 11,63H_{\text{Г}}^{\text{BB}} + 20H_{\text{К}}^{\text{BB}}; \\
 T_{\text{Mg}^{2+}} &= h_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{BB}} + s_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{BB}}; \\
 T_{\text{Na}^{2+}} &= h_{\text{Na}^{+}}^{\text{BB}} + s_{\text{Na}^{+}}^{\text{BB}}; \\
 T_{\text{Cl}^{-}} &= h_{\text{Cl}^{-}}^{\text{BB}}; \quad T_{\text{NO}_3^{-}} = h_{\text{NO}_3^{-}}^{\text{BB}}; \\
 T_{\text{SO}_4^{2-}} &= h_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{BB}} + 11,63H_{\text{Г}}^{\text{BB}}; \\
 S &= s_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{BB}} + s_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{BB}} + s_{\text{Na}^{+}}^{\text{BB}},
 \end{aligned} \tag{60}$$

где h^{BB} — содержание иона в водной вытяжке, экв/кг; s^{BB} — содержание

иона в ионообменной фазе после проведения водной вытяжки, экв/кг; H^{BB} — содержание твердых солей после водной вытяжки, кг/кг. В работе (Барон и др., 1987) отмечено, что если положить H_{Γ}^{BB} и H_{κ}^{BB} равными нулю, то составы почвенного раствора и обменных катионов при естественной влажности, предсказываемые моделью LIBRA, не изменятся, а абсолютные содержания гипса и кальцита будут предсказаны с ошибкой, но если последние неважны, то можно вести расчеты, полагая $H_{\Gamma}^{BB} = H_{\kappa}^{BB} = 0$. Такой прием использован ниже.

Проверка описанного способа расчета состава фаз при естественной влажности проводилась по данным массовых анализов. Для образцов из глубоких горизонтов темно-каштановой легкоглинистой глубокосолончаковой почвы и грунтов из подпочвы были получены сопряженные данные о составах поровых растворов и обменных катионах при естественной влажности и о составе водной вытяжки и содержаниях обменных катионов после получения водной вытяжки. Все 24 группы данных приведены в работе (Барон и др., 1987). Их анализ показал, что водная вытяжка приводит к существенным изменениям в составах фаз. На рис. 24, а сопоставлены содержания обменного Na^+ в одних и тех же образцах при естественной влажности (ЕВ) и после водной вытяжки (ВВ). Несмотря на то что при естественной влажности s_{Na} колеблется в довольно широких пределах (от 18 до 30% емкости катионного обмена), после водной вытяжки во всех образцах содержание Na^+ лежит в пределах 5–10% емкости, причем снижение содержания обменного Na^+ не зависит от исходного его значения. От 40 до 80% обменного Na^+ при водной вытяжке переходит в жидкую фазу.

С целью характеристики точности исходных данных для моделирования оценили, насколько точно при обычной погрешности массовых анализов выполняются основные уравнения модели — уравнения сохранения массы. Для этого сопоставили значения суммарных масс Na^+ и Mg^{2+} , вычисленных при естественной влажности (по формулам (56), далее обозначены $T_{\text{Na}^+}^{\text{ЕВ}}$ и $T_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{ЕВ}}$) и по данным после водной вытяжки (по формулам (60), далее — $T_{\text{Na}^+}^{\text{ВВ}}$ и $T_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{ВВ}}$). Чтобы вычислить $T_{\text{Na}^+}^{\text{ЕВ}}$ и $T_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{ЕВ}}$, нужно располагать значениями w_1^* и w_2^* . Величину w_1^* оценили по значениям $T_{\text{Cl}^-}^{\text{ЕВ}}$ и $T_{\text{Cl}^-}^{\text{ВВ}}$, предположив, что они равны, тогда $w_1^* = w - h_{\text{Cl}^-}^{\text{ВВ}}/m_{\text{Cl}^-}^{\text{ЕВ}}$. Вычисления показали, что аналитические погрешности обуславливают значительный разброс значений w_1^* и в некоторых случаях приводят к отрицательным величинам w_1^* . При дальнейших вычислениях w_1^* были приняты равными для тех групп данных, у которых по концентрациям Cl^- эта величина оказалась меньше нуля. Вычисленные с учетом этого $T_{\text{Na}^+}^{\text{ЕВ}}$ сопоставлены с $T_{\text{Na}^+}^{\text{ВВ}}$ на рис. 24, б.

Можно видеть, что эти величины довольно близки между собой. Среднее значение отношения $T_{\text{Na}^+}^{\text{ЕВ}}/T_{\text{Na}^+}^{\text{ВВ}}$ равно 1,08; среднее квадратичное отклонение (СКО) равно 0,12. Хотя величины w_1^* определяются с большим разбросом, игнорировать их нецелесообразно. Это следует из данных рис. 24, в, где сопоставлены $T_{\text{Na}^+}^{\text{ВВ}}$ и $\bar{T}_{\text{Na}^+}^{\text{ЕВ}}$ — суммарные массы Na^+ , вычисленные при $w_1^* = 0$. Здесь уже среднее значение $\bar{T}_{\text{Na}^+}^{\text{ЕВ}}/T_{\text{Na}^+}^{\text{ВВ}}$ равно 1,18 при СКО = 0,22.

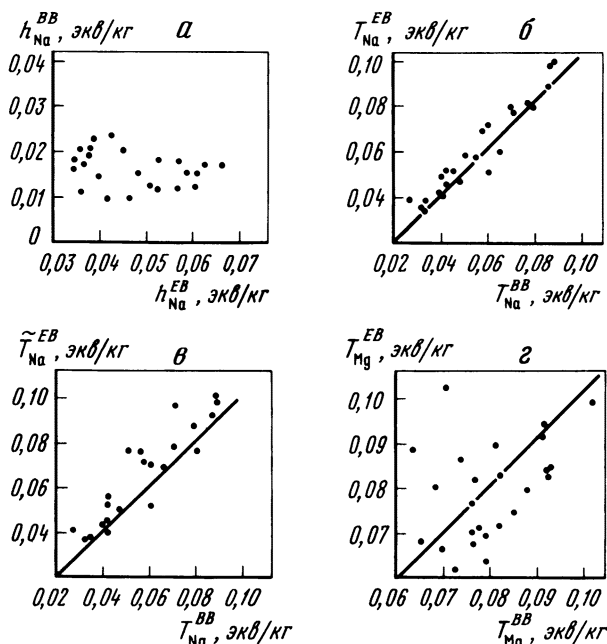


Рис. 24. Связь между содержаниями катионов в жидкой и ионообменной фазах темно-каштановой глубокосолончаковой почвы при естественной влажности (ЕВ) и после водной вытяжки (ВВ)

Пояснения см. в тексте

Обратимся к оценке точности выполнения равенства $T_{Mg^{2+}}^{EB} = T_{Mg^{2+}}^{BB}$. Массу влаги нерастворяющего объема для двухзарядных анионов можно, вообще говоря, рассчитать по $m_{SO_4^{2-}}^{EB}$ и $h_{SO_4^{2-}}^{EB}$ с учетом содержаний гипса H_r^{BB} и H_r^{EB} . Но поскольку при моделировании абсолютные значения содержаний гипса не используются, такие вычисления провести нельзя. Поэтому опирались на сведения А.В. Трофимова (1925), детально изучавшего отрицательную адсорбцию анионов на разных почвах. По его данным в почвах с нейтральной и щелочной реакцией отрицательная адсорбция SO_4^{2-} отсутствует. Исходя из этого, рассчитали величины $T_{Mg^{2+}}^{EB}$ (см. рис. 24, г). Разброс здесь выше, чем для Na^+ : СКО = 0,16 при среднем значении $T_{Mg^{2+}}^{EB}/T_{Mg^{2+}}^{BB}$, равном 0,99. Можно было бы предположить, что разброс связан с неучетом существующего в действительности нерастворяющего объема. Эту возможность не следует отбрасывать, хотя среднее недостоверно отличается от единицы. Но, по-видимому, более существенно то, что содержание Mg^{2+} определялось с невысокой точностью. Действительно, анализ исходных аналитических данных показал, что есть всего девять вариантов значений $s_{Mg^{2+}}$ на 48 групп данных. Причем значения 9,23 и 7,15 встречаются по 8 раз, значения 8,2 — 10 раз, а 6,15 — 13 раз.

Равенство величин S^{EB} и S^{BB} соблюдается несколько более точно,

чем равенства масс отдельных ионов до и после водной вытяжки: среднее значение $S^{EB}/S^{BB} = 1,04$ при СКО = 0,06.

В целом, оценивая качество аналитического материала по приведенным характеристикам варьирования, можно заключить, что характерный показатель — коэффициент вариации — достигает величин 12–15%, и более высокой точности воспроизведения моделью экспериментальных данных ожидать не приходится.

Уравнения изотерм катионного обмена приняли в форме Гапона (38). Обращало на себя внимание отсутствие зависимости коэффициентов селективности обмена Ca—Na и Mg—Na от ионной силы раствора.

Величина парциального давления углекислого газа в почвенном воздухе не была измерена. Поэтому было выбрано несколько вариантов значений p_{CO_2} в диапазоне значений от 0,1 до 100 КПа, и для каждого варианта выполнялись расчеты по всем группам данных. Естественная влажность почвы была принята равной той, при которой вытесняли почвенный раствор. Емкость катионного обмена задавали по сумме обменных катионов после водной вытяжки, зависимость от pH не учитывали. Таким образом, все входные величины модели были определены.

Поскольку составы фаз характеризуются большим числом показателей, надо было выбрать основные, по которым можно было бы оценить адекватность модели (переменные отклика по терминологии п. 1.4). В качестве таких показателей, характеризующих наиболее важные свойства почв и доступность почвенной влаги растениям, выбраны Y_{Na} и сумма катионов в растворе Σ_K . Согласно современным представлениям гидрофизики засоленных почв и грунтов (Пачепский, 1989), именно эти величины определяют водоудерживание и влагопроводность. С другой стороны, по данным п. 2.2, сумма катионов дает достаточную информацию об осмотическом давлении раствора, которое, в свою очередь, характеризует доступность влаги растениям.

Сравнение расчетных и измеренных величин Y_{Na} и Σ_K дано на рис. 25,а. Вычисленные Y_{Na} в целом соответствуют измеренным. Среднее значение отношения $Y_{\text{Na}}^{\text{расч}}/Y_{\text{Na}}^{\text{измер}}$ составляет 0,93 при СКО = 0,14. Разность $Y_{\text{Na}}^{\text{расч}} - Y_{\text{Na}}^{\text{измер}}$ имеет среднее (–0,022) при СКО = 0,038, соответствующем примерно 0,0075 экв/кг. Несколько заниженное расчетное содержание обменного Na, по-видимому, определяется тем, что суммарная масса Na^+ по данным анализов после водной вытяжки в среднем на 9% меньше, чем по данным анализов при естественной влажности (см. рис. 24,б).

Отношение $\Sigma_K^{\text{расч}}/\Sigma_K^{\text{измер}}$ зависит от степени засоления (см. рис. 25,б). В пресных поровых растворах, где в твердой фазе присутствует только кальцит, $\Sigma_K^{\text{расч}}$ превышает $\Sigma_K^{\text{измер}}$ в среднем на 35%. В более минерализованных растворах, когда в твердой фазе есть и гипс, и кальцит, $\Sigma_K^{\text{расч}}$ в основном меньше $\Sigma_K^{\text{измер}}$ (в среднем на 15%).

Сумма катионов в пресных растворах в определенной мере контролируется содержанием кальция, которое зависит от значения p_{CO_2} . Варьируя p_{CO_2} , удалось удовлетворительно воспроизвести значения концентраций Ca^{2+} и HCO_3^- ; p_{CO_2} почти не влияло на Y_{Na} . Но улучшить соответствие $\Sigma_K^{\text{измер}}$ и $\Sigma_K^{\text{расч}}$ не удалось, поскольку при всех p_{CO_2} наблюдалось повышенное содержание Mg^{2+} по расчетным данным в сравнении с опытными, что связано с неточностями определения Mg^{2+} .

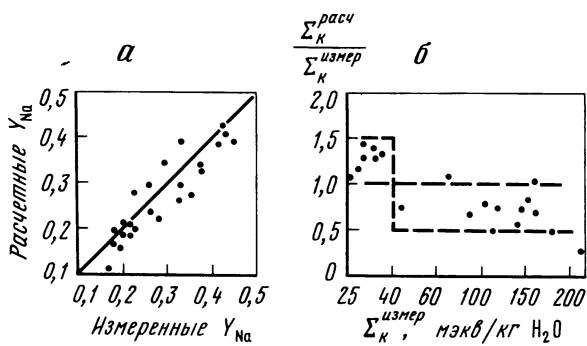


Рис. 25. Соответствие между расчетными и измеренными показателями составов фаз темно-каштановой глубокослобачкаватой почвы при естественной влажности (Барон и др., 1987)

Пояснения см. в тексте

Рассматривая результаты моделирования в целом, можно заключить, что достигнутая точность воспроизведения составов фаз почв и грунтов при естественной влажности в основном соответствует точности выполнения уравнений баланса массы, т.е. в конечном итоге точности химико-аналитических определений. С учетом этого расчеты влияния влажности на состав фаз почв с помощью модели, использующей термодинамические уравнения и полуэмпирические уравнения для расчета активностей, вполне возможны.

Прогноз изменений составов фаз почв с помощью метода замещения со смещением. Этот метод полезен в тех случаях, когда можно допустить, что изменения состава фаз происходят в результате скачкообразного изменения состава почвенных растворов. В уравнениях сохранения массы (56) величины T изменяются из-за того, что меняются значения m при сохранении s и H . После этого устанавливается новое равновесие, в результате чего изменяются и концентрации в растворе, и содержания обменных катионов и твердых солевых фаз.

Иногда замещение со смещением действительно реализуется. Это происходит, например, в экспериментах по нахождению изотерм катионного обмена, в ходе которых часть раствора, полученного после установления очередного равновесия, отбирается и замещается другим раствором (Моргун, Пачепский, 1986). Тогда модель LIBRA может быть использована для планирования экспериментов, чтобы рационально расположить точки измерений в изучаемом диапазоне изменения состава фаз. Однако чаще метод замещения со смещением имитирует действие промывок. Первые этот способ описания промывки был предложен Е.Н. Гапоном и Т.Б. Гапон (1948) и затем многократно использовался. В частности, и модель LIBRA была использована С.Ю. Розовым (1986) для оценки направления изменений состава фаз чернозема предкавказского при воздействии на него оросительных вод разного состава. Расхождение расчетных и измеренных показателей состава фаз почвы после промывки в опытах с почвенными колонками не превышало 20%.

Пути использования комплексных моделей распределения ионов. При помощи вычислительных экспериментов с моделью (см. п. 1.4) могут быть

Т а б л и ц а 18

Использование комплексной модели LIBRA для почв аридных и семиаридных областей

Изменяемая входная величина или параметр модели	Решаемая задача
Влажность (w)	Расчет действия упаривания или разбавления на состав фаз почвы, нахождение состава почвенных растворов и обменных катионов при естественной влажности по данным о составе водных вытяжек и содержании обменных катионов после водной вытяжки
Содержание твердых солевых фаз: гипса (H_{Γ}) и кальцита (H_K)	Оценка степени насыщенности по гипсу и кальциту почвенных растворов, водных вытяжек и фильтратов из промываемых образцов почвы. Оценка растворимости гипса и кальцита в почвенных растворах. Оценка влияния внесения в почву гипса и кальцита на состав почвенного раствора и обменных катионов
Парциальное давление углекислого газа в почвенном воздухе (p_{CO_2})	Расчет соотношений карбонат- и бикарбонат-ионов в почвенных растворах. Оценка влияния парциального давления CO_2 на состав фаз почв и реакцию почвенного раствора. Оценка значений p_{CO_2} в почвенном воздухе
Константы нестойкости ионных пар	Оценка значения образования ионных пар и комплексов и величины констант устойчивости ионных пар для распределения ионов между фазами почв. В некоторых случаях нахождение констант устойчивости комплексов и ионных пар по данным об активностях почв и растворимости солей
Коэффициенты селективности катионного обмена (k_{Ca-Na} , k_{Mg-Na})	Оценка влияния погрешности определения коэффициентов селективности катионного обмена на распределения ионов между фазами почвы. Планирование статических экспериментов по изучению катионообменных свойств почв
Концентрации ионов в почвенном растворе (m)	Расчет активностей ионов в почвенных растворах. Расчетно-экспериментальное определение составов почвенных растворов с использованием ионоселективных методик. Оценка действия биологической трансформации состава почвенных растворов (денитрификации) на состав фаз почвы. Включение модели равновесного распределения в комплексные модели массопереноса с массообменом фаз (см. гл. 4)
Замещение со смешением – многократная замена части или всего почвенного раствора на раствор заданного состава	Планирование экспериментов по изучению катионообменных свойств почвы. Имитация изменения состава фаз почвы при промывке. Изучение направленности изменения состава обменных катионов в зависимости от качества поступающих вод

решены разные задачи, и приведенные примеры, разумеется, их не исчерпывают. Табл. 18 обобщает опыт использования модели LIBRA. Эта таблица не претендует на полноту, так как рассматривает вычислительные эксперименты с варьированием только одной группы однотипных параметров или входных величин. Варьирование нескольких параметров из разных групп позволяет ставить дополнительные виды вычислительных экспериментов (например, комбинируя замещение со смешением и варьирование

содержания гипса, можно оценивать эффективность гипсования в зависимости от интенсивности удаления продуктов его взаимодействия с почвой). Перечень задач, аналогичный приведенному в табл. 18, разумеется, существует для любой модели перераспределения ионов между фазами почв. Следует еще раз подчеркнуть, что реальные возможности решения такого рода задач возникли только с появлением ЭВМ в качестве инструмента научных исследований.

Глава 3

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И СТАТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДА

Все межфазные взаимодействия в почвах в значительной степени обусловлены структурой сильных электрических полей, существующих близ поверхностей почвенных частиц и других поверхностей раздела. Это относится к таким классам явлений массообмена, как растворение—осаждение минералов, положительная и отрицательная адсорбция, ионный транспорт. Под влиянием электростатических взаимодействий заряженных поверхностей развиваются набухание и диспергирование почвенных частиц, изменения структуры почвы, их водоудерживающей способности. Непосредственно связаны со свойствами, в том числе с зарядом, влагопроводность почв, электрокинетические параметры, возможности проявления осмотических эффектов. Сам заряд поверхностей частиц непостоянен и для некоторых компонентов почв в зависимости от состава почвенного раствора может изменяться в широких пределах.

Исследование электростатики поверхностных явлений в почвах соответствует рассмотрению почв на молекулярном уровне и на уровне элементарных почвенных частиц. В каждом конкретном случае распределение заряда и потенциала формируется под влиянием специфических свойств как поверхности, так и компонентов раствора. Однако неспецифические факторы — плотность заряда на поверхности, концентрация и заряд ионов в растворе — также всегда влияют и в некоторых случаях могут определять свойства электрического поля близ поверхности. Для последнего случая развита наиболее стройная система моделей двойного диффузного электрического слоя. Эти модельные представления описаны в п. 3.1. Последующие разделы главы посвящены приложениям этой и других моделей для физико-химического описания некоторых поверхностных явлений.

3.1. Модель двойного диффузного электрического слоя

Изменение состава раствора по мере удаления от заряженной поверхности в большинстве случаев описывается при помощи одномерной модели, восходящей к работам Гуи и Чепмэна (Нерпин, Чудновский, 1967; Botl, 1982). Предполагается наличие плоской однородно заряженной поверхности, ограничивающей бесконечный объем раствора, или двух таких

поверхностей, между которыми заключен раствор. В растворе находятся точечные заряженные частицы — ионы, участвующие в тепловом движении. Все характеристики системы зависят от единственной пространственной координаты x , направленной по нормали от поверхности и задающей расстояние до нее. В растворе справедливо уравнение Пуассона в виде: $d^2\psi/dx^2 = -4\pi\rho_z/\epsilon$. Здесь ψ — потенциал электрического поля, В; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, Кл/(В² · м); ρ_z — объемная плотность заряда, Кл/м³.

Отождествляя поведение ионов в растворе с поведением молекул газа во внешнем поле без учета влияния среды, можно применить Больцмановское выражение для концентраций ионов в виде

$$m_j = m_j^0 \exp[-z_j F \psi / (RT)], \quad (61)$$

где m_j — концентрация иона j в растворе, моль/м³; m_j^0 — концентрация того же иона вне области влияния заряженной поверхности; z_j — заряд иона; F — число Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. Тогда с учетом того, что плотность заряда $\rho_z = F \sum z_j m_j$, получим уравнение, дающее зависимость потенциала от пространственной координаты:

$$d^2\psi/dx^2 = -4\pi F \sum z_j m_j^0 \exp[-z_j F \psi / (RT)] / \epsilon. \quad (62)$$

Обычно вводят приведенный потенциал $y = -\psi / (RT/F)$, положительные значения которого соответствуют случаю формирования двойного слоя на отрицательно заряженной поверхности; для 25°С значение $y = 1$ при $\varphi = 26,7$ мВ. Уравнение (62) переходит в $d^2y/dx^2 = \frac{1}{2}\beta \sum z_j m_j^0 \exp(z_j y)$, где $\beta = 8\pi F^2 / (\epsilon RT) = 1,063 \cdot 10^6$ м/моль при 25°С. Интегрирование по y дает $(dy/dx)^2 = \beta \sum z_j m_j^0 [\exp(z_j y) - \exp(z_j y_b)]$. Здесь и далее индекс b относится к величине приведенного потенциала и координате, которые соответствуют выполнению условия $dy/dx = 0$. Для неограниченного двойного слоя $dy/dx \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$, а для ограниченного симметричного слоя x_b равно полуширине промежутка между заряженными поверхностями.

Определив вспомогательные величины: $u = \exp(y)$ и $f_j = |z_j| m_j / C_0$, получают уравнение, связывающее безразмерные величины

$$\sqrt{\beta C_0} \cdot dx = \frac{du}{u \sqrt{\sum_j f_j (u^{z_j} - u_b^{z_j}) / |z_j|}}. \quad (63)$$

Здесь C_0 — суммарная концентрация заряда, равная $\frac{1}{2} \sum |z_j| m_j$, а f_j — эквивалентная доля заряда иона j . Слева стоит дифференциал приведенного расстояния. Расстояние отнесено к величине $1/\sqrt{\beta C_0}$, близкой по смыслу к толщине дебаевской атмосферы. Для раствора электролита 1:1 с концентрацией $C_0 = 0,001$ моль/л имеем $1/\sqrt{\beta C_0} = 3,1$ нм = 31 Å, а для $C_0 = 0,01$ моль/л тот же параметр равен 0,97 нм = 9,7 Å.

Вычисление на ЭВМ интегралов, необходимых для расчетов по (63), в настоящее время не составляет труда. Кроме того, в начале 60-х годов А.Б. Барбоем с соавторами был получен исчерпывающий спектр аналитических решений дифференциального уравнения (63). Однако до настоящего времени применяют ряд искусственных приемов, которые, с одной стороны, вносят некоторую погрешность в результаты, а с другой — уменьшают объем необходимых вычислений. Они состоят: а) в использовании

решений, полученных для случая бесконечно большого заряда поверхности при $x = 0$; б) в приближенной замене подынтегральных выражений в (63) или пределов интегрирования; в) в подборе координаты поверхности частицы $x = \delta$ по данным о поверхностной плотности заряда. Остановимся на этих приемах.

При наличии плоскости бесконечно большого заряда при $x = 0$ из (63) имеем

$$\sqrt{\beta C_0 x} = - \int_{\infty}^u \frac{du}{u \sqrt{\sum f_j (u^{z_j} - u_b^{z_j}) / |z_j|}}. \quad (64)$$

Показано (Bolt, 1982), что при вычислении этого интеграла не возникает большой погрешности, если заменить фактический состав электролита на смесь симметричных электролитов, так чтобы доля однозарядных (двухзарядных) анионов стала бы равна фактической доле однозарядных (двухзарядных) катионов. При такой замене в случае присутствия в растворе только одно- и двухзарядных ионов подкоренное выражение в (64) станет равным $h(f, u) - h(f, u_b)$, где

$$h(f, u) = (fu^2)/2 + (1-f)u + (1-f)u^{-1} + f/(2u^2), \quad (65)$$

f — эквивалентная доля двухзарядных ионов. Тогда связь x и u будет дана следующими соотношениями:

$$\sqrt{\beta C_0} x = \omega [F(\Phi_{\infty}, \alpha) - F(\Phi, \alpha)], \quad (66)$$

где

$$\omega = \frac{2}{\sqrt{q_1 q_2}}; \quad \alpha = \arcsin \sqrt{\frac{4q_3}{q_1 q_2}}; \quad \Phi = \arcsin \sqrt{\frac{q_2}{q_3} \frac{v - v_b}{v - 2}}; \quad (67)$$

$$\Phi_{\infty} = \arcsin \sqrt{\frac{q_2}{q_3}}; \quad q_1 = v_b + 2; \quad q_2 = \frac{fv_b}{2} + 1; \quad q_3 = fv_b + 1 - f;$$

$$v_b = u_b + 1/u_b; \quad v = u + 1/u;$$

F — неполный эллиптический интеграл первого рода.

Заряженная поверхность, на которой значение u конечно, должна находиться на некотором расстоянии δ от начала координат. Чтобы найти величину δ , используют условие электронейтральности системы: суммарный заряд поверхности на единицу площади равен суммарному заряду в столбе раствора, опирающемся на эту единицу площади:

$$F\Gamma = \int_{\delta}^x \rho_z dx. \quad (68)$$

Здесь Γ — плотность поверхностного заряда, экв/м². Из (68) с учетом (62) находим

$$\Gamma = - \frac{2}{\beta} \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=\delta} = - \frac{2}{\beta} \sqrt{C_0 \sum_j f_j (u^{z_j} - u_b^{z_j}) / |z_j|}. \quad (69)$$

В частности, для смеси симметричных электролитов

$$\Gamma^2 \beta / C_0 = 4[h(f, u) - h(f, u_b)]. \quad (70)$$

Отсюда, зная величину Γ (и u_b), можно найти величину u , а затем по формулам (66)–(67) определить значение $\delta = x$. Величина Γ оценивается как частное от деления емкости катионного обмена на удельную поверхность. Для глинистых минералов почв получают значения Γ порядка 10^{-6} – 10^{-7} экв/м². Например, для монтмориллонита при емкости обмена 0,8 экв/кг и удельной поверхности $8 \cdot 10^5$ м²/кг величина $\Gamma = 10^{-6}$ экв/м², для иллита при емкости обмена 0,5 экв/кг и удельной поверхности $1,5 \cdot 10^5$ м²/кг имеем $\Gamma = 3 \cdot 10^{-6}$ экв/м², и т.д. Поэтому безразмерный комплекс $\Gamma^2 \beta/C_0$ при типичных концентрациях растворов и составе глинистых минералов принимает значения порядка 10^6 – 10^{10} . При таких больших его значениях и небольших u_b из (70) следует, что $\Gamma^2 \beta/C_0 \approx 2fu^2$ даже при ничтожных содержаниях двухзарядных катионов ($f < 10^{-3}$). Поскольку двухзарядные катионы реально всегда присутствуют в растворах, то можно считать, что $u \approx \Gamma \sqrt{\beta/(2C_0 f)} \sim (10^3 \div 10^5)/\sqrt{f}$. При таких больших u из (66)–(67) следует, что $\sqrt{\beta C_0 x} \approx \sqrt{2/f/u}$, т.е.

$$\delta = 2/(\Gamma \beta). \quad (71)$$

Упомянутый выше диапазон значений Γ для почвенных минералов обуславливает значения координаты поверхности $\delta \sim 0,02$ – $0,2$ нм.

Чтобы получить истинное расстояние от заряженной поверхности, нужно вычесть значение δ из величин x , найденных по (66)–(67). С целью оценки этого и других приближений остановимся детальнее на допущениях, положенных в основу модели двойного диффузного электрического слоя (МДЭС), и связанных с ними погрешностях.

Прежде всего не следует ожидать одномерности поля. По мере удаления от участка плоской поверхности эквипотенциали будут искривляться; на достаточном удалении скорее можно будет говорить о центральной симметрии. Однако если рассмотреть для простоты частицу с круглой заряженной гранью, то в пределах полусферы с радиусом и центром, совпадающими с радиусом и центром грани частицы, соответственно поле будет приближенно плоским одномерным. Другой причиной нарушения одномерности является дискретное расположение зарядов на поверхности — между ними около 1 нм. Да и лежат они непосредственно не на поверхности, а на глубинах до 0,5 нм. Поэтому близ поверхности ни о какой одномерности тоже говорить нельзя. Вероятно, лишь в интервале расстояний от 1–2 до 10–20 нм геометрические соображения позволяют считать допустимым одномерное приближение.

Еще один круг допущений связан со способом оценки энергии ионов. Принятое соотношение Больцмана (61) предполагает отсутствие взаимодействия ионов и специфической адсорбции. В работе (Bolt, 1955) показано, что для учета взаимодействия ионов достаточно уменьшать вычисленные по (67) значения x на 0,2 нм при убывании значений u на порядок. Будет происходить сжатие двойного слоя.

Относительно величины поправки на специфическую адсорбцию нельзя сказать что-либо априори. Вероятно, это одна из важнейших причин, по которым МДЭС малопригодна для прогнозирования катионообменных свойств почв.

Постоянство диэлектрической проницаемости означает неучет ориента-

ции диполей близ поверхности (Нерпин, Чудновский, 1967), что также вносит некоторую погрешность в расчет энергии частиц.

Описанная версия модели двойного электрического слоя не учитывает, что гидратированный катион не может подойти к поверхности близко. В связи с этим нужна поправка к величинам расстояний, вычисляемым по модели, — к ним нужно добавлять радиус гидратированного катиона, т.е. опять-таки несколько десятых нанометра. Это — толщина "пустого слоя Штерна".

Таким образом, нет оснований ожидать, что МДЭС обеспечит точное описание распределений электрического потенциала и заряда в пределах одного-полутора нанометров от поверхности почвенных частиц. В связи с этим, в частности, потенциал поверхности u_s лучше не рассчитывать как функцию расстояния из (67) при $x = \delta$, а вычислять непосредственно из (69). В то же время на расстояниях более 1,5–2 нм точность теории МДЭС может быть удовлетворительной.

Приведенных выше соотношений достаточно, чтобы рассчитать распределение заряда и потенциала, если двойной слой неограничен, т.е. $x_b = \infty$ и $u_b = 1$. Если двойной слой имеет конечные размеры, то обычно считают (Bresler, 1972), что x_b представляет собой полуширину межслоевого (межпакетного) промежутка минералов или, в более общем случае, половину расстояния между двумя заряженными поверхностями частиц глинистых минералов. Тогда для расчета распределения зарядов необходимо знать x_b или потенциал $\psi_b = \psi(x_b)$.

Один из способов определения ψ_b состоит в использовании концепции расклинивающего давления, развитой Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау (Дерягин, Ландау, 1945; Нерпин, Чудновский, 1967). Из этой концепции вытекает, что давление набухания Δp , возникающее между двумя заряженными поверхностями, может быть вычислено приближенно как разность осмотических давлений в растворе посередине промежутка между поверхностями и в растворе вне зоны влияния заряженных поверхностей: $\Delta p = RT \Sigma [m_f(x_b) - m_f^0]$. В соответствии с принятыми обозначениями это равенство может быть приведено к виду

$$\Delta p = RTC_0 \Sigma f_j (u_b^{z_j} - 1) / |z_j| \quad (72)$$

При известном значении Δp из (72) можно найти u_b , после чего для определения x_b можно идти двумя путями. Более точным будет (Пачепский, 1986б) вычисление u_s по u_b и Γ согласно (9) и затем определение x_b путем интегрирования (63) в пределах от u_s до u_b . Но с учетом сделанных выше допущений достаточно использовать u_b непосредственно в (64). В последнем случае будем иметь

$$\sqrt{\beta C_0 x_b} = \omega F(\Phi_\infty, \alpha) \quad (73)$$

в обозначениях, принятых в (66). Пример результатов расчетов по (73) для системы, содержащей смесь электролитов 2:2 и 1:1, дан в табл. 19. Оказывается удобным рассматривать безразмерную величину $\bar{x}_b = \sqrt{(\beta \Delta p)_i / (RT)}$ и строить ее зависимость от безразмерного же давления набухания $\bar{\Delta p} = \Delta p / (RTC_0)$. Из данных табл. 19 видно, что величина $\bar{x}_b$ при довольно значительных изменениях $\bar{\Delta p}$ меняется сравнительно слабо, так

Таблица 19

Значения приведенной толщины $\bar{x}_b$ ограниченного, двойного слоя в зависимости от доли f двухзарядных катионов и приведенного давления набухания $\bar{\Delta p}$

f	Значения $\bar{x}_b$				
	$\bar{\Delta p} = 1$	$\bar{\Delta p} = 10$	$\bar{\Delta p} = 10^2$	$\bar{\Delta p} = 10^3$	$\bar{\Delta p} = 10^4$
0,0	2,02	2,88	3,14	3,14	3,14
0,2	1,50	1,78	1,68	1,61	1,59
0,4	1,36	1,65	1,63	1,59	1,58
0,6	1,28	1,57	1,60	1,58	1,58
0,8	1,22	1,54	1,58	1,58	1,57
1,0	1,17	1,50	1,57	1,57	1,57

Примечание. Для $\bar{\Delta p} > 10^4$ величина $x_b \approx \pi$ при $f = 0$ и $x_b = \pi/2$ при $f \geq 0,2$.

что в целом $x_b \sim (\Delta p)^{-1/2}$. В системе, где абсолютно преобладает однозарядный катион, x_b в 1,5–2 раза больше, чем в растворах с участием соли 2:2. Для расчета расстояния между заряженными поверхностями нужно из найденных x_b вычесть δ .

Величина Δp может быть найдена при некоторых предположениях о структуре давления набухания. В частности, по мнению Руссо и Бреслера (Russo, Bresler, 1980), если пренебречь всеми составляющими расклинивающего давления, кроме осмотической, то для равновесных условий можно в первом приближении отождествить перепады давления на двух границах: а) воздух – жидкая фаза (объемный раствор) и б) объемный раствор – пространство между заряженными поверхностями. Тогда Δp в (72) можно отождествлять со всасывающим давлением – капиллярным потенциалом на единицу объема (в дж/м³), взятым с обратным знаком.

Остановимся еще на вопросе об учете в моделях различий между двойными слоями, образующимися на заряженных поверхностях с разными свойствами. Часто при моделировании заменяют всю совокупность существующих поверхностей некоей средней. В некоторых случаях рассматривают так называемую модель тактоидов, согласно которой пакеты глинистых минералов способны, накладываясь друг на друга, объединяться в относительно устойчивые образования – квазикристаллы, или тактоиды. Во внутренних межпакетных промежутках тактоидов содержатся преимущественно двух- и трехзарядные катионы, а на внешних поверхностях развиваются двойные электрические слои, содержащие в обычных условиях и одно-, и двухзарядные ионы. Если n_L – среднее число пакетов в тактоиде, то доля удельной поверхности, приходящаяся на внешние поверхности, составит $1/n_L$, а доля внутренних поверхностей – соответственно $(1 - 1/n_L)$.

3.2. Отрицательная адсорбция анионов

Явление отрицательной адсорбции было введено в рассмотрение Поляни (цит. по: Крюков, 1947). Если к сухому образцу почвы прилить раствор электролита, то после взаимодействия почвы и раствора концентрация аниона в растворе возрастает. Это явление объясняют тем, что близ частиц почвы, несущих на поверхности отрицательный заряд, концентрация анионов меньше, чем в объемном растворе на значительном удалении от частиц. Концентрация аниона может возрастать и в том случае, когда почва влажная. Внешне дело обстоит так, будто в почве есть объем, не содержащий анионов ("exclusion volume" или "repulsion volume" в англоязычной литературе, "нерастворяющий объем влаги" — в отечественной).

Для моделирования отрицательной адсорбции начиная с работ Скофилда (Schofield, 1947) применяют модель двойного диффузного электрического слоя. Для почв основы таких исследований заложены Бауэром и Герценом (Bower, Goertzen, 1955), а также де Хааном (De Naan, 1965). Основное соотношение возникает из соображений баланса массы.

При распределении концентрации аниона по закону (61) суммарное содержание аниона в диапазоне расстояний от δ до x_b на единицу площади заряженной поверхности будет равно $g_1 = f_a C_0 \int_{\delta}^{x_b} u^z dx$. Здесь f_a — эквивалентная доля рассматриваемого аниона.

Идея введения объема выталкивания аниона заключается в замене реального распределения концентрации аниона на ступенчатое. Именно, выделяют два интервала расстояний. В первом — от δ до x_{ex} — не содержится аниона, а во втором — от x_{ex} до x_b — концентрация его постоянна и равна $f_a C_0$. Слой от δ до x_{ex} будем называть слоем выталкивания анионов. Суммарное содержание аниона в этой системе на единицу площади заряженной поверхности равно $g_2 = f_a C_0 \int_{x_{ex}}^{x_b} dx$. Из условия $g_1 = g_2$ получаем $\int_{\delta}^{x_b} (1 - u^z) dx = x_{ex} - \delta$. Согласно (53), находим зависимость нерастворяющего объема от потенциалов на границах двойного слоя:

$$\sqrt{\beta} C_0 (x_{ex} - \delta) = - \int_{u_s}^{u_b} \frac{(1 - u^z) du}{u \sqrt{\sum f_j (u^{z_j} - u_b^{z_j}) / |z_j|}}. \quad (74)$$

Необходимые для вычислений значения u_s и u_b могут быть найдены так, как это описано в п. 3.1. Однако более распространен приближенный подход, согласно которому вначале величину x_{ex} рассчитывают из (74) в предположении, что $u_b = 1$ и $u_s \rightarrow \infty$:

$$x_{ex} - \delta = \frac{1}{\sqrt{\beta C_0}} \int_1^{\infty} \frac{(1 - u^2) du}{u \sqrt{\sum f_j (u^{z_j} - 1) / |z_j|}} = \frac{Q_a}{\sqrt{\beta C_0}},$$

а затем вносят поправку, связанную с ограниченностью u_s и (для ограниченных двойных слоев) поправку, обусловленную отличием u_b от 1.

Значения Q_a для систем, содержащих одно- и двухзарядные катионы, могут быть определены по формулам, предложенным и примененным при

исследованиях почв де Хааном (de Haan, 1965) :

$$Q_1 = \sqrt{\frac{2}{f_a}} \ln \frac{\sqrt{q_1} + \sqrt{q_1 + 1}}{\sqrt{q_2} + \sqrt{q_2 + 1}}; \quad q_1 = \frac{f_a(f_c + 2 + f_a)}{1 - f_c f_a}; \quad q_2 = \frac{1}{1/(f_a f_c) - 1};$$

$$Q_2 = \sqrt{\frac{2}{f_a}} \left(\sqrt{\frac{f_c + 2 + f_a}{f_a}} - \sqrt{\frac{f_c}{f_a}} \right) - \frac{1 - f_a}{f_a} Q_1. \quad (75)$$

Здесь f_c и f_a — эквивалентные доли двухзарядного катиона и аниона соответственно; Q_1 — для однозарядного и Q_2 — для двухзарядного аниона. Для раствора электролита 2:1 $Q_1 = \sqrt{6} - \sqrt{2}$, для 1:1 $Q_1 = 2$, для 1:2 $Q_2 = \sqrt{6}$ и для 2:2 $Q_2 = \sqrt{2}$. Влияние присутствия трехзарядных ионов обсуждается в цитированной работе де Хаана.

Расчеты по этим формулам показывают, что толщина слоя выталкивания анионов для однозарядных анионов всегда несколько меньше той же величины для двухзарядных анионов. При $f_c \geq 0,2$ отношение величин Q_1 и Q_2 , вычисленных по (75), лежит в интервале от 0,69 до 0,71, при $f_c = 0$ оно меняется от 0,75 до 0,76. Эти соотношения, конечно, не будут соблюдаться, если кроме отрицательно заряженных центров на поверхности есть положительно заряженные, способные к адсорбции анионов, или если проявляется специфическая адсорбция аниона. Возможно, какое-то из этих явлений и наблюдал А.В. Трофимов (1925), сообщавший об отсутствии в изученных им черноземах отрицательной адсорбции сульфатов при значительной отрицательной адсорбции хлора.

Поправка на ограниченность u_s , равная δ_{ex} , может быть найдена по формуле

$$\sqrt{\beta C_0} \delta_{ex} = - \int_{u_s}^{\infty} \frac{1 - u^2 a}{u \sqrt{\Sigma f_j (u^2 j - 1) / |z_j|}} du. \quad (76)$$

Если плотность заряда поверхности достаточно велика ($\sim 10^{-6}$ экв/м²), то величина $u^{-|z_a|}$ при $u > u_s$ оказывается малой, и можно считать, что $\delta_{ex} = \delta$, где δ определено формулой (71). Тогда толщина слоя выталкивания анионов составит

$$b_{ex} = x_{ex} - \delta = Q_a / \sqrt{\beta C_0} - \delta. \quad (77)$$

Однако если $\Gamma \sim 10^{-7}$ моль/м² и менее, то величиной $u^{-|z_a|}$ пренебрегать не следует и δ_{ex} нужно определять непосредственно из (76). Например, для растворов электролита 2:1 получим, что $\sqrt{\beta C_0} \delta_{ex} = 2(\sqrt{0,5 + 1/u_s} - \sqrt{0,5})$ и в силу (69) $(\beta \Gamma / 2)^2 / (\beta C_0) = (u_s - 1)^2 (u_s + 2) / (2u_s)$. Отсюда, фиксируя значение Γ , для разных $1/\sqrt{\beta C_0}$ можно найти u_s , затем δ_{ex} и, наконец, $b_{ex} = x_{ex} - \delta_{ex}$. Найденные зависимости представлены на рис. 26. При снижении Γ до $(1/3) \cdot 10^{-8}$ экв/м² зависимость b_{ex} от $Q_a / \sqrt{\beta C_0}$ перестает быть линейной. Заметный слой выталкивания может развиваться только при низких концентрациях. Погрешность, вызванная использованием (77) вместо (76), в случае малых Γ будет больше в области высоких концент-

Удельный объем выталкивания анионов v_{ex} может быть рассчитан путем умножения толщины слоя выталкивания анионов на удельную поверхность

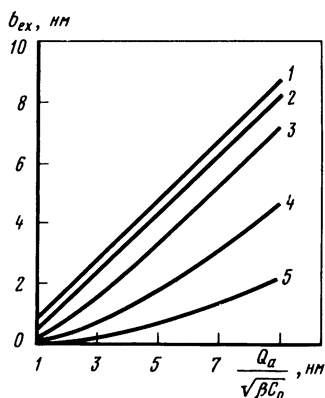
A_{ex} той части почвы, на которой происходит отрицательная адсорбция анионов:

$$v_{ex} = A_{ex} (Q_a / \sqrt{\beta C_0} - \delta_{ex}). \quad (78)$$

В случае выполнения (78) при $\delta_{ex} = \delta = \text{const}$ данные опытов по нахождению v_{ex} должны при изображении зависимости V_{ex} от $Q_a / \sqrt{\beta C_0}$ располагаться на прямой, пересекающей ось $Q_a / (\beta C_0)$ правее начала координат в интервале 0,2–0,4 нм. Именно такие результаты были получены де Хааном (de Haan, 1965) при исследованиях почв и глинистых минералов, переведенных в натриевую моноформу. В случае присутствия в растворах кальция дело обстоит иначе. Хотя экспериментальные точки в координатах $v_{ex} - Q_a / \sqrt{\beta C_0}$ лежат на одной прямой, но эта прямая пересекает

Рис. 26. Зависимость толщины слоя выталкивания аниона (b_{ex}) от координаты границы слоя выталкивания ($Q_a / \sqrt{\beta C_0}$) и плотности поверхностного заряда (Γ , экв/м²)

1 — $\Gamma = 10^{-6}$; 2 — $\Gamma = 3 \cdot 10^{-7}$;
3 — $\Gamma = 10^{-7}$; 4 — $\Gamma = 3 \cdot 10^{-8}$; 5 —
 $\Gamma = 10^{-8}$



ось $Q_a / \sqrt{\beta C_0}$ существенно левее начала координат. Достоверные данные этого типа были получены вначале для бентонита (Edwards, Qurirk, 1962), а затем — для почв (Полубесова и др., 1989; данные на рис. 27). Авторы интерпретировали свои результаты с использованием гипотезы об образовании тактоидов — относительно устойчивых образований из нескольких пакетов глинистых минералов (см. п. 3.1), в которых внутренние межслоевые промежутки вовсе не содержат СГ. С учетом образования тактоидов уравнение (78) следует заменить на следующее:

$$v_{ex} = A_{ex} [(1/n_L) (Q_a / \sqrt{\beta C_0} - \delta) + (1 - 1/n_L) b_i]. \quad (79)$$

Здесь n_L — среднее число пакетов в тактоиде; b_i — эффективная полуширина промежутка между пакетами в тактоиде. Первое из слагаемых в квадратных скобках соответствует части нерастворяющегося объема, образующейся на внешних поверхностях тактоидов, а второе — межпакетной влаге. Входящие в (79) величины n_L и b_i можно найти путем построения уравнений линейной регрессии v_{ex} на $Q_a / \sqrt{\beta C_0}$ вида

$$v_{ex} = b_{1,ex} (Q_a / \sqrt{\beta C_0}) + b_{0,ex}. \quad (80)$$

и затем расчета по формулам

$$n_L = A_s / b_{1,ex} \cdot b_i = (b_{0,ex} + A_s \delta) / (A_s - b_{1,ex}). \quad (81)$$

Здесь A_s — удельная поверхность почвы.

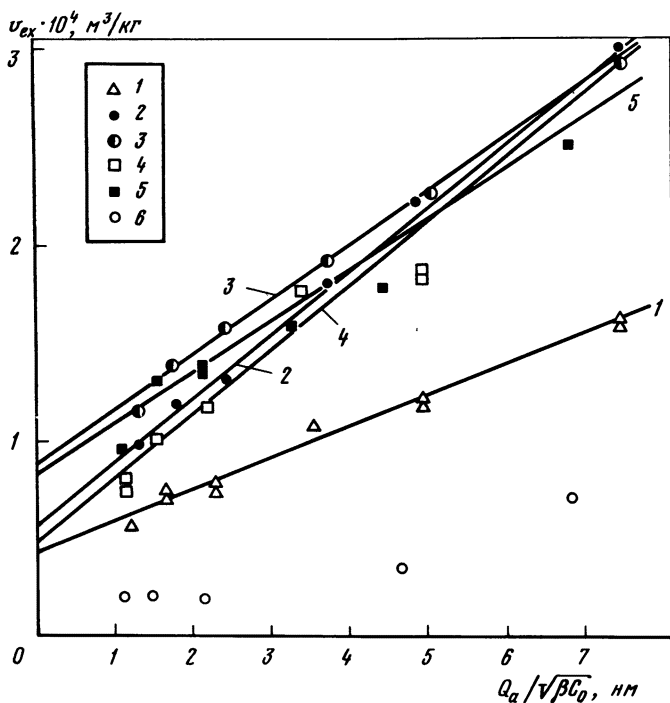


Рис. 27. Данные об отрицательной адсорбции иона Cl^- в почвах (Полубесова и др., 1989) в виде зависимостей объема выталкивания v_{ex} от координаты границы слоя выталкивания $Q_a/\sqrt{\beta C_0}$

1 — серая лесная почва, 0–20 см; 2 и 3 — дерново-аллювиальная супесчаная почва, 0–20 см; 4 — чернозем типичный, 0–20 см; 5 — чернозем типичный, 30–50 см; 6 — дерново-аллювиальная песчаная почва. Прямые линии — графики линейной регрессии v_{ex} на $Q_a/\sqrt{\beta C_0}$

Результаты вычислений n_L и b_i по данным рис. 27 представлены в табл. 20, кроме песчаной почвы. Среднее количество пакетов в тактоиде составляет в основном 3–4, что соответствует литературным данным для минералов с подвижной решеткой при преобладании двухзарядных катионов (Shainberg, Kaizerman, 1969). Диапазон изменения b_i близок к известным данным для Са-монтмориллонита. Плотность поверхностного заряда, оцененная по емкости катионного обмена и удельной поверхности, для всех исследованных почв оказывается порядка 10^{-6} экв/м², что соответствует величине $\delta \sim 0,2$ нм, которая и была принята для расчетов по (81). Вероятно, это значение Γ завышено, но, как следует из (11) и данных рис. 26, при таком порядке величины Γ ошибки в ее определении даже на 100–200% слабо влияют на параметры модели нерастворяющегося объема.

Ход кривой для песчаной почвы на рис. 27 не противоречит модели двойного слоя с образованием тактоидов, если допускать, что плотность заряда на внешних поверхностях очень мала — порядка 10^{-8} экв/м² (см. рис. 26).

Кроме поправки на ограниченность потенциала на поверхности частиц, может быть введена поправка на ограниченность толщины двойного слоя,

Т а б л и ц а 20

Параметры модели отрицательной адсорбции анионов в почвах

$A_s \cdot 10^{-4}$, м ² /кг	Параметры уравнения (76)		n_L	b_L , нм	$\Gamma \cdot 10^6$, экв/м ²
	$b_{0,ex} \cdot 10^5$, м ³ /кг	$b_{1,ex} \cdot 10^{-4}$, м ² /кг			
Серая лесная почва, 0–20 см					
5,8	4,34	1,59	3,7	1,31	2,7
Дерново-аллювиальная почва, разрез 2-84, 0–20 см					
10,0	5,66	3,25	3,1	1,13	3,3
Дерново-аллювиальная почва, разрез 3-84, 0–20 см					
10,2	8,66	2,77	3,7	1,44	2,7
Чернозем типичный, 0–20 см					
14,2	4,82	3,27	4,3	0,70	2,7
Чернозем типичный, 30–50 см					
13,3	8,42	2,26	5,9	1,00	2,6

т.е. на неравенство u_b единице. Наиболее простой приближенный подход состоит в том, чтобы сохранить структуру формул для толщины слоя выталкивания анионов, но вместо Q_a использовать величину Q_b .

$$b_{ex} = x_{ex} - \delta = Q_b / \sqrt{\beta C_0} - \delta = (Q_b / Q_a \cdot Q_a / \sqrt{\beta C_0}) - \delta. \quad (82)$$

Зависимость отношения Q_b / Q_a от величины $\xi_b = x_b \sqrt{\beta C_0} / Q_a$ дается приближенной формулой (Bolt, de Haan, 1982)

$$Q_b / Q_a = f_K Q_{2+} + (1 - f_K) Q_{1+},$$

где f_K — доля двухзарядных катионов в суммарном заряде катионов, а величины Q_{2+} и Q_{1+} зависят от ξ_b следующим образом:

ξ_b	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
Q_{1+}	0,20	0,40	0,58	0,74	0,88	0,96	1,00	1,00	1,00	1,00
Q_{2+}	0,19	0,34	0,48	0,60	0,70	0,78	0,84	0,88	0,92	0,96

При малых концентрациях C_0 или малых x_b отношение Q_b / Q_a почти совпадает с величиной ξ_b , так что вычисления по (82) дадут $b_{ex} \approx x_b - \delta$. При больших же ξ_b значения Q_a и Q_b почти совпадают. Для данных рис. 27 и табл. 20 расчеты показывают, что во всем рассмотренном диапазоне концентраций при $x_b \approx b_L$ имеем $b_{ex} \approx b_L$, т.е. предположение об отсутствии СГ в межпакетном пространстве не противоречит модели двойного слоя.

Приведем в заключение оценки доли влажности почвы, соответствующей объему выталкивания анионов. Положим, что применима модель тактоидов с $n_L = 4$ и $b_L = 1$ нм. Тогда, например, при $C_0 = 10$ моль/м³ и удельной поверхности $A_s = 10^5$ м²/кг масса воды, соответствующей объему исключения, составит 0,15 кг/кг почвы. При наименьшей влагоемкости 0,25 кг/кг

60% почвенной влаги не содержит анионов. Эти данные дают представление о погрешности, которая может возникать при попытке оценить запас анионов по их содержанию в вытесненном почвенном растворе.

При выполнении соотношений (79)–(80) концентрация отрицательно сорбируемого аниона не будет изменяться обратно пропорционально влажности почвы. Полная масса аниона (в моль/кг почвы) равна $T_a = (W - b_{1,ex}Q_a/\sqrt{\beta C_0} - b_{0,ex})C_0$, где W – влажность, м³/кг. Отсюда следует, что концентрация C_0 связана с T_a , W , n_L , b_i , Q_a в соответствии с формулами $C_0 = (1 + \sqrt{1 + 4\eta_1\eta_2})^2 / (4\eta_2^2)$, $\eta_1 = T_a n_L \sqrt{\beta} / (A_s Q_a)$, $\eta_2 = (W/A_s - b_i(1 - 1/n_L) - \delta) n_L \sqrt{\beta/Q_a}$. Например, при $n_L = 4$, $b_i = 1$ нм, $A_s = 10^5$ м²/кг, $Q_a = 1,035$ (электролит 2:1), $T_a = 10^{-3}$ моль/кг получим при $W = 2 \cdot 10^{-4}$ м³/кг (0,2 кг/кг) значение $C_0 = 20,3$ моль/м³, а при $W = 4 \cdot 10^{-4}$ имеем $C_0 = 5,1$ моль/м³. Уменьшение влажности вдвое (от 40 до 20 масс.%) сопровождается учетверением концентрации аниона.

3.3. Влияние состава почвенных растворов на структуру порового пространства

Изменение свойств поверхности почвенных частиц и сил взаимодействия между ними в некоторых случаях могут приводить к заметному набуханию почвенных коллоидов, их диспергированию, изменению взаимного расположения частиц всех размеров. По современным представлениям, основы которых были заложены Н.И. Горбуновым, набухание минеральных коллоидов связано с поверхностной диссоциацией глинистых минералов и формированием у алюмосиликатных поверхностей гидратно-ионных (или сольватных) слоев. Диспергирование почвенных частиц связывают с возникновением чрезвычайно большого различия между значениями полного давления (прежде всего осмотической его составляющей) внутри и вне частиц (Нерпин, Чудновский, 1967; Emerson, Bakker, 1973; Sposito, 1984). Высокое давление внутри частиц как бы разрывает их.

Опытные данные, сведенные на рис. 28, показывают, что набухание почвенных коллоидов при одном и том же составе раствора возрастает с увеличением доли смектитовых минералов в общем минералогическом составе. При этом в растворах смесей CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl набухание выше, чем в растворе CaCl_2 . Для одной и той же почвы дополнительное набухание илистой фракции, возникающее при переходе от Са-формы к Са–Na-форме, зависит от Y_{Na} – доли Na^+ в сумме обменных катионов – и ионной силы раствора I . Эта зависимость показана на рис. 29. Как видно из рисунка, при каждом значении ионной силы существует пороговое значение доли Na^+ в сумме обменных катионов, после превышения которого начинается существенное дополнительное набухание. Это пороговое значение Y_{Na} тем больше, чем выше концентрация раствора.

Данные рис. 29 показывают также, что при одинаковых Y_{Na} и I дополнительное набухание в целом растет с увеличением содержания смектитовых минералов. Если же этих минералов мало, то дополнительное набухание возникает только при очень больших Y_{Na} (от 0,3 до 0,5) и не достигает значительных величин. Например, в почвах, описанных в работе (Rhoades, Ingvalson, 1969), минералы группы слюд составляют 7–15%, вермикулит – 25–40%, а остальное – каолинит, кварц. Здесь при ион-

Рис. 28. Набухание илистой фракции в зависимости от доли монтмориллонита в минералогическом составе

1 — увеличение объема при набухании коллоидов в Са-форме, по данным работы (Buehner, Deming, 1961); 2 и 3 — дополнительное увеличение массы набухшего образца, возникающее при переходе от Са-формы к Са-На-форме ($Y_{Na} = 0,22$) с сохранением ионной силы раствора: 2 — $0,003 \text{ кмоль/м}^3$, 3 — $0,012 \text{ кмоль/м}^3$; данные работ (McNeal et al., 1966; Rowell et al., 1969). Во всех почвах преобладают монтмориллонит, иллит, каолинит и аморфная кремнекислота

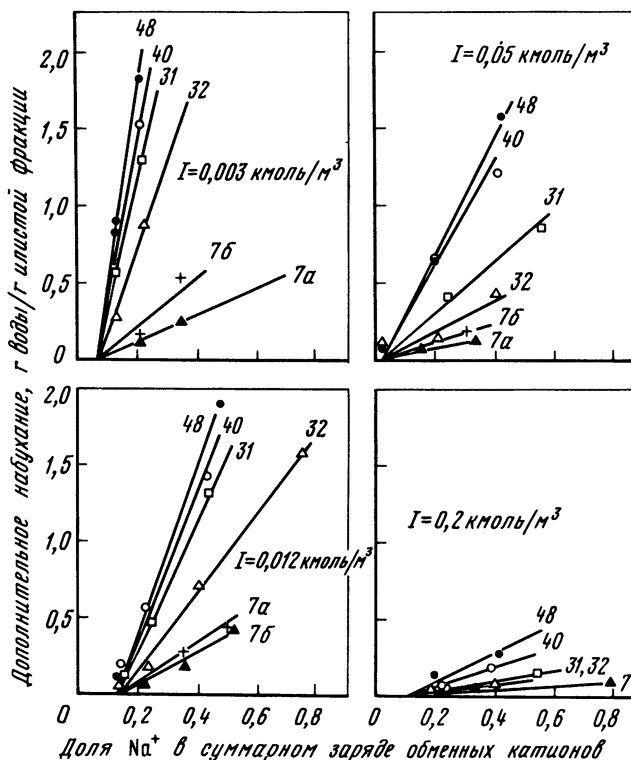
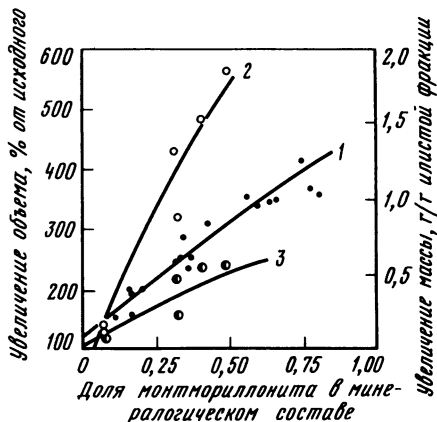


Рис. 29. Дополнительное набухание илистой фракции почв при переходе от Са-формы к Са-На-форме в зависимости от процентного содержания смектитовых минералов в минералогическом составе (числа в скобках), ионной силы раствора (I) и доли Na^+ в суммарном заряде обменных катионов

Образцы 7а и 31 взяты из слоя 20–60 см, образцы 7б и 32 — из слоя 0–20 см. Экспериментальные данные из работ (McNeal et al., 1966; Rowell et al., 1969)

ной силе 0,01 моль/л дополнительное набухание при $Y_{Na} = 0,3$ отсутствует, а при $Y_{Na} = 0,5$ оно равно всего 0,18–0,44 кг воды на 1 кг илистой фракции, т.е. значительно меньше, чем на рис. 29 в смектитовых почвах. Таким образом, можно полагать, что в первом приближении набухание илистой фракции определяется именно набуханием смектитовых минералов. Поэтому в основе моделей набухания илистой фракции почв лежат модели набухания смектитовых минералов (McNeal et al., 1966; Collis, Bozeman, 1970).

Исходя из того, что набухание зависит от развития гидратно-ионных слоев (ГИС), его количественное описание может основываться на модельных представлениях о формировании ГИС. Для систем "смектитовые минералы – $CaCl_2 - NaCl - H_2O$ ", которые будут рассматриваться ниже, наиболее распространены два вида моделей: разделения катионов и тактоидов.

Модели разделения катионов, или модели домейнов, основываются на допущении, что поверхность алюмосиликатных слоев смектитовых минералов разделяется на однородные участки – домейны (McNeal et al., 1966; Bresler et al., 1982). На одних участках в ГИС присутствует только Na^+ , а на других только Ca^{2+} . Доля поверхности, соответствующей Na-домейнам, пропорциональна Y_{Na} – доле Na^+ в сумме обменных Na^+ и Ca^{2+} . Средняя толщина ГИС в межслоевых промежутках смектитовых минералов b_{Na-Ca} равна средневзвешенной величине из толщин ГИС на участках, заполненных ионами Na^+ (b_{Na}) и ионами Ca^{2+} (b_{Ca}): $b_{Na-Ca} = Y_{Na}b_{Na} + (1 - Y_{Na})b_{Ca} = Y_{Na}(b_{Na} - b_{Ca}) + b_{Ca}$. Далее рассматривается средняя избыточная толщина ГИС, т.е. разность между средней толщиной ГИС у минералов в Ca–Na-форме и у минералов в Ca-форме: $\Delta = b_{Na-Ca} - b_{Ca} = Y_{Na}(b_{Na} - b_{Ca})$. Зависимость b_{Na} от ионной силы раствора NaCl можно выразить формулой: $b_{Na} = 1,2/I^{0,37}$ нм при $I < 0,3$ кмоль/м³ (Пачепский, 1989). Для Ca-монтмориллонита $b_{Ca} = 0,5$ нм (Norrish, 1954). Таким образом, в рамках модели разделения катионов величина избыточной толщины ГИС для Ca–Na-монтмориллонита, выраженная в нанометрах, зависит от доли Na^+ в сумме обменных катионов и ионной силы раствора, согласно формуле

$$\Delta = Y_{Na}(1,2/I^{0,37} - 0,5). \quad (83)$$

При применении модели тактоидов (см. п. 3.1) к изучаемым системам предполагается, что ГИС, образующиеся на внешних поверхностях тактоида, представляют собой диффузный слой, где содержатся и Na , и Ca^{2+} . Внутри тактоида в межпакетных промежутках присутствует только Ca^{2+} . Средняя толщина ГИС равна средневзвешенной величине ГИС на внешних поверхностях тактоидов, заполненных Ca^{2+} и Na^+ (b_{Na-Ca}), и на внутренних поверхностях, заполненных только Ca^{2+} (b_{Ca}).

Если n_L – общее число алюмосиликатных пакетов в тактоиде, то средняя избыточная толщина ГИС равна

$$\Delta = (b_{Na-Ca} - b_{Ca}) / n_L. \quad (84)$$

В эту формулу входят две величины, зависящие от состава фаз, – n_L и b_{Na-Ca} .

Количество слоев в тактоиде предполагается зависящим от давления в системе (p) и доли Na^+ в сумме обменных катионов (Y_{Na}). Принимают,

что общее число слоев в тактоиде может быть рассчитано как сумма двух величин (Russo, Bresler, 1977):

$$n_L = n_p + n_{Na}. \quad (85)$$

Первое слагаемое — n_p — зависит от давления и возрастает по мере увеличения его стабилизирующего действия, второе слагаемое — n_{Na} — зависит от содержания обменного Na^+ и убывает по мере роста диспергирующего его действия. Вклад давления описывается эмпирической формулой $n_p = \lg [p/(dg)]$, где d — плотность раствора, g — ускорение силы тяжести. Выбор зависимости $n_{Na}(Y_{Na})$ основан на косвенных данных о прозрачности суспензий. В литературе приводят разные значения, например:

Y_{Na}	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	Источник
Tu	4,0	He опр.	3,9	3,6	2,6	1,7	1,3	(Russo, Bresler, 1977)
Tu	4,0	3,7	2,1	1,2	1,0	1,0	1,0	(Shainberg, Kaizerman, 1969)

Толщина ГИС в модели тактоидов вычисляется из теории двойного диффузного слоя между заряженными поверхностями. Допустимо использовать приближенную формулу (73), находя затем $b_{Na-Ca} = x_b - \delta$. Можно найти и более точные значения, применяя специально выведенные для смеси электролитов 2 : 1 и 1 : 1 формулы (Пачепский, 1986б) или соответствующие им номограммы (Bresler et al., 1982).

Сопоставление значений средней избыточности толщины ГИС, полученных по модели разделения катионов из (83) и по модели тактоидов из (84), показывает, что модели дают близкие, но не совпадающие результаты. Формально модель тактоидов более гибкая, так как учитывает значения капиллярного потенциала и заряд поверхности. Однако эмпирический характер зависимостей n от p и Y_{Na} делает модель тактоидов не более общей, чем модель разделения катионов.

Оценим возможности прогнозирования набухания илистой фракции почв по данным и толщине ГИС. Далее рассмотрено "дополнительное набухание" Δw_s , т.е. разность между набуханием почвы в Ca—Na-форме и в Ca-форме. Такое дополнительное набухание изучали в работах (McNeal et al., 1966; Rowell et al., 1969); во всех опытах в качестве аниона присутствовал Cl^- . Содержание обменного Na^+ изменяли от 0 до 100% от суммы обменных катионов, ионную силу раствора — от 0,8 до 0,003 моль/л (соответственно минерализацию — от 50 до 0,8 г/л).

Для всех сочетаний Y_{Na} и I в этих опытах были рассчитаны значения средней избыточной толщины ГИС согласно (83) и результаты сопоставлены с измеренными величинами дополнительного набухания Δw_s . Полученные данные, представленные на рис. 30, показывают, что для каждой почвы существует хорошо выраженная зависимость Δw_s от средней избыточной толщины гидратно-ионных слоев в межпакетных промежутках смектитовых минералов. Дополнительное набухание начинается при Δ около 0,7 нм.

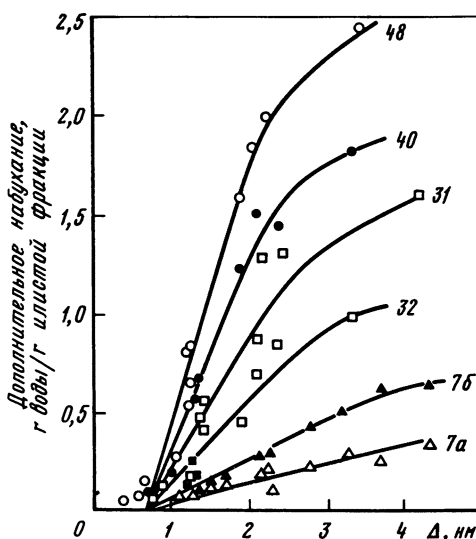


Рис. 30. Дополнительное набухание илистой фракции почв при переходе от Са-формы к Са-Na-форме в зависимости от средней избыточной толщины гидратно-ионных слоев в межпакетных промежутках смектитовых минералов Δ

Экспериментальные данные работ (McNeal et al., 1966; Rowell et al., 1969). Числа у кривых — содержание монтмориллонита в илистой фракции, масс. %

Сравнение разных образцов почв показывает, что при одном и том же Δ дополнительное набухание в целом снижается с уменьшением содержания монтмориллонита в минералогическом составе (см. рис. 30). Однако эта зависимость подвержена влиянию других факторов. Например, для образцов с содержанием монтмориллонита 7% дополнительное набухание образца, взятого из слоя 0–20 см, существенно меньше, чем у образца из слоя 20–40 см. При практически одинаковом содержании монтмориллонита (31 и 32%) дополнительное набухание может довольно заметно отличаться.

В целом модели распределения заряда не позволяют прогнозировать изменения структуры и фильтрационных свойств почв при изменении состава почвенных растворов. Тем не менее для случая преобладания в растворах гидролитически нейтральных солей эти модели дают важный интегральный показатель состава растворов — среднюю избыточную толщину гидратно-ионных слоев.

3.4. Изменение заряда поверхности и буферная способность

Постоянство заряда поверхности почвенных частиц даже приближенно соблюдается далеко не всегда. Практически все почвы, особенно почвы субтропиков и тропиков, способны изменять заряд поверхности коллоидов в зависимости от состава почвенных растворов. Эти изменения так или иначе связаны с адсорбцией ионов на поверхности. Преимущественная адсорбция поверхностью одного из видов ионов из числа находящихся в

растворе обязательно вызовет появление на поверхности избытка заряда того же знака, что и у этого вида ионов. Рост заряда, однако, будет ограничен, поскольку по мере увеличения его на поверхности ионы того же знака, в том числе и создающие этот заряд, все сильнее будут отталкиваться поверхностью. Кроме того, величина заряда поверхности будет зависеть от концентрации сорбирующегося иона в растворе, т.е. заряд обязательно будет переменным.

Несмотря на относительную простоту измерений, используемых обычно для изучения динамики заряда и потенциала коллоидов, введение однозначных параметров поверхностных процессов и явлений не является простой задачей. В сущности, исследователи всегда основываются на некоторой физической модели строения приповерхностного слоя раствора и твердой частицы. Для дальнейшего будем использовать представления, описанные в п. 3.1.

В связи с тем, что гидратированные ионы не могут подойти близко к поверхности, существует, как отмечалось в п. 3.1, свободный от противоионов слой Штерна. Если $x = x_s$ — координата поверхности, а $x = x_d$ — координата границы раздела слоя Штерна и диффузного электрического слоя, то при $x_s < x < x_d$ потенциал поля, согласно (62), изменяется линейно, так как объемная плотность заряда равна нулю. При $x > x_d$ в растворе присутствуют гидратированные противоионы и коионы.

Если ионы, способные изменять заряд поверхности за счет адсорбции, размещаются непосредственно на этой поверхности, то описанная картина распределения заряда и потенциала качественно не изменяется. Вероятно, именно это характерно для наиболее известных потенциалопределяющих ионов H^+ и OH^- . Однако можно представить, что существуют частично негидратированные ионы, способные проникать внутрь слоя Штерна, а также другие виды ионов, которые в силу специфической адсорбции способны оказаться внутри этого слоя. Такие ионы также являются потенциалопределяющими, но механизм их влияния на потенциал и заряд оказывается несколько иным. Эти ионы предложено называть вторичными потенциалопределяющими в отличие от первичных, встраивающихся в поверхность (Bolt, van Riemsdijk, 1982). В этом случае существуют два слоя — во внутреннем сорбируются H^+ и OH^- , а во внешнем — другие ионы (Shulthess, Sparks, 1987).

В связи со сказанным предложено различать два подхода при введении плотности поверхностного заряда. Один приводит к характеристике собственно заряда на поверхности (σ_1), его целесообразно применять, когда есть пустой слой Штерна. Другая величина (σ_2) задает суммарную плотность заряда поверхности слоя ионов, расположившихся в слое Штерна. Величины σ_1 и σ_2 должны различаться.

Часто говорят не об адсорбции, а об ассоциации ионов с обменными местами или об образовании ионных пар ионов и обменных мест. Однако формальные описания этих явлений в связи с применением заряда и потенциала во многом схожи (Bolt, van Riemsdijk, 1982).

В случае адсорбции химический потенциал адсорбированного иона

$$\mu = \mu_s^0 + \Delta\mu_s^c + F\psi_s = \mu^0 + \ln a, \quad (86)$$

где величина $\Delta\mu_s^c$ определяется химическим составом поверхности, а сла-

гаемое $F\psi_s$ — наличием электрического поля с потенциалом ψ_s на поверхности; a — активность иона в растворе; μ^0 и μ_s^0 — потенциалы в стандартном состоянии.

В случае ассоциации протона с обменным местом (например, оксидов или гидроксидов металлов) реакции диссоциации, приводящие к перезарядке поверхности, имеют вид:



Здесь П — обменное место поверхности, несущее положительный заряд. Этим реакциям соответствуют уравнения для констант диссоциации

$$K_{\text{H},1} = a_{\text{H}^+}^{(s)} a_{\text{ПОН}^0} / a_{\text{ПОН}_2^+}; \quad K_{\text{H},2} = a_{\text{H}^+}^{(s)} a_{\text{ПО}^-} / a_{\text{ПОН}^0}. \quad (89)$$

Покажем, что из этих соотношений можно получить выражение, аналогичное (86). Допустим, что $a_{\text{ПОН}_2^+}$, $a_{\text{ПОН}^0}$ и $a_{\text{ПО}^-}$ пропорциональны соответственно $Y_{\text{ПОН}_2}$, $Y_{\text{ПОН}}$, $Y_{\text{ПО}^-}$ — долям положительных, нейтральных и отрицательных ассоциатов в общем числе обменных мест (см. гл. 2). Предположим, что $a_{\text{H}^+}^{(s)}$ — активность иона водорода на поверхности — связана с активностью этого иона в растворе по формуле Больцмана

$$a_{\text{H}^+}^{(s)} = a_{\text{H}^+} \exp(-F\psi_s/RT). \quad (90)$$

Из (89) и (90) найдем

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{H},1} - \lg(Y_{\text{ПОН}_2}/Y_{\text{ПОН}}) - F\psi_s/RT \ln 10; \quad (91)$$

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{H},2} - \lg(Y_{\text{ПОН}}/Y_{\text{ПО}^-}) - F\psi_s/RT \ln 10. \quad (92)$$

Сопоставляя (86) и (91), можно отождествить произведение $(RT \ln 10) \lg K_{\text{H},1}$ с разностью потенциалов $\mu^0 - \mu_s^0$ для протона, участвующего в адсорбционном взаимодействии, а $(RT \ln 10) \lg(Y_{\text{ПОН}_2}/Y_{\text{ПОН}})$ — с составляющей химического потенциала $\Delta\mu_s^c$, связанной с составом поверхности.

Из приведенных уравнений следуют соотношения, связывающие реакцию раствора и плотность заряда поверхности. При наличии на поверхности только групп ПОН_2^+ , ПОН^0 , ПО^- плотность заряда

$$\sigma = F\Gamma_{\text{max}}(Y_{\text{ПОН}_2} - Y_{\text{ПО}^-}), \quad (93)$$

где Γ_{max} — максимальная плотность расположения обменных мест на поверхности в молях однозарядного иона на 1 м^2 (экв/ м^2). Часто принимают, что

$$\sigma = \begin{cases} Y_{\text{ПОН}_2} F\Gamma_{\text{max}} & \text{при } \text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}(\text{П}); \\ -Y_{\text{ПО}^-} F\Gamma_{\text{max}} & \text{при } \text{pH} < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}(\text{П}). \end{cases} \quad (94)$$

Здесь $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}(\text{П})$ — значение pH, соответствующее точке нулевой плотности заряда (ТНЗ) для случая, когда заряд определяется адсорбцией протонов (П). В состоянии, когда $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ТНЗ}}(\text{П})$, имеем $Y_{\text{ПОН}_2} = Y_{\text{ПО}^-}$ и $\psi_s = 0$. Из (91) и (92) следует, что

$$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}(\text{П}) = -\frac{1}{2} (\lg K_{\text{H},1} + \lg K_{\text{H},2}).$$

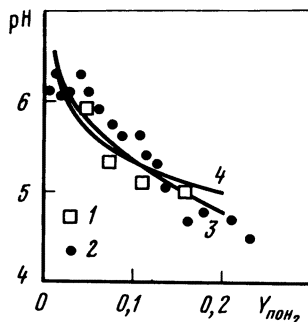
Вычитая (91) из (92), учитывая, что $Y_{\text{ПОН}_2} + Y_{\text{ПОН}} + Y_{\text{ПО}} = 1$ и обозначая $\eta = \frac{1}{2}(Y_{\text{ПОН}_2} + Y_{\text{ПО}})$ и $\bar{\sigma} = \sigma/(F\Gamma_{\text{max}})$, найдем, что $K_{\text{Н},1}/K_{\text{Н},2} = (1 - 2\eta)^2/(\eta^2 - \bar{\sigma}^2/4)$. Отсюда следует, что при реалистических соотношениях $K_{\text{Н},1}$ и $K_{\text{Н},2}$, т.е. когда $K_{\text{Н},1}/K_{\text{Н},2} > 10^3$, значения $|\eta|$ и $\bar{\sigma}$ близки друг к другу уже при небольших σ и (88) выполняется достаточно точно.

При небольших величинах плотности поверхностного заряда, характерных для почв и их компонентов ($\sim 10^{-1} - 10^0$ Кл/м² и менее), ее значение пропорционально потенциалу поверхности (Sposito, 1984):

$$\sigma = C\psi_s. \quad (95)$$

Рис. 31. Изотерма адсорбции протонов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

1 и 2 — экспериментальные данные работы (Shulthess, Sparks, 1987): 1 — 12 г Al_2O_3 на 1 м³ суспензии, 2 — 36 г Al_2O_3 на 1 м³; 3 — расчет по модели постоянной емкости; 4 — расчет по модели, не учитывающей электростатическую поправку к активности

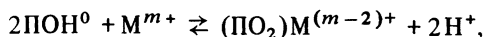
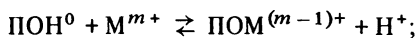


Коэффициент пропорциональности C имеет смысл удельной электрической емкости, характеризуется как емкость слоя, содержащего противоионы (Bolt, van Riemsdijk, 1982), и измеряется в Фарадах на 1 м². Придерживаясь (95), в (91) и (92) можно заменить ψ_s на σ/C . Из (91), в частности, получим

$$\text{pH} = -\lg(Y_{\text{ПОН}_2}/Y_{\text{ПОН}}) - \lg K_{\text{Н},1} - F^2 \Gamma_{\text{max}} Y_{\text{ПОН}_2}/(RTC \ln 10). \quad (96)$$

Многими авторами было показано (Barrow, 1985; и др.), что, если в этом равенстве считать C не зависящим от $Y_{\text{ПОН}_2}$ и от pH параметром, то оно удовлетворительно описывает экспериментально наблюдавшиеся зависимости $Y_{\text{ПОН}_2}$ от pH. Новые опытные данные не изменяют этих представлений. Пример дан на рис. 31, где показаны рассчитанные и измеренные зависимости pH от $Y_{\text{ПОН}_2}$ для гидроксида алюминия. Расчет при $\lg K_{\text{Н},1} = -4,58$ и $C = 2,7$ Ф/м² дает удовлетворительное описание опытных данных с учетом их фактического разброса (см. гл. 1). Значение параметров $\lg K_{\text{Н},1}$ и C были найдены как коэффициенты уравнения линейной регрессии $\text{pH} + \lg[Y_{\text{ПОН}_2}/(1 - Y_{\text{ПОН}_2})]$ на $Y_{\text{ПОН}_2}$ при указанном авторами (Shulthess, Sparks, 1987) значении $\Gamma_{\text{max}} = 3,4$ мэкв/м².

Модели, описывающие зависимость pH от состава сорбированных ионов и использующие предположение о постоянстве значений параметра C , называются моделями постоянной емкости. Они допускают расширение на случай присутствия в изучаемой системе других ионных компонентов, способных сорбироваться на той же заряженной поверхности, что и протоны. В частности, для ионов металлов (М) принимают возможность протекания реакций (Barrow, 1985)



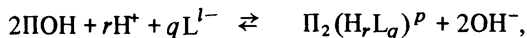
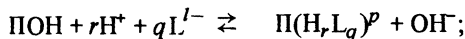
которым соответствуют уравнения

$$K_{M,1} = (Y_{\text{ПОМ}} a_{\text{H}}^{(s)}) / (Y_{\text{ПОН}} a_{\text{M}}^{(s)});$$

$$K_{M,2} = (Y_{(\text{ПО}_2)\text{M}} (a_{\text{H}}^{(s)})^2) / (Y_{\text{ПОН}}^2 a_{\text{M}}^{(s)}). \quad (97)$$

Полагая, что активность иона M^+ или M^{2+} на поверхности связана с активностью в растворе соотношением вида (90), получим, что для однозарядных ионов $a_{\text{H}}^{(s)} / a_{\text{M}}^{(s)} = a_{\text{H}} / a_{\text{M}}$, а для двухзарядных — $a_{\text{H}}^{(s)} / a_{\text{M}}^{(s)} = (a_{\text{H}} / a_{\text{M}}) \exp(F\psi_s / (RT))$.

Для анионов в рамках моделей постоянной емкости часто предполагают (Stumm et al., 1980), что их обмен с гидроксильными группами на поверхности происходит, согласно механизму обмена лигандов (L):



где $p = r + ql + 1$. Соответствующие уравнения для констант

$$K_{L,1} = (Y_{\text{ПН}_r\text{L}_q} a_{\text{ОН}}^{(s)} / (Y_{\text{ПОН}} a_{\text{H}_r\text{L}_q}^{(s)}); K_{L,2} = [Y_{\text{П}_2\text{H}_r\text{L}_q} (a_{\text{ОН}}^{(s)})^2] / (Y_{\text{ПОН}}^2 a_{\text{H}_r\text{L}_q}^{(s)}). \quad (98)$$

Привлекая аналог (90) для заряженных частиц, получаем возможность заменить $a_{\text{ОН}}^{(s)} / a_{\text{H}_r\text{L}_q}^{(s)}$ на $(a_{\text{ОН}} / a_{\text{H}_r\text{L}_q}) \cdot \exp[(r + ql + 1) F\psi_s / (RT)]$.

Соотношения типа (89), (97), (98) являются обязательным компонентом моделей для описания хода опытов по изучению буферной способности почв и их компонентов. Имеются в виду исследования, в ходе которых после приливания к образцам известных количеств кислоты или щелочи и измерения равновесных значений pH раствора (суспензии) получают зависимости pH от количества прилитого реагента — кривые буферности или буферной способности. Чтобы получить систему уравнений модели, к уравнениям адсорбции нужно добавить уравнения сохранения массы каждого из консервативных компонентов, уравнения электронейтральности свободного раствора и сохранения заряда поверхности, а также, если необходимо, уравнения, задающие концентрации неконсервативных компонентов (например, гидроксил- и бикарбонат-ионов).

Рассмотрим простой пример опытов с титрованием суспензии соляной кислотой. Будем считать, что на поверхности присутствуют следующие группы: ПОН_2^+ , ПНСи^+ , $\text{ПН}_2\text{СО}_3^+$, ПОН^0 и ПНСО_3^0 . Тогда наряду с (89) потребуются следствия (98), имеющие вид

$$\begin{aligned} (Y_{\text{ПНСи}} a_{\text{ОН}}) / (Y_{\text{ПОН}} a_{\text{НСи}}) &= K_{\text{Си},1} \epsilon; (Y_{\text{ПН}_2\text{СО}_3} a_{\text{ОН}}) / (Y_{\text{ПОН}} a_{\text{Н}_2\text{СО}_3}) = \\ &= K_{\text{Н}_2\text{СО}_3,1} \epsilon; (Y_{\text{ПНСО}_3} a_{\text{ОН}}) / (Y_{\text{ПОН}} a_{\text{НСО}_3}) = K_{\text{НСО}_3,1}, \end{aligned} \quad (99)$$

где $\epsilon = \exp [F^2 \Gamma_{\max} (Y_{\text{ПОН}} + Y_{\text{ПНСI}} + Y_{\text{ПН}_2\text{CO}_3}) / (RTC)]$. Используем уравнение сохранения массы Cl в виде

$$T_{\text{Cl}} = m_{\text{Cl}} + m_{\text{Cl}}^{(s)}, \quad (100)$$

где T_{Cl} — общее содержание Cl⁻ в системе, моль/м³ раствора, а $m_{\text{Cl}}^{(s)} = Y_{\text{ПНСI}} \Gamma_{\max} A_s d_s$; A_s — удельная поверхность твердой фазы, м²/кг; d_s — концентрация твердой фазы в суспензии, кг/м³. Уравнение электро-нейтральности раствора таково:

$$m_{\text{H}} = m_{\text{HCO}_3} + m_{\text{Cl}} + m_{\text{OH}}. \quad (101)$$

Рассматриваемые группы заполняют всю поверхность

$$Y_{\text{ПОН}_2} + Y_{\text{ПОН}} + Y_{\text{НСI}} + Y_{\text{ПН}_2\text{CO}_3} + Y_{\text{ПНСO}_3} = 1. \quad (102)$$

В изучаемой системе есть неконсервативные компоненты H_2CO_3 , HCO_3^- , H^+ , OH^- и для задания их концентраций должны быть использованы уравнения (37), (38) и (39). Привлекая подходящую модель для вычисления активностей, в конечном итоге будем иметь для 10 неизвестных ($Y_{\text{НСI}}$, $Y_{\text{ПОН}}$, $Y_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, $Y_{\text{ПНСO}_3}$, $Y_{\text{ПОН}}$, m_{H} , m_{HCO_3} , $m_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, m_{Cl} , m_{OH}) перечисленные выше 10 уравнений. Система уравнений полученной модели принадлежит к тому же типу, что и система уравнений модели LIBRA, описанной в гл. 2, и может быть решена теми же методами. В число параметров входят $K_{\text{H},1}$, $K_{\text{H},2}$, $K_{\text{Cl},1}$, $K_{\text{H}_2\text{CO}_3,1}$, $K_{\text{HCO}_3,1}$, $\Gamma_{\max} A_s$, K_0 , K_1 , K_2 , C . Из них K_0 , K_1 и K_2 , как показано в гл.2, не требуют определения, $\Gamma_{\max}$ и A_s — измеряются; константы, входящие в (89), (99), а также величина C должны быть найдены из условий наилучшего соответствия расчетных и измеренных величин для части рассматриваемых опытов. Входными переменными величинами построенной модели являются T_{Cl} , p_{CO_2} и d_s . Зная их, можно определить адсорбированные количества Cl⁻, H⁺, HCO_3^- , H_2CO_3 и pH в свободном растворе, т.е. рассчитать характеристику буферной способности — зависимость pH от прилитого количества HCl, задаваемого через T_{Cl} .

Модель постоянной емкости неплохо зарекомендовала себя при описании адсорбции как органических, так и неорганических ионов (Goldberg, Traina, 1987). Тем не менее по ее поводу существуют разнообразные мнения. Есть точка зрения (Shulthess, Sparks, 1987), что эта модель неоправданно усложнена за счет введения различий активностей в свободном растворе и близ поверхности, описываемых (90) и его аналогами. По мнению этих исследователей, все введенные в этом разделе соотношения можно использовать без экспоненциальных множителей при константах равновесия, т.е. без электростатической поправки к активности. В этом случае, например, зависимость $Y_{\text{ПОН}_2}$ от pH, когда на поверхности присутствуют только группы ПОН_2^+ и ПОН, будет задаваться не (96), а более просто

$$\text{pH} = -\lg [Y_{\text{ПОН}_2} / (1 - Y_{\text{ПОН}_2})] - \lg K_{\text{H},1}^0.$$

Соответствующая кривая для оксида алюминия показана выше на рис. 31. Она несколько хуже отражает ход экспериментальной зависимости, чем кривая, построенная по (96). Однако это может быть связано с учетом адсорбции HCO_3^- и H_2CO_3 .

Высказывается и мнение, что модели постоянной емкости чрезмерно упрощены. В частности, утверждают (Bolt, van Riemsdijk, 1982), что двойные слои, описанные в п. 3.1, при значениях их параметров, характерных для компонентов почв, не могут обеспечить емкости слоя противоионов более 1 Ф/м^2 . Более высокие значения можно получить только, если противоионы смогут подойти к поверхности ближе, чем позволит гидратация, т.е. они должны проникнуть в слой Штерна. Такое размещение ионов дает так называемая модель тройного слоя, согласно которой протоны адсорбируются непосредственно на поверхности при $x = x_s$, а другие ионы — на некотором расстоянии от нее внутри слоя Штерна при $x = x_\beta$. Поверхность имеет электрический потенциал ψ_s , а плоскость адсорбции ионов металлов и лигандов — потенциал ψ_β . Плотность заряда на поверхности $\sigma_1 = C_1 (\varphi_s - \varphi_\beta)$, а на плоскости $\beta - \sigma_2 = C_2 (\varphi_d - \varphi_\beta)$. Индекс d означает границу слоя Штерна, вне которого развит двойной слой. Плотность заряда на плоскости $x = x_d$ такова, что она компенсирует заряд первой и второй плоскостей адсорбции $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_d = 0$. В свою очередь, σ_d компенсируется диффузионной составляющей двойного слоя согласно (69) при $\Gamma = q/F$. Итак, тройной слой состоит из слоя от x_s до x_β с емкостью C_1 , из слоя от x_β до x_d с емкостью C_2 и диффузного слоя от x_d до x_b (или до бесконечности).

Детали описания модели тройного слоя можно найти в работах (Sposito, 1984; Barrow, 1985). Особенности этой модели заключаются в следующем. Во-первых, хотя активности заряженных частиц близ поверхности связаны с активностями этих же частиц в растворе соотношениями типа (90), потенциал поверхности берется равным ψ_s или ψ_β , в зависимости от того, на какой плоскости расположена частица. Во-вторых, принимается во внимание возможность существования поверхностных комплексов типа $\text{ПОН}_2\text{L}$ и ПОМ , у которых L^- и M^+ лежат, однако, на β -плоскости. В-третьих, при адсорбции катионов наряду с образованием комплекса ПОМ допускается образование поверхностного комплекса вида ПОМОН , причем оказывается, что он может давать больший вклад в адсорбцию M , чем ПОМ .

Существует и модель четверного слоя, рассматривающая четыре плоскости: s, a, β, d (Barrow et al., 1980). По сравнению с моделью тройного слоя, описанной выше, она предполагает наличие еще одной плоскости a между s и d , на которой располагаются катионы микроэлементов и окси-анионы.

Еще один способ описания высокой емкости слоя противоионов за счет приближения ионов к поверхности заключается в рассмотрении модели пористого двойного слоя. Ее основная физическая предпосылка состоит в том, что "рельеф" поверхности в действительности весьма сложен и существует множество впадин, где может разместиться избыток заряда, который нельзя поместить в двойном слое без нарушения уравнений Пуассона—Больцмана. Разные варианты этой модели рассматривают разные законы убывания плотности заряда с глубиной проникновения в глубь твердого тела (Ромм, Рубашкин, 1985; Bolt, van Riemsdijk, 1982).

Обилие моделей означает отсутствие единой концепции, пригодной для всех наблюдаемых ситуаций. Проблема выбора модели, как обычно в таких случаях, должна решаться на основании принципа соответствия точности и сложности (см. гл. 1).

Приходится констатировать, что при наличии широкого спектра подхо-

дов к описанию изменений поверхностного заряда коллоидов все работы по развитию и применению физико-химических моделей этого направления в почвоведении выполнены в основном для отдельных компонентов почв. Для почв в целом появляются только первые публикации (Charlet, Spósito, 1987). Нет, однако, сомнений в том, что прогресс в решении актуальных проблем оценки и прогноза буферной способности почв в связи с выпадением кислых дождей, действием физиологически кислых удобрений, анаэробной трансформацией почв при переуплотнении может быть достигнут только на основе расширения приложений метода математического моделирования к исследованию динамики заряда поверхности твердой составляющей почв и ее адсорбционных свойств.

Глава 4

МАССОПЕРЕНОС В ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРАХ

Комплекс явлений, приводящий к передвижению растворенных веществ в почвах, включает в себя как перенос молекул и ионов в растворе относительно молекул воды в связи с возникновением градиентов химического потенциала, температуры, заряда, так и увлечение растворенных веществ движущимся раствором. В некоторых случаях отчетливо проявляется взаимодействие переноса раствора и растворенных веществ в нем.

Существующие различия условий массопереноса в почвах не позволяют ограничиться единственной моделью для описания этих процессов: объективно возникает необходимость использования разных моделей в разных условиях (с минимальной сложностью при доступных точности и объеме входных данных). В данной главе рассмотрены вопросы выбора моделей для описания отдельных процессов, влияющих на перенос растворенных веществ, зависимости параметров моделей от показателей свойств почв, характеризующих условия миграции, а также составление и применение комплексных моделей переноса ионов.

4.1. Эволюция представлений о переносе растворенных веществ в почвах

Уже на начальных этапах развития почвоведения исследователи ставили задачей выделение неких составляющих или компонентов массопереноса, которые могли бы быть независимо охарактеризованы и изучены. Выделение их проводилось в соответствии с методическими возможностями и уровнем знаний о массопереносе.

Сначала в качестве компонентов массопереноса выделялись "формы движения" или просто "движения" солей. Впервые классификацию форм движения провел В.Р. Волобуев (1941), который выделил два основных класса движений — активные и пассивные. К первым он отнес: а) растворение, б) движение распределения в дисперсной среде — положительную или отрицательную адсорбцию, в) диффузию в дисперсной среде — почвенном растворе, г) "выталкивание анионов". Ко второму классу относились: а) молекулярное рассасывание, б) капиллярное рассасывание, в) переме-

щение с молекулярным током воды, г) выщелачивание смыванием. Позже А.Т. Морозов (1954) выделил четыре класса "движений", соответствующих увлечению растворенных веществ током воды: пленочные, капиллярные, напорные и конвективные, а также два класса относительных "движений": диффузию и микроконвективные движения внутри отдельных пристенных пленок и почвенных пор-капилляров.

В 50–60-х годах в почвоведении обрели четкость представления о почвенных процессах. А.А. Роде (1971) ввел понятие о почвенных микропроцессах, обуславливающих протекание частных почвообразовательных процессов и в конечном итоге общего почвообразовательного процесса. В настоящее время вычленение отдельных видов взаимодействий, которые проявляются во всех случаях и могут быть зарегистрированы инструментально, является основой для изучения почвообразования и почвенных режимов. Введение понятия о почвенных процессах как результатах именно таких взаимодействий создало новую методологическую основу для изучения почв. Сформулировалось обоснованное мнение о возможности рассмотрения и изучения любого явления в почве как результата действия нескольких процессов. Выявленные ранее формы движения солей по большей части представляют собой именно такие явления.

По поводу системы процессов, определяющих массоперенос в почвах, мнения разных исследователей в 70-х годах расходились. А.А. Роде (1971) вовсе не рассматривал в качестве почвенных микропроцессов перенос растворенных веществ в почвенных растворах, в том числе диффузию. Боуст (Boast, 1972) включил в число основных процессов молекулярную диффузию, конвективный перенос, гидродинамическую дисперсию (продольную и поперечную), просеивание солей, массообмен застойных и проточных зон. С.В. Нерпин и А.Ф. Чудновский (1875) отмечают возможное влияние на перенос растворенных веществ в почвах собственно гидравлического потока, капиллярного осмоса, электро- и термоосмоса, механоконцентрационного переноса, диффузии, конвективного переноса, электрохимической миграции, массообмена застойных и проточных зон. С.М. Пакшина (1980) в числе процессов массопереноса указала диффузию и конвективный перенос в объемном растворе, механоконцентрационный эффект, просеивание солей, капиллярно-осмотическое и диффузиофоретическое скольжение, обратные осмос. Другие наборы процессов, определяющих массоперенос, предложены П.Х. Наем и П.Б. Тинкером (1980), Бреслером с соавт. (Bresler et al., 1982) и другими исследователями.

В конце 70-х — начале 80-х годов получили развитие представления об иерархической структурной организации почв (Розанов, 1975; Воронин, 1980а, в) и иерархической организации водной миграции растворенных веществ в почвах (Пачепский, 1984). В частности, предложено рассматривать два уровня организации массопереноса: "элементарные почвенные частицы — агрегаты" (ЭПЧ-агрегатный) и агрегатно-горизонтный.

На ЭПЧ-агрегатном уровне массоперенос осуществляет связь между элементарными почвенными частицами (в агрегатах, если те существуют). Перенос идет в тонких порах и близ поверхностей частиц преимущественно в объеме, занимаемом адсорбционной и пленочно-стыковой влагой. Из уровней организации почвы, выделяемых по типу взаимодействий (по Б.Г. Розанову), охватываются молекулярно-ионный и агрегатный. Дина-

мика массопереноса определяется электростатическим и температурным полем, зарядом и специфическими адсорбционными свойствами поверхности почвенных частиц, структурой и свойствами пристенных слоев жидкости. Основные механизмы массопереноса — молекулярная и термодиффузия, электрохимический перенос, конвективный перенос. Состав раствора влияет на массоперенос благодаря капиллярно-осмотическому переносу, изменениям расклинивающего давления и двойных электрических слоев близ заряженных поверхностей, набуханию—усадке минералов с подвижной решеткой и конформационным изменениям макромолекул почвенного органического вещества, действию содержания потенциалопределяющих ионов на заряд поверхности. Направление массопереноса произвольно — не ориентировано по преобладающим в профиле вертикальным движениям. Экспериментальное изучение массопереноса на этом уровне проводится, как правило, на модельных системах — кварцевых капиллярах и фильтрах, глинистых мембранах (Нерпин, Чудновский, 1967; Бондаренко, 1973; Kemper, Rollins, 1966; Kemper, Quirk, 1972), реже — на насыпных образцах почв (Пакшина, 1980).

На агрегатно-горизонтном уровне массоперенос осуществляет связь между агрегатами в горизонтах. Перенос идет преимущественно в объеме, занимаемом пленочно-капиллярной, капиллярной и капиллярно-гравитационной влагой. Из уровней организации почвы, выделяемых по типу взаимодействий, охватываются агрегатный и горизонтный. Динамика массопереноса определяется капиллярными силами и силой тяжести, поверхностными свойствами коллоидных систем, пневматическими свойствами газовой фазы и присутствием защемленного воздуха, температурным полем. Заряд поверхности частиц влияет на распределение растворенных веществ не во всем объеме раствора: условно выделяются приповерхностная зона, для которой характерна, в частности, отрицательная адсорбция анионов, и зона объемного электронейтрального раствора. Состав почвенного раствора оказывает влияние на его движение вследствие осмотических эффектов, изменения размеров и свойств приповерхностной зоны, угла смачивания, расклинивающего давления, диспергирующего или коагулирующего действия, набухания—усадки. Направление массопереноса преимущественно вертикальное. Экспериментальное изучение массопереноса на этом уровне проводится, как правило, на почвенных колонках и монолитах (Грабовская, 1951; Морозов, Верниковская, 1954; Фелициант, 1961; Айдаров, 1985), а также в стационарных режимных наблюдениях (Шейн, 1987; Kirda et al., 1973).

Опыт изучения и моделирования массопереноса в почвах показывает, что каждому из указанных уровней его организации ставится в соответствие своя система процессов, определяющих перенос веществ в почвенном растворе. Действительно, при исследованиях ЭПЧ-агрегатного уровня считают возможным выделять процессы переноса, связанные с существованием градиентов давления (конвективный перенос), концентраций (молекулярная диффузия), температуры (термодиффузия), электрического потенциала (электрохимический перенос). При этом используются значения концентраций, полученные путем усреднения либо по объемам с характерными размерами, малыми по сравнению с толщинами приповерхностных слоев, либо по множеству одинаковых приповерхностных слоев; различия пор

(и поверхностей), определяющие специфику порового пространства почв, игнорируются. В то же время при исследованиях агрегатно-горизонтного уровня массопереноса обычно ограничиваются выделением таких процессов переноса, как молекулярная диффузия и конвективно-дисперсионный перенос, или разделением конвективно-дисперсионного переноса на две составляющие — собственно конвективный перенос и гидродинамическую дисперсию. Выделение дисперсионной составляющей в качестве самостоятельного процесса связано именно с тем, что усреднение ведется по всем разнообразным порам, в которых присутствует почвенный раствор и особенности порового пространства почвы учитываются.

Выделение разных групп процессов на разных уровнях организации массопереноса приводит к разным математическим моделям. На ЭПЧ-агрегатном уровне получили развитие модели, основанные на соотношениях неравновесной термодинамики (Нерпин, Чудновский, 1975; Остапенко, Петрова, 1985; Letey et al., 1969). Относительно выбора сил и потоков мнения исследователей не совпадают. Например, для случая отсутствия градиентов температуры и электрического потенциала полагают, что поток влаги J_w и поток соли относительно раствора J_R удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} J_w &= k \text{grad} \psi + k_s \text{grad} \pi; \\ J_R &= -k_s \text{grad} \psi - k_D \text{grad} \pi, \end{aligned} \quad (103)$$

где $\psi = -\Psi/(\rho g)$; $\pi = \Pi/(\rho g)$; ψ — всасывающее давление почвенной влаги (отрицательная величина при полном насыщении); Ψ — сумма гравитационного и капиллярно-сорбционного потенциалов; π — осмотическое давление; Π — осмотический потенциал; ρ — плотность раствора; g — ускорение силы тяжести; k , k_s , k_D — феноменологические коэффициенты (Letey et al., 1969).

Высказывают мнение (Саноян, 1979), что аналогичные (103) соотношения целесообразно применять и на агрегатно-горизонтном уровне массопереноса. Вероятно, что это один из возможных путей усложнения моделей для повышения адекватности. Однако в большинстве случаев оценки показывают, что взаимовлияние потоков влаги и солей оказывается важным тогда, когда фактически имеет место массоперенос более глубокого уровня организации — ЭПЧ-агрегатного.

Оценим, например, возможное влияние градиентов осмотического давления, вычисленного по средней концентрации поровых растворов, на движение влаги. По поводу величины отношения коэффициентов осмотического и капиллярного влагопереноса есть очень ограниченная информация (Саноян, 1979; Letey et al., 1969), которая показывает, что при $\psi = 0,1$ МПа, т.е. в суглинистых почвах при влажности около 0,8 от НВ, можно ожидать значений k_s/k около 0,1. При таких ψ в этих почвах $k \sim 10^{-10} - 10^{-11}$ м/с, т.е. $k_s \sim 10^{-11} - 10^{-12}$ м/с. При ψ в диапазоне от 0,03 до 0,05 МПа, соответствующем НВ, $k \simeq 10^{-9}$ м/с, а k_s/k $10^{-2} - 10^{-3}$, т.е. k_s также порядка $10^{-11} - 10^{-12}$ м/с.

Градиенты осмотического давления наиболее высоки в солончаках. Расчеты по данным О.А. Грабовской (1961) и Н.Г. Минашиной (1975), выпол-

ненные с помощью модели п.2.2., дали для верхнего 20-сантиметрового слоя профиля солончаков величины градиента π порядка 10^4 . Следовательно, при $\psi = 0,1$ МПа осмотический поток будет порядка $10^{-7} - 10^{-8}$ м/с, т.е. в диапазоне 0,1–1 см/сут. Эта величина сопоставима с величиной испарения, т.е. может обеспечивать значительную подачу воды в самую верхнюю часть профиля и способствовать образованию солевой корки, а также увлажнению верхнего слоя почвы. Важность этого процесса ограничивается, однако, снижением испарения по мере повышения концентраций почвенных растворов (Ковда, Гевельсон, 1950). Но здесь существенно, что в верхней части профиля солончаков, где по средним концентрациям в почвенных растворах можно получить указанные высокие градиенты осмотического давления, фактически в жидкой фазе идет массоперенос ЭПЧ-агрегатного, а не агрегатно-горизонтного уровня. Глубже по профилю солончаков градиенты осмотического давления не столь велики (порядка $10^3 - 10^2$), и, следовательно, осмотический поток влаги порядка $10^{-9} - 10^{-10}$ м/с в общем случае не будет играть значительной роли в перераспределении влаги по профилю. В незасоленных почвах влияние осмотического давления на влагоперенос также будет незначительно. К такому же выводу приходят авторы работы (Bresler et al., 1982).

В настоящее время модели ЭПЧ-агрегатного уровня, как правило, заимствуются из физической химии поверхностных явлений и не являются специфическими для почвоведения. Хорошие обзоры этих моделей можно найти в монографиях Болта и Спозито (Bolt, 1982; Sposito, 1984). Модели же агрегатно-горизонтного уровня обладают большей спецификой, так как опираются на учет особенностей порового пространства почв. Именно эти модели и рассмотрены ниже.

4.2. Модели конвективно-дисперсионного переноса

Скорости движения отдельных частей почвенных растворов различаются, и при переносе растворенных веществ движущейся влагой наблюдается дисперсия — часть общего количества растворенных веществ перемещается со скоростями, большими средней скорости движения раствора, а часть — с меньшими. Такой перенос в последнее время называют конвективно-дисперсионным. Из-за внешнего сходства конвективно-дисперсионного переноса (КДП) и молекулярной диффузии (и тот и другой механизмы переноса приводят к размыву первоначально резких скачков концентраций) ранее КДП называли фильтрационной, или конвективной диффузией. В геологической литературе КДП известен под названием гидродинамической дисперсии.

Развитие представлений о конвективно-дисперсионном массопереносе в почвах. Исходно проявления КДП воспринимались как результат перемешивания вытесняющего и вытесняемого из почвы растворов. Впервые этот эффект исследовал А.Н. Остряков (1912). Методика его опытов состояла в создании в колонке с образцом почвы почвенного раствора заданного состава, промывке колонки раствором того же состава с другой концентрацией и анализе последовательных порций фильтрата. При анализе данных опытов А.Н. Остряков сделал наблюдения и выводы, предвосхитившие результаты работ нескольких последующих десятилетий. Было показано,

что в исследованных почвах (аллювиальной песчаной, серой лесной, черно-земе) перемешивание тем совершеннее, чем длиннее путь фильтрации, а также что при меньшей скорости фильтрации перемешивание меньше.

Бёрд и Мартин (Burd, Martin, 1923), первыми в англоязычной литературе описавшие проявления КДП, также рассматривали его как следствие перемешивания.

Механизм "внутрипочвенного перемешивания" был вскрыт в работах Л.П. Розова (1936) и Г.М. Меерсона (1936). Они пришли к выводу, что если почвенная влага перемещается в определенном направлении, то разные части почвенного раствора и растворенные в них вещества движутся в этом направлении с разной скоростью. Уловить это различие путем измерений трудно, так как при определении концентраций ионов в почвенных растворах производится усреднение (инструментальное смешение) разных частей раствора. Поэтому, в частности, не удастся различить два теоретически возможных случая: а) весь раствор в почве движется и вся влага рано или поздно замещается частицами притекающего раствора и б) часть почвенного раствора неподвижна, а другая движется мимо этой неподвижной части.

Впервые предположение о существовании неподвижной части почвенного раствора также было сделано Л.П. Розовым и Г.М. Меерсоном в цитированных выше работах. Они основывались на опытах, показавших, что вынос солей из промываемых слоев почвы как нарушенного, так и ненарушенного сложения происходит как бы в две стадии. Вначале за небольшой срок и сравнительно небольшим количеством воды выносятся большая часть солей, а затем за гораздо более длительный срок и гораздо большими количествами воды — остальные соли. Г.М. Меерсон предположил, что такой характер выноса солей обусловлен на первой стадии вытеснением солей микроагрегатного пространства, а на второй — диффузией из агрегатов, где влага почти неподвижна. Л.П. Розов полагал, что указанная двухстадийность имеет две причины: а) различия подвижности влаги в пристенных и удаленных от стенок частицах порового пространства и б) реальная сложность структуры естественных почв, характеризующихся, с одной стороны, сравнительно свободными, а с другой — замкнутыми или слабо доступными частями порового пространства. В полевых опытах различия в подвижности отдельных частей почвенного раствора впервые наблюдал С.В. Зонн (1937). Он отметил, что по мере набухания и усадки почв менее подвижная влага может стать более подвижной, и наоборот.

Впоследствии неоднократно предпринимались попытки отождествить застойную зону порового пространства с частью порового пространства, которую можно было бы выделить по какому-то признаку. В частности, считали, что застойную зону составляют тупиковые поры (Рекс, 1969; Coats, Smith, 1964; Philip, 1968), к ней относили внутриагрегатную пористость (Nielsen, Biggar, 1961) или так называемые гидравлически неактивные поры (Саноян, 1979). По-видимому, о полностью неподвижной влаге в застойной зоне можно говорить лишь в некотором приближении. Уже И.Н. Антипов-Каратаев (1940) отмечал, что следует не искать мертвые (застойные — *Я.П.*) зоны, а различать части почвы с большей или меньшей скоростью движения раствора. Представление о застойных зонах —

идеализация, полезная для понимания количественного описания своеобразия фильтрационной неоднородности почв.

В 50-х годах внутрипочвенную дисперсию при массопереносе ("solute dispersion" или "miscible displacement" начали изучать и в США (Day, Forsythe, 1957; Gardner, Brooks, 1957; Nielsen, Biggar, 1961). Методика их исследований на физических моделях и интерпретация результатов вытеснения минерализованного почвенного раствора более пресным не отличилась от вышеприведенных.

Способы моделирования конвективно-дисперсионного массопереноса. Существующие модели КДП, как правило, описывают не реальные взаимодействия, приводящие к дисперсии растворенных веществ в поровом пространстве, а другие физические системы, для которых также характерна дисперсия растворенных веществ в движущемся потоке. Один из таких подходов — имитация реальной почвы набором слоев, в каждом из которых при движении почвенного раствора происходит вначале вытеснение части раствора из соли, а затем перемешивание и установление равновесий междофазного массообмена. Он был впервые реализован Е.Н. Гапоном и Т.Б. Гапон (1947) (хотя его описание находим уже у Б.Н. Никольского в 1934 г.) и многократно применялся разными авторами в модификациях (Минашина, 1972; Попова, Пачепский, 1972; Terkeltoub, Babcock, 1971; Tanji et al., 1972; Filer, 1974; и др.). Дальнейшее развитие этот подход получил при описании массопереноса в трещиноватых почвах (Valles, 1988). В каждом из слоев, мысленно выделяемых в почвенном горизонте (колонке, микромоноплите), предполагается существование нескольких зон.

Массоперенос рассматривается в конфигурационном пространстве $X \otimes \theta$, где x — вертикальная координата, θ — влажность. В каждом слое $x_{m-1} \leq x \leq x_m$ выделяются ячейки $\{\theta_{l-1} \leq \theta \leq \theta_l, x_{m-1} \leq x \leq x_m\}$. Предполагается, что $m = 1, 2, \dots, N_L$, а $l = 1, 2, \dots, N_Z$. Здесь N_L — полное количество слоев, на которые разбит изучаемый горизонт (колонка, монолит); N_Z — число зон, на которые подразделено поровое пространство. Зоне l соответствует диапазон величин влажности от θ_{l-1} до θ_l .

Массообмен между ячейками, по совокупности создающий суммарный массоперенос, рассчитывается на основе вычисления потоков раствора в направлении оси x . Далее использованы величины W_m ($m = 1, 2, \dots, N_L$), представляющие собой влагосодержание (на 1 м^2) m -го слоя. При этом

$$W_m = \sum_{l=1}^{N_Z} W_{m,l}, \text{ где } W_{m,l} \text{ — влагосодержание } l\text{-той зоны в } m\text{-м слое. Если}$$

рассчитаны влагосодержание каждого слоя и поток влаги q_{N_L} из всего горизонта (колонки, монолита), тогда полный поток влаги их m -го в $m+1$ -й слой может быть найден, исходя из сохранения массы

$$q_{m-1} = q_m + (W_m^j - W_m^{j-1})/\Delta t. \quad (104)$$

Здесь верхний индекс определяет номер шага по времени, Δt — продолжительность этого шага, q_0 — поток извне в первый слой.

Основным соотношением модели является формула, задающая распре-

деление потока q_m по зонам (соответствующие составляющие обозначим $q_{m,l}$):

$$Q_{m,l} = \begin{cases} 0 & \text{при } \theta \leq \theta_{l-1} \\ \frac{k(\theta) - k(\theta_{l-1})}{k(\theta)} q_m & \text{при } \theta_{l-1} \leq \theta \leq \theta_l; \\ \frac{k(\theta_l) - k(\theta_{l-1})}{k(\theta)} q_m & \text{при } \theta \geq \theta_l. \end{cases} \quad (105)$$

Здесь θ — влажность на границе m -го и $m+1$ -го слоев; $k(\theta)$ — соответствующая этой влажности величина влагопроводности; $k(\theta_l)$ — значения влагопроводности на границах зон ($l = \overline{1, N_Z}$).

Межзональные, или "горизонтальные", потоки влаги $P_{m,l}$ (в m -м слое из l -й в $l+1$ -ю зону) определяются из условия сохранения массы влаги в каждой из ячеек:

$$P_{m,l} = P_{m,l-1} + Q_{m-1,l} - Q_{m,l} + (W_{m,l}^{j-1} - W_{m,l}^j)/\Delta t, \quad (106)$$

$$1 \leq l \leq N_Z; 1 \leq m \leq N_L.$$

При этом по определению $P_{m,0} = 0$. Суммируя обе части равенств (106) по l от 1 до N_Z , получим $P_{m,z} = 0$, что и следовало ожидать.

Следующее предположение, принимаемое в модели, состоит в том, что каждый блок характеризуется единственным значением концентрации для каждого компонента. Обозначив $c_{m,l}$ концентрацию какого-либо компонента, можем вычислить конвективные потоки массы $U_{m,l}$ и $V_{m,l}$. При этом

$$U_{m,l} = \begin{cases} Q_{m,l} c_{m,l}, & \text{если } Q_{m,l} \geq 0; \\ Q_{m,l} c_{m+1,l}, & \text{если } Q_{m,l} < 0; \end{cases} \quad (107)$$

$$0 \leq m \leq N_L, 1 \leq l \leq N_Z.$$

Аналогично

$$V_{m,l} = \begin{cases} P_{m,l} c_{m,l}, & \text{если } P_{m,l} \geq 0; \\ P_{m,l} c_{m,l+1}, & \text{если } P_{m,l} < 0; \end{cases} \quad (108)$$

$$1 \leq m \leq N_L, 1 \leq l \leq N_Z - 1.$$

Кроме конвективных потоков, определяется квазидиффузионный поток из зоны в зону, порождаемый разностью концентраций:

$$\Phi_{m,l} = (c_{m,l} - c_{m,l+1}) W_{m,l+1} \kappa_{\Phi} / (W_{m,l} + W_{m,l+1}), \quad (109)$$

где κ_{Φ} — константа, $l = 1, \dots, N_Z - 1$.

Теперь известны все составляющие для вычисления "нового" полного содержания $T_{m,l}$ компонента в ячейке:

$$T_{m,l}^j = T_{m,l}^{j-1} + \Delta t (\Phi_{m,l-1} - \Phi_{m,l} + U_{m-1,l} - U_{m,l} + V_{m,l-1} - V_{m,l}). \quad (110)$$

Другой подход к моделированию конвективно-дисперсионного пере-

носа, заключающийся в замене реального порового пространства системой параллельных капилляров, предложен Клинкабергом (Klinkenberg, 1957) и А.Б. Казанским (1969). Водоудерживание рассматриваемой системы капилляров за счет подбора радиусов капилляров совпадает с водоудерживанием образца почвы. В каждом из капилляров рассматривается пуазейлевское течение вязкой жидкости, вызывающее дисперсию растворенного вещества за счет распределения скоростей по радиусу капилляров (Бэр и др., 1971). Считается, что суммарная дисперсия по всей системе капилляров совпадает с таковой у образца почвы. Преимущество этого метода моделирования КДП связано с возможностью использования данных о структуре порового пространства почвы (в виде кривой водоудерживания). Однако предпринятая проверка его применимости (Bouta, 1981; Rao et al., 1976) дала отрицательный результат. Возможно, это связано с тем, что конвективная дисперсия в крупных порах, так же как и влагопроводность, не определяется их водоудерживанием, а зависит от геометрических свойств тонких "горлышек", соединяющих крупные поры.

Известен класс "сеточных", или "перколяционных", моделей (Чизмаджев и др., 1971), заменяющих поровое пространство сеткой из сообщающихся капилляров разного радиуса. Неясно, однако, до сих пор, как установить соответствие между параметрами сетки и показателями свойств почвы. Существуют также модели конвективно-дисперсионного массопереноса в пористых средах, развиваемые в геологии и гидрогеологии (теория "псевдотурбулентности", модель "пылевидного газа" — Хейфец, Неймарк, 1982), которые пока не применяются в почвоведении.

Наибольшее распространение получила модель, основанная на упоминавшейся аналогии между действием диффузии и КДП. Ее ввел в рассмотрение Н.И. Веригин (1953). Как выяснилось впоследствии, к такой же модели приводит предположение об аналогии между ламинарным конвективным переносом в пористой среде и турбулентным переносом примеси в потоке (Николаевский, 1959). Вывод соотношений этой модели не предполагает отсутствия застойных зон, и в общем случае рассматривается модель конвективной диффузии с застойными зонами. Основное соотношение этой модели при одномерных движениях, т.е. когда все величины считаются зависящими от одной пространственной координаты x , имеет вид:

$$J_i = q\hat{m}_i - \hat{\theta}D^*(\partial\hat{m}_i/\partial x). \quad (111)$$

Здесь J_i — поток i -го компонента раствора в проточной зоне в направлении оси x , моль/м³/с; $\hat{m}_i$ — концентрация, моль/м³ раствора; q — макроскопический поток почвенной влаги, м³ раствора/м³ почвы; D^* — коэффициент конвективной диффузии, м²/с; $\hat{\theta}$ — объем влаги в проточной зоне на единицу объема почвы, м³ раствора/м³ почвы.

Основываясь на систематизации моделей конвективной диффузии, приведенной в работе (Мироненко, Пачепский, 1980), можно разделить существующие модели, учитывающие наличие застойных зон, на три группы.

В моделях первой группы концентрация мигранта в застойной зоне (далее обозначена $\bar{m}$) зависит от "глубины проникновения в застойную зону" (h), и изменение по глубине проникновения описывается уравне-

нием молекулярной диффузии $\partial \bar{m}/\partial t = \bar{D} \partial^2 \bar{m}/\partial h^2$ (Барон, Планин, 1974; Scorr, Warrick, 1974). В моделях второй группы вводят средние по всей застойной зоне концентрации, т.е. принимают, что $\bar{m} = \bar{m}(x, t)$. Считают, что скорость массообмена застойной и проточной зон зависит от разности концентраций в застойной и проточной зонах. Наконец, в третьей группе моделей также рассматривается средняя по застойной зоне концентрация и при этом предполагается, что приближенно сохраняется постоянное соотношение между концентрацией в застойной $\bar{m}$ и в проточной $\hat{m}$ зонах: $\bar{m} = \beta_E \hat{m}$.

Ниже рассмотрены только модели второй и третьей групп. Хотя модели первой группы имеют больше параметров для описания застойной зоны ("глубина", "объем" и d), известные примеры применения (Scorr, Warrick, 1974) показывают, что реальный КДП лучше описывается моделями второй группы. Это говорит в пользу гипотезы о существовании механизмов перемешивания, выравнивающих концентрации в застойной зоне микроконвективных движений по А.Т. Морозову (Морозов, 1954; Van Genuchten, Wierenga, 1977).

Для второй группы моделей уравнения одномерных движений компонента i в направлении оси x в общем случае таковы:

$$\begin{aligned} \partial(\hat{\theta}_i \hat{m}_i + \bar{\theta}_i \bar{m})/\partial t &= -\partial \hat{J}_i/\partial x - \hat{I}_i - \bar{I}_i; \\ \partial(\bar{\theta}_i \bar{m}_i)/\partial t &= -\bar{I}_i - E_i. \end{aligned} \quad (112)$$

Здесь и далее значком "Λ" обозначены величины, относящиеся к проточной, а значком "—" — к застойной зоне; E_i — скорость перехода компонента i из застойной зоны в проточную; I_{i_+} — скорость перехода компонента i из раствора в другие фазы почвы; J_i — поток, обусловленный КДП, в проточной зоне согласно (111).

Для третьей группы моделей уравнение одномерных движений при $\bar{\theta} = \text{const}$ имеет вид

$$\frac{\partial(\theta_3 \hat{m}_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\hat{\theta} D^* \frac{\partial \hat{m}_i}{\partial x} \right) - \frac{\partial(q \hat{m}_i)}{\partial x} - \hat{I}_i - \bar{I}_i. \quad (113)$$

Здесь θ_3 — "эффективная влажность", которая равна $\hat{\theta} + \beta_E \bar{\theta}$, и в зависимости от величины β_E может быть и больше, и меньше истинной влажности $\theta = \hat{\theta} + \bar{\theta}$. С учетом того, что $\partial \theta/\partial t = -\partial q/\partial x - I_w$, где I_w — внутрипочвенное влагопотребление, из (113) можно получить

$$\theta \frac{\partial \hat{m}_i}{\partial t} = \frac{\theta}{\theta_3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\hat{\theta} D^* \frac{\partial \hat{m}_i}{\partial x} \right) - \left(q \frac{\theta}{\theta_3} \right) \cdot \frac{\partial \hat{m}_i}{\partial x} - \frac{\theta}{\theta_3} (m I_w + \hat{I}_i + \bar{I}_i).$$

(114)

Согласно этому уравнению, средняя скорость чисто конвективного движения компонентов q/θ_3 не совпадает со средней скоростью увлекающей их влаги q/θ — она может быть и больше, и меньше. Например, если при выщелачивании масса солей, содержащаяся в застойной зоне, будет обеспечивать концентрации в этой зоне $\bar{m}$ большие, чем $\hat{m}$, то $\beta_E = \bar{m}/\hat{m} > 1$ и $\theta_3 > \theta$, т.е. соль будет "отставать" от раствора.

Возможность существования различий в скоростях конвективного переноса влаги и компонента раствора вытекает и из допущения, что при усреднении концентраций по поровому пространству выполняются соотношения неравновесной термодинамики (103); причем феноменологический коэффициент k_D соответствует не молекулярной диффузии, а дисперсии. Применив уравнение Вант-Гоффа $\pi = RTm$, справедливое для разбавленных растворов (см. п. 2.2), где m — концентрация соли, из (103) найдем выражение для потока массы соли: $J_s = m(J_w + J_R) = m(1 - k_s/k) J_w - [RTmk_D(1 - k_s^2/(kk_D))] \partial m/\partial x$. По форме это выражение совпадает с (111), причем величина $q' = (1 - k_s/k) J_w$ приобретает смысл уменьшенного (редуцированного) потока влаги. Оценки, приведенные в начале главы, показывают, что величина q' очень близка к J_w при больших влажностях. Только при малых влажностях и/или при движении в очень тонких порах величина q' заметно отличается от J_w , и будет иметь место эффект "отсеивания солей". Следовательно, отставание солей от растворителя, которое, как показано выше, может быть связано с существованием застойной зоны, может быть связано также и с осмотическими эффектами. В тяжелых почвах эти два механизма задержки массопереноса могут действовать совместно.

Для рассмотрения двух основных групп вопросов, касающихся моделирования КДП, — выбора моделей, основанного на оценке и сравнении адекватности, а также связи параметров с показателями условий массопереноса (структура порового пространства, состав фаз, скорость движения влаги), необходимы, с одной стороны, данные опытов, проведенных в контролируемых условиях, и с другой — возможности точного нахождения параметров, т.е. идентификации моделей. С этой целью в настоящее время используют данные опытов с почвенными колонками и монолитами, в которых поддерживают постоянную скорость движения влаги. Начальное содержание изучаемого компонента по профилю равномерно, в подаваемом на фильтрацию растворе сначала поддерживают ту же концентрацию изучаемого компонента, что и в поровом растворе, а затем скачком ее изменяют. Регистрируют изменение концентрации изучаемого компонента в фильтрате в зависимости от времени или количества профильтровавшегося раствора (графики этих зависимостей называют выходными кривыми). Для опытов выбирают либо компонент, не переходящий в твердую составляющую почвы (Cl^- , NO_3^- и т.п.), либо компонент, хотя и участвующий в междофазном массообмене, но обладающий линейной кинетикой этого массообмена. Нами создан банк опубликованных данных таких опытов.

Описанная постановка экспериментов по массопереносу позволяет привести уравнения моделей (112) и (113) к виду, допускающему аналитическое решение краевых задач. Это позволяет избежать погрешностей, связанных с конечно-разностной аппроксимацией как при нахождении параметров, так и при расчете КДП с заданными параметрами. К искомому результату ведут следующие преобразования.

В случае линейных соотношений междофазного массообмена при постоянных q и θ система уравнений (112) сводится к следующей:

$$\hat{\theta} \frac{\partial \hat{m}}{\partial t} + \bar{\theta} \frac{\partial \bar{m}}{\partial t} = \hat{\theta} D^* \frac{\partial^2 \hat{m}}{\partial x^2} - q \frac{\partial \hat{m}}{\partial x} - \hat{I} - \bar{I};$$

$$\begin{aligned}
\bar{\theta} \frac{\partial \bar{m}}{\partial t} &= -I - E; \quad E = \frac{\hat{m} - m}{t_E}; \\
\hat{I} &= \rho \frac{\partial \hat{s}}{\partial t} + \frac{\hat{\theta}}{\hat{t}_t} (\hat{m} - m_e); \quad \bar{I} = \rho \frac{\partial \bar{s}}{\partial t} + \frac{\theta}{t_t} (\bar{m} - m_e); \\
\hat{s} &= \hat{s}' + \hat{s}''; \quad \bar{s} = \bar{s}' + \bar{s}''; \\
\frac{\partial \hat{s}'}{\partial t} &= \hat{\mu}' \frac{\partial \hat{m}}{\partial t}; \quad \frac{\partial \bar{s}'}{\partial t} = \bar{\mu}' \frac{\partial \bar{m}}{\partial t}; \\
\frac{\partial \hat{s}''}{\partial t} &= \hat{k}_s (\hat{\mu}'' \hat{m} - \hat{s}''); \quad \frac{\partial \bar{s}''}{\partial t} = \hat{k}_s (\bar{\mu}'' \bar{m} - \bar{s}'').
\end{aligned} \tag{115}$$

Здесь первые два уравнения совпадают с (112) при постоянных D , q , $\hat{\theta}$, $\bar{\theta}$. Третье описывает массообмен между застойной и проточной зоной (t_E — характерное время массообмена зон). Четвертое и пятое уравнения задают скорости перехода изучаемого компонента из раствора в сорбированное состояние ($\hat{s}$ и $\bar{s}$ — сорбированные количества на единицу массы почвы в проточной и застойной зонах, ρ — плотность сложения почвы) и биологическую трансформацию ($\hat{t}_t$ и t_t — характерные времена биологической трансформации, m_e — равновесная концентрация в растворе). Остальные — это уравнения динамики сорбции, принятые по предложениям Камерона и Клюте (Cameron, Klute, 1977): сорбционные центры разделяются на два типа — с равновесной (соответствующим величинам приписан штрих) и неравновесной (два штриха) адсорбцией.

Рассмотрим теперь систему уравнений

$$\partial y / \partial \tau + \beta \partial y / \partial \xi + \gamma \partial z / \partial \tau = \alpha^2 \partial^2 y / \partial \xi^2 - \sigma y, \quad \partial z / \partial \tau = \lambda (y - z). \tag{116}$$

Как показано в работе (Пачепский, 1987), система (115) сводится к (116) в одном из двух случаев: в отсутствие застойной зоны $\bar{\theta} = \bar{m} = \bar{s} = 0$, когда

$$\begin{aligned}
y &= \hat{m} - m_e; \quad z = \frac{\hat{s}''}{\hat{\mu}''} - m_e; \quad \xi = \frac{x}{L}, \quad \tau = \frac{qt}{\theta L}; \\
\alpha^2 &= \frac{\hat{\theta} D^*}{\hat{R}} \cdot \frac{\theta}{qL}; \quad \beta = \frac{\theta}{\hat{R}}; \quad \gamma = \frac{\rho \hat{\mu}''}{\hat{R}}; \quad \lambda = \hat{k}_s \frac{\theta L}{q}; \\
\sigma &= \frac{1}{\hat{R} \hat{t}_t} \cdot \frac{\theta L}{q}; \quad \hat{R} = \hat{\theta} + \rho \hat{\mu}',
\end{aligned} \tag{117}$$

либо в случае существования застойной зоны, когда есть только равновесная адсорбция ($\hat{\mu}'' = \bar{\mu}'' = 0$):

$$\begin{aligned}
y &= \hat{m} - m_e; \quad z = (\bar{m} - m_e)(1 + \bar{\nu}); \quad \xi = \frac{x}{L}; \quad \tau = \frac{qt}{\theta L}; \\
\alpha^2 &= \frac{\hat{\theta} D^*}{\hat{R}} \cdot \frac{\theta}{qL}; \quad \beta = \frac{\theta}{\hat{R}}; \quad \gamma = \frac{\bar{R}}{\hat{R}(1 + \bar{\nu})^2}; \quad \lambda = \frac{1}{t_E} \cdot \frac{1 + \bar{\nu}}{\bar{R}} \cdot \frac{\theta L}{q};
\end{aligned} \tag{118}$$

$$\sigma = \frac{1}{t_E \hat{R}} \left(1 + \hat{\nu} - \frac{1}{1 + \bar{\nu}} \right) \frac{\theta L}{q}; \quad \hat{R} = \hat{\theta} + \rho \hat{\mu}'; \quad \bar{R} = \bar{\theta} + \rho \bar{\mu}';$$

$$\hat{\nu} = t_E \hat{\theta} / \hat{t}_t; \quad \bar{\nu} = t_E \bar{\theta} / \bar{t}_t.$$

Здесь L — характерная длина, задаваемая произвольно. Ее удобно отождествить с длиной колонки (монокита). Ниже мы убедимся, что этих двух случаев достаточно для анализа и сравнения рассматриваемых моделей КДП. Следовательно, достаточно располагать решениями системы (116) с граничным условием при $\xi = 0$ (на поверхности, куда подается раствор) 3-го рода:

$$\beta y(0, \tau) - \alpha^2 \frac{\partial y}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = \tilde{\beta} \tilde{y}, \quad (119)$$

где $\tilde{y}$ — значение y в подаваемом в образец растворе, и с начальными условиями $y(\xi, 0) = y_0$, $z(\xi, 0) = z_0$.

Частные случаи решений (116) исследовались и использовались начиная с 50-х годов: $\alpha^2 = \sigma = 0$ (Gardner, Brooks, 1957; Рачинский, 1959; Мироненко, Пачепский, 1976), $\sigma = 0$ (Рекс, Якиревич, 1978; Lindstrom, Boersma, 1971), $\gamma = \lambda = 0$ (Аверьянов, Цзя Да-лин, 1960), $\alpha^2 = 0$ (Веригин, 1962). Полное решение этой системы имеет вид (Mironenko, Pachevsky, 1984):

$$\begin{aligned} y(\xi, \tau) = & Y_{y_0 - \tilde{y}}(\xi, \tau) + \\ & + \int_0^\tau \sqrt{\frac{\Lambda \tau_1}{\tau - \tau_1}} I_1[2\sqrt{\Lambda \tau_1(\tau - \tau_1)}] e^{-\lambda(\tau - \tau_1)} Y_{y_0 - \tilde{y}}(\xi, \tau_1) d\tau_1 + \\ & + \gamma \lambda \int_0^\tau I_0[2\sqrt{\Lambda \tau_1(\tau - \tau_1)}] e^{-\lambda(\tau - \tau_1)} Y_{z_0 - \tilde{y}}(\xi, \tau_1) d\tau_1 - \\ & - \sigma \int_0^\tau J_0[\gamma \lambda \tau_1, \lambda(\tau - \tau_1)] e^{\gamma \lambda \tau_1} Y_{\tilde{y}}(\xi, \tau_1) d\tau_1 + \tilde{y}; \\ z(\xi, \tau) = & (z_0 - \tilde{y}) e^{-\lambda \tau} + \lambda \int_0^\tau e^{-\lambda(\tau - \tau_1)} [y(\xi, \tau_1) - \tilde{y}] d\tau_1 + \tilde{y}. \end{aligned} \quad (120)$$

Здесь $\Lambda = \gamma \lambda^2$, через Y_h обозначено решение уравнения

$$\partial Y / \partial \tau = \alpha^2 \partial^2 Y / \partial \xi^2 - \beta \partial Y / \partial \xi - (\sigma + \gamma \lambda) Y$$

с граничным условием (119) и начальным условием $Y(\xi, 0) = h(\xi)$.

Для вычислений по формулам (120) составлена программа ПЛМ, которая позволяет рассчитывать зависимости y и z от ξ и τ при известных значениях параметров α_0^2 , β , γ , λ , σ как на полубесконечной прямой, $0 \leq \xi < \infty$, так и на конечном отрезке $0 \leq \xi \leq 1$ при условии $\partial y / \partial \xi|_{\xi=1} = 0$.

Эта же программа позволяет находить оценки средних значений указанных параметров по выходным кривым — зависимостям $y = y(1, \tau)$. Кроме этого, вычисляются оценки ошибок средних, и могут быть проверены статистические гипотезы о достоверности отличий средних значений параметров от нуля. Наличие аналитического решения обеспечивает высокую скорость и контролируруемую точность расчетов. Это позволяет, в частности,

оценивать влияние погрешностей определения концентраций в фильтратах на оценки средних значений параметров моделей, определяемые по выходным кривым.

Были проведены вычислительные эксперименты, в каждом из которых для модели без застойных зон: а) с некоторым начальным набором значений параметров $\alpha_0^2 = \alpha_{00}^2$ и $\beta = \beta_0$ рассчитывали выходные кривые по формулам аналитического решения (120) с $y_0 = z_0 = 1, \tilde{y} = 0$ при 15 значениях τ в интервале от 0,5 до 2,5; б) затем накладывали на полученные выходные кривые возмущение — случайную погрешность, распределенную по нормальному закону $N(0, s_\epsilon)$; в) по возмущенной выходной кривой получали оценки средних значений параметров; г) сопоставляли их с исходными α_{00} и β_0 . Установлено, что при реалистических значениях α_{00}^2 и β_0 средние относительные погрешности и разброс величин α^2 и β , полученных по возмущенным выходным кривым, не превосходят погрешностей и разброса точек на выходных кривых. Аналогичные результаты получены и при $\gamma \neq 0, \lambda \neq 0$. Оказалось, что наиболее подвержены влиянию в экспериментальных данных погрешностей значения α^2 и λ , в меньшей степени — β и γ .

Для анализа данных экспериментальных исследований КДП в колонках и монолитах при контролируемой скорости движения влаги все выходные кривые обычно приводят к интервалу значений выходной концентрации от 0 до 1 путем введения безразмерной величины $\bar{c} = (m - \tilde{m}) / (m_0 - \tilde{m})$, где m_0 и $\tilde{m}$ — концентрации изучаемого компонента в почвенном растворе в начале опыта и в подаваемом растворе соответственно. Объемы фильтрата пересчитывают в величины τ , которые, согласно (118) и (119), имеют смысл количества фильтрата, выраженного в единицах объема поровой влаги колонки или монолита.

Далее моделью С названа модель с застойными зонами, а моделью Б — модель без застойных зон. Во всех приведенных ниже рассмотренных по каждой выходной кривой находили параметры обеих моделей (Б и С) и, если в модели С величина γ достоверно отличалась от нуля, т.е. влажность застойной зоны $\theta > 0$, то по критериям п. 1.4 сравнивали адекватность Б и С.

Влияние структуры порового пространства на адекватность и параметры моделей КДП. Ограничимся рассмотрением данных о переносе иона хлора. Для модели Б в литературе есть информация о влиянии структуры пористых сред и почв на КДП. Так, для модельных сред (стеклянные шарики, песок) нашли для коэффициента конвективной диффузии:

$$D^* = D_0[\beta_D + F(\eta)], \quad (121)$$

где D_0 — коэффициент молекулярной диффузии соли в растворе; β_D — коэффициент извилистости; η — безразмерный комплекс: $\eta = qL^0 / (D_0\theta)$; L^0 — характерный линейный размер. Для функции $F(\eta)$ предложены разные формулы: $F \sim \eta$, $F \sim \eta^{1/2}$ и т.д. (Пачепский и др., 1976). Для той же модели Б по данным опытов с монолитами почв естественного сложения И.П. Айдаров (1985) показал зависимость величины шага смешения — частного $\lambda^* = D^*/q$ — от процентного содержания физической глины С в гранулометрическом составе. Обработка его данных приводит к формуле $\lambda^* = 0,025e^{0,5C}$.

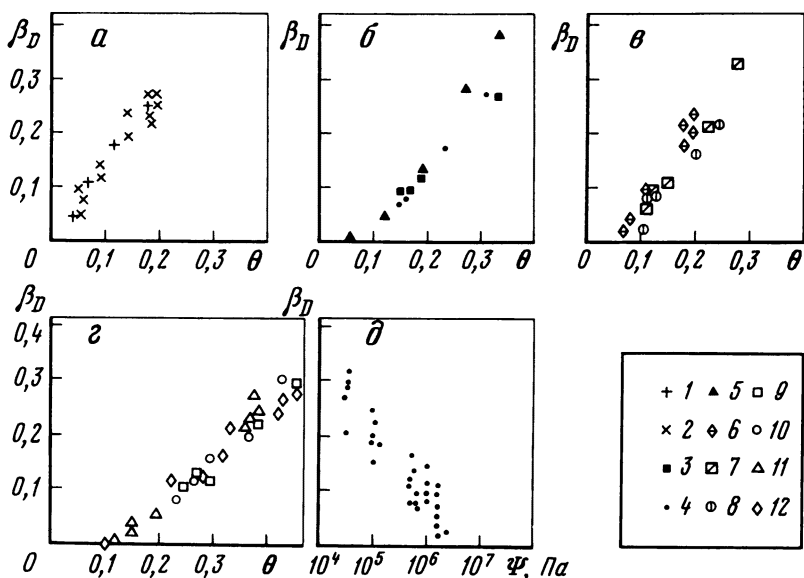


Рис. 32. Зависимость отношения коэффициентов диффузии в почве и в свободном растворе (β_D) от объемной влажности θ (а-г) и от всасывающего давления (ψ) почвенной влаги (д) для Cl^- по данным различных авторов

а — песчаные почвы: 1 — Clarke, Barley, 1968, 2 — Paul 1965; б — пылеватые суглинки: 3 — Clarke, Barley, 1968, 4 — Rowell et al., 1967, 5 — Porter et al., 1960; в — суглинистые почвы: 6 — Porter et al., 1960, 7 — Clarke, Barley, 1968, 8 — Dunham, Nye, 1974; г — глинистые почвы: 9 — Porter et al., 1960, 10 — Clarke, Barley, 1968, 11 — Dunham, Nye, 1974, 12 — Прохоров, Чай Данын, 1969

Результаты обработки данных опубликованных опытов по диффузии KCl и NaCl и группировки почв по гранулометрическому составу представлены на рис. 32. Обращает на себя внимание совпадение зависимостей β_D от объемной влажности для почв с близким гранулометрическим составом (независимо от географического положения). Достаточно отчетливо прослеживается связь β_D с величиной всасывающего давления почвенной влаги ψ . Эту связь в первом приближении можно считать не зависящей от гранулометрического состава. График линейной регрессии β_D на $\lg \psi$ пересекает ось $\lg \psi$ при $\lg \psi \approx 6,9$ ($\psi \approx 8$ МПа), что соответствует так называемой остаточной влажности (Cogels, 1980).

Рассмотрим вначале некоторые опыты с насыпными образцами, в которых фильтровались растворы CaCl_2 . Нумерация опытов в табл. 21 и далее по тексту приводится в соответствии с их расположением в упомянутом банке данных.

Опыты № 5–10 выполнены с одной и той же почвой и, как явствует из табл. 21, различаются размером агрегатов и скоростью фильтрации. Модель С в этих опытах (кроме № 5) достоверно лучше воспроизводит выходные кривые. Уменьшение скорости приводит к некоторому возрастанию объема застойной зоны и к уменьшению скорости массообмена ее с проточной зоной (рост t_E). На рис. 33, где представлены выходные

Таблица 21

Параметры моделей конвективно-дисперсионного массопереноса Cl^- в колонках с насыпными образцами почв

№ опыта	Диаметр агрегатов, мм	Скорость фильтрации, см/сут	Без учета застойных зон	
			D^* , см ² /сут	θ_*/θ
5	0,25–0,5	23,1	5,3	0,03
6	0,50–1,0	23,1	19,2	0,03
7	1,0–2,0	23,1	76,8	0,10
8	0,25–0,5	0,8	2,5	0,06
9	0,50–1,0	0,8	12,0	0,19
10	1,0–2,0	0,8	25,7	0,35
16	Не опр.	11,6	2,3	0,03
17	„	3,8	1,0	0,05
20	„	26,3	20,3	0,06
21	„	2,6	3,7	0,11
30	„	11,9	11,5	0,10
31	„	9,4	19,4	0,15
32	„	0,2	0,9	0,19

кривые, полученные в этих опытах, можно видеть, что по мере возрастания объема застойной зоны выходная кривая становится более асимметричной. Так же проявляется уменьшение скорости в опытах с другой почвой (№ 20, 21). В опытах с последовательно убывающей влажностью (№ 30–32) по мере уменьшения влажности и снижения скорости также увеличивается доля застойной зоны в общей влажности и растет t_E , однако θ_* — объем выталкивания Cl^- в единице объема почвы — почти не меняется.

Результаты этих опытов и расчетов выходных кривых по моделям Б и С изображены на рис. 34. Вид выходных кривых на рис. 33 и 34 различается из-за того, что в опытах № 5–10, изменив однажды входную концентрацию, больше ее не изменяли, а в опытах № 30–32, изменив входную концентрацию и пропустив через колонки одно и то же количество раствора с новой концентрацией, равное 0,193 от полной влагоемкости колонки, вновь изменили входную концентрацию до исходного значения.

Возвращаясь к опытам № 5–10, можно проследить влияние размера агрегатов. Из данных табл. 21 видно, что чем крупнее агрегаты, тем больше застойная зона и тем меньше скорость массообмена ее с проточной зоной. В присутствии крупных агрегатов часть поданного раствора успевает проходить по крупным порам (макропорам) без ощутимого смешения ее с исходным почвенным раствором; для агрегатов размером 1–2 мм содержание Cl^- в фильтратах начинает возрастать, когда количество профильтровавшегося раствора составляет всего лишь 20% от количества влаги в колонке. В тех почвах, у которых при естественном сложении хорошо выражена макропористость, возрастание концентрации в фильтрате начинается уже в первых его порциях (White, 1985; Seyfried, Rao, 1987).

С учетом застойных зон				Источники экспериментальных данных
D^* , см ² /сут	θ_*/θ	θ_2/θ	t_E , сут	
5,3	0,03	0	—	Biggar, Nielsen, 1962
0,1	0,00	0,28	0,03	„
5,8	0,03	0,34	0,07	„
0,3	0,00	0,43	1,66	„
0,7	-0,001	0,72	1,93	„
6,8	0,04	0,60	2,89	„
2,3	0,03	0	—	Elrick, French, 1966
1,0	0,05	0	—	
0,9	0,03	0,35	0,08	Corey et al., 1967
1,1	0,06	0,38	0,97	„
11,5	0,10	0	—	„
10,2	0,11	0,07	0,65	„
0,3	0,13	0,13	16,31	„

Наряду с опытами, в которых модель С более адекватна, есть и такие, где она не дает улучшения по сравнению с моделью Б (например, образцы 16 и 17 в табл. 21).

Поскольку КДП во многом определяется структурой почвы, естественно ожидать, что его параметры должны быть связаны с косвенными показателями этой структуры. Такие связи иллюстрируются результатами работы Л.П. Корсунской с соавт. (1986), в которой изучался КДП в образцах серой лесной почвы ненарушенного сложения, взятых в пределах небольшой делянки (схема опробования — на рис. 35, а). Образцы отобраны из $A_{\text{пах}}$ с глубины 15–25 см. Во взятых недалеко друг от друга образцах изменение скорости по-разному влияло на КДП: в некоторых увеличении скорости приводит к появлению застойных зон, а в других — к их исчезновению.

Ранее пространственное варьирование параметров КДП изучалось для почв аридной зоны в СССР (Айдаров, 1974; Голованов, Зейлигер, 1981) и в США (Kirda et al., 1973; Van de Pol et al., 1977) в предположении об отсутствии застойных зон. Было обнаружено логнормальное распределение значений D^* . В рассматриваемом случае в выборку, составленную из значений D^* , найденных по модели Б, входили три величины, на три порядка большие других D^* . Логнормальность не была обнаружена. Но эти величины относились к образцам, где более адекватной оказывалась модель с застойными зонами. Объединив в одну выборку значения D^* , полученные для более адекватной модели (Б или С), установили, что их распределение логнормально; распределение плотности сложения также логнормально (см. рис. 35, б).

Величины D^* оказываются связанными с плотностью сложения

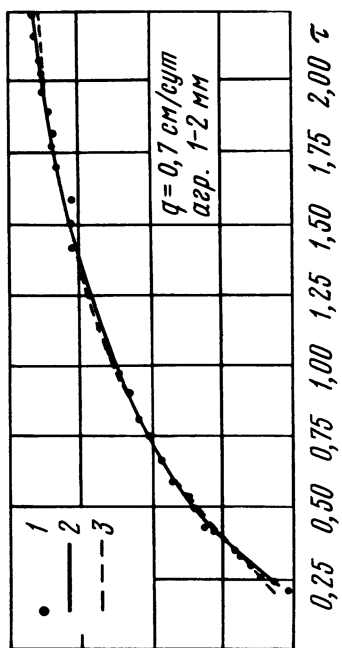
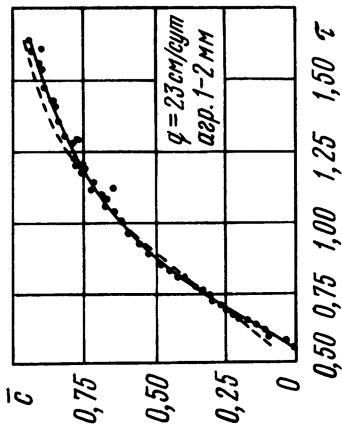
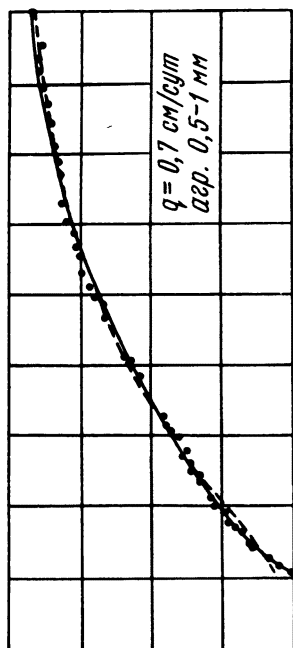
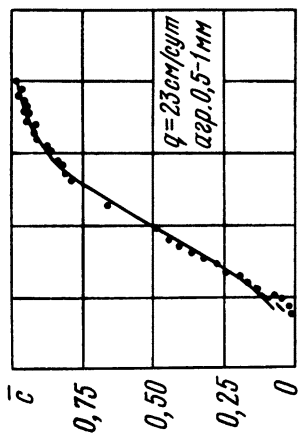


Рис. 33. Выходные кривые Cl^- при пропускании 0,1 н. раствора CaCl_2 через колонки, заполненные почвенными агрегатами
 1 — экспериментальные данные работы (Biggar, Nielsen, 1962); 2 — расчет без учета существования застойной зоны; 3 — расчет с учетом застойной зоны

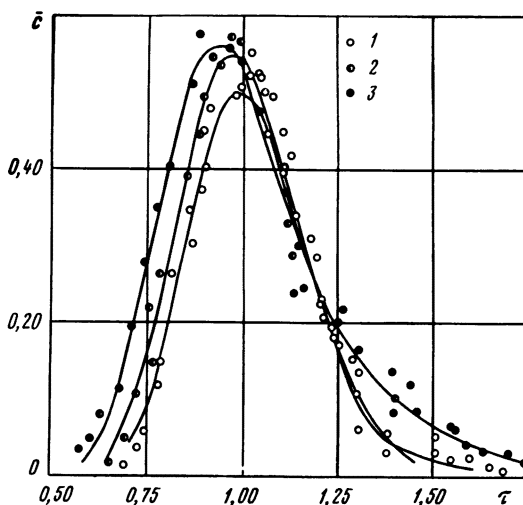


Рис. 34. Выходные кривые Cl^- при промывке влагонасыщенных (1) и влагоненасыщенных (2, 3) образцов (Corey et al., 1967)

Объемная влажность: 1 – 0,375; 2 – 0,298; 3 – 0,252. Сплошные линии – расчет с учетом существования застойных зон

(рис. 36). Линейная регрессия дает $D^* = A(\rho - 1,29)$. Величина A увеличивается с ростом скорости фильтрации: $A = 926$ при $q \approx 10$ см/сут, $A = 104$ при $q \approx 2$ см/сут. По этим данным можно заключить, что D^* зависит от скорости фильтрации по закону $D^* \sim q^{1,36}$. Это соответствует современным представлениям о том, что $D^* \sim q^p$, где p изменяется от 1 до 1,6 (Kirda et al., 1973).

В тех образцах, где модель С была более адекватна, характерное время массообмена зон в целом возрастает, а объем застойной зоны снижается с ростом плотности сложения (см. рис. 36). Уменьшение объема застойной зоны при уплотнении может быть связано с уменьшением количества крупных агрегатов.

Представленные данные отличаются от данных, полученных на насыпных образцах, где плотность сложения либо вовсе не влияла на КДП, либо уплотнение повышало солеотдачу промываемой от солей почвы (Корсунская и др., 1986).

”Сосуществование” двух моделей на небольшом участке сравнительно однородной старопашотной почвы (> 400 лет) можно интерпретировать как результат значительной асимметрии латерального распределения не только D^* , но и t_E . Можно предположить, что в тех образцах, где введение в модель застойных зон не повышает адекватности, на самом деле обеспечивается быстрое выравнивание концентраций в застойной и проточной зонах, т.е. очень малы значения t_E . Точно так же, как среди значений D^* , среди t_E преобладают малые величины.

Наряду с использованием косвенных показателей структуры почвы для описания ее влияния на КДП могут, очевидно, использоваться и прямые характеристики структуры порового пространства, полученные методами

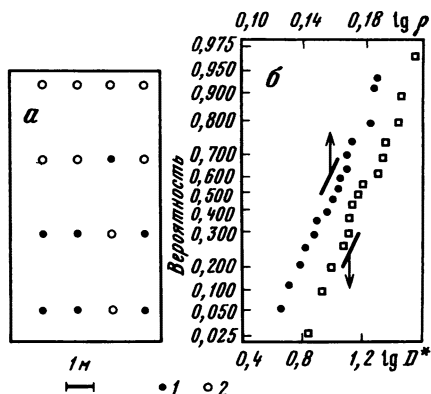


Рис. 35. Размещение точек опробования (а) и функции распределения плотности слоения и коэффициента конвективной диффузии (б) в опыте по изучению пространственного варьирования параметров конвективно-дисперсионного переноса

1 — более адекватна модель Б; 2 — модель С

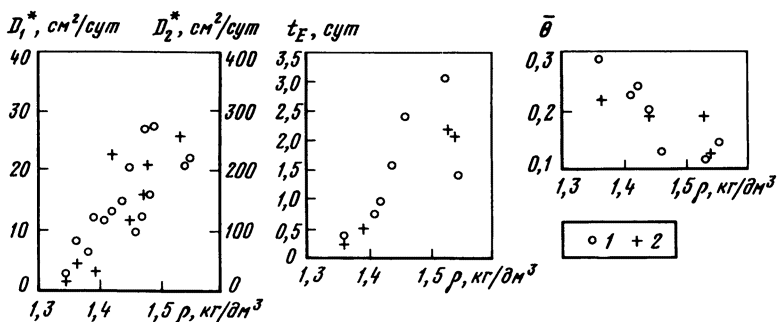


Рис. 36. Зависимости параметров конвективно-дисперсионного переноса — коэффициента конвективной диффузии (D^*), характерного времени массообмена застойной и проточной зон (t_F) и влажности застойной зоны ($\bar{\theta}$) — от плотности слоения (ρ) в серой лесной почве

Скорость фильтрации: 1 — 2 см/сут; 2 — 10 см/сут

ртутной или водной порометрии. Водная порометрия, в частности, широко применяется при получении кривых водоудерживания, которые дают обширную информацию о гидрофизических и физико-механических свойствах почвы (Воронин, 1984). В работе Л.П. Корсунской с соавт. (1989) показано, что распределение пор по радиусам оказывает закономерное влияние на форму выходной кривой и на ее изменение с изменением скорости фильтрации. Форму выходной кривой характеризовали величиной эффективного порового объема (τ_3): отношение количества фильтрата, при протекании которого концентрация раствора изменяется от исходной до подаваемой в образец (т.е. $\bar{c}$ изменяется от 0 до 1), к объему пор в образце. Другим показателем формы служил коэффициент асимметрии ϵ , равный отношению площади A_1 фигуры под выходной кривой при $0 < \tau \leq \tau_{0,5}$ к сумме A_1 и площади фигуры между выходной кривой

и прямой $\bar{c} = 1$ при $\tau \geq \tau_{0,5} : \epsilon = \int_0^{\tau_{0,5}} \bar{c} d\tau / [\int_0^{\tau_{0,5}} c d\tau + \int_{\tau_{0,5}}^{\tau_3} (1 - \bar{c}) d\tau]$. Здесь

$\tau_{0,5}$ — величина приведенного объема фильтрата, при которой $\bar{c} = 1/2$.

Для сопоставления были взяты микромонолиты (диаметр 5 см), отобранные из гор. А чернозема типичного и дерново-аллювиальных почв, различающихся гранулометрическим составом и особенностями сложения. При анализе распределения пор по радиусам, рассчитанного по кривым водоудерживания, учитывали наличие или отсутствие макропор (диаметр более 1 мм), а также наличие или отсутствие максимума распределения в области крупных пор (диаметрами от 1 мм до диаметра, соответствующего максимальной капиллярно-сорбционной влагоемкости по Воронину).

В диапазоне скоростей фильтрации от 0,5 до 3 см/сут установлено, что τ_3 существенно уменьшается с увеличением скорости, причем при наличии макропор $d\tau_3/dq \approx -0,2$, а в их отсутствие — $d\tau_3/dq \approx -0,1$. Наличие максимума распределения в области крупных пор несколько увеличивает асимметрию выходной кривой. Если есть макропоры, асимметрия значительна, без макропор она выражена слабо:

Максимум в области крупных пор	Макропоры	
	Нет	Есть
Нет	0,45	0,35
Есть	0,43	0,32

В серии опытов со скоростями фильтрации около 10 см/сут получены значения τ_3 , соответствующие средним значениям для диапазона скоростей 0,5–3 см/сут, но с более высокой асимметрией, что соответствует относительному снижению скоростей массообмена застойной и проточной зон и увеличению доли застойной влаги. По результатам этой работы можно определенно заключить, что выходные кривые дают емкую динамическую характеристику структуры порового пространства почвы.

Изменения структуры почвы, связанные с изменением состава фильтрующегося раствора, отражаются на параметрах КДП. В работе (Кузник и др., 1985), посвященной изучению КДП в монолитах из гор. А и подпочвы темно-каштановой глубокосолончаковой почвы, отмечено, что при промывке монолитов раствором NaCl модель С ни в одном из образцов не дала повышения адекватности, в процессе поиска параметров получали $\gamma = 0$, что означает $\theta = 0$. В то же время по данным о промывках раствором CaCl_2 во всех образцах модель С оказалась более адекватной. Это можно объяснить возникновением агрегатной структуры при поступлении CaCl_2 и ее разрушением при поступлении NaCl.

Значения "шага смещения", или "параметра гидродисперсии", $\lambda^* = D^*/q$ для моделей Б и С в случаях, когда модель С более адекватна, сопоставляются в табл. 22. Можно видеть, что в образцах модельных сред (песок, стеклянные шарики, песчаник, смесь песка и глины) λ^* порядка 10^{-1} – 10^0 см, для насыпных образцов почв λ^* порядка 10^0 – 10^1 см и для монолитных образцов — порядка 10^1 см. Диапазон изменений характеризует фильтрационную неоднородность порового пространства — чем выше

Т а б л и ц а 22

Значения параметра гидродинамической дисперсии для различных типов образцов в опытах по движению Cl^- на агрегатно-горизонтальном уровне массопереноса

Источник экспериментальных данных	Вид образца	Влагонасыщенность	Гранулометрический состав	λ^* по модели, см	
				без застойных зон	с застойными зонами
Aulmore, Karim, 1968 Corey et al., 1963 Biggar, Nielsen, 1962	Моделная среда	Полная	Песок с каолином	0,8–2,0	0,5–1,5
	То же	"	Песчаник	5	5
	Насыпной, агр. 0,25–0,5 мм	"	Глинистый суглинок	0,2–3,3	0,1–0,5
	0,5–1 мм	"	То же	0,8–15,7	0,0–0,9
Corey et al., 1967	1–2 мм	"	"	3,3–33,5	0,3–8,9
	Насыпной	"	Опесчаненный суглинок	0,4–3,0	0,0–0,4
	"	"	и кварцевый песок		
	"	"	То же, 1:1 по массе	0,2–0,4	0,1–0,2
Kau, Elrick, 1967	"	Неполная	То же	1,0–3,9	1,0–1,5
Corey et al., 1967	"	Полная	Пылеватый суглинок	0,2–0,3	0,2–0,3
Elrick, French, 1966	"	"	То же	2,0–3,0	2,0–3,0
McMahon, Thomas, 1974	Монолит	"	"	4,9	4,6
	Насыпной	"	"	10,5	9,7
	Монолит	"	"	7,3	2,6
	Насыпной	Полная	"	20,9	8,4
	Монолит	"	"	10,0–1 · 10 ⁶	3,0–23,3
Корсунская и др., 1985	"	"	Средний суглинок	10–10 ⁶	1,9–31,3
Кузник и др., 1985	"	"	Глина	1–20	1–20
"	"	"	"	"	"

Т а б л и ц а 23

Параметры конвективно-дисперсионного массопереноса Cl^- в монолитах темно-каштановой глубокосолончаковой почвы

№ моно- лита	Предполо- жение о пути мигра- ции	Без учета суще- ствования за- стойных зон		С учетом существования застойных зон			
		λ^* , см	θ_*/θ	λ^* , см	θ_*/θ	$\theta_2/(\theta - \theta_*)$	t_E , сут
4	П*	4,4	0,44	—	—	—	—
4	К	4,6	0,39	—	—	—	—
5	П	2,9	0,40	—	—	—	—
5	К	2,9	0,37	—	—	—	—
6	П	24,0	0,49	3,3	0,27	0,53	0,66
6	К	36,1	0,27	3,3	0,22	0,53	0,71
7	П	41,9	0,42	6,6	0,36	0,99	0,21
7	К	53,3	0,36	6,8	0,29	0,99	0,22

*П — полубесконечный интервал, К — конечный интервал.

λ^* , тем эта неоднородность больше. Расчеты по модели Б дают большие значения λ^* , потому что здесь λ^* неявно учитывает дисперсию раствора застойными зонами.

Замечания об адекватности. К чему приводит использование менее адекватной модели Б вместо более адекватной С? Во-первых, найденные значения параметров не будут соответствовать физическому смыслу явления, которое они характеризуют. Это прежде всего относится к θ_* — влажности объема выталкивания, отражающей отрицательную адсорбцию анионов. Для образцов № 5–10 (см. табл. 21), например, величина θ_* , согласно модели Б, растет с ростом размера агрегатов и с уменьшением скорости. Но по физическому смыслу θ_* связана со свойствами поверхности ЭПЧ и не должна зависеть от скорости течения. Когда применяется более адекватная модель С, величины θ_* лежат в разумных пределах (около влажности МГ) и не подвержены влиянию скорости. Это означает, в частности, что следует критически оценивать результаты работ, в которых при нахождении θ_* априори предполагали применимость модели Б на агрегатно-горизонтальном уровне массопереноса (например, Thomas, Swoboda, 1970; Appelt et al., 1975).

Значения объема выталкивания для серой лесной почвы при использовании более адекватной модели массопереноса оказывались близкими к величинам, найденным по статической методике А.В. Трофимова (1925). Для темно-каштановой солончаковой почвы величину объема выталкивания оценивали по сопряженным данным о составе водных вытяжек и поровых растворов, как это описано в п. 2.6; получили среднее значение отношения $\theta_*/\theta = 0,284 \pm 0,028$. По данным опытов по фильтрации в осолонцованных образцах среднее значение $\theta_*/\theta = 0,342 \pm 0,024$, а для неосолонцованных — $0,363 \pm 0,025$. Как видно, нет достоверного различия между средними величинами θ_*/θ , найденными в опытах по фильтрации и по данным о содержании Cl^- в водных вытяжках и поровых растворах.

Т а б л и ц а 24

Остаточное засоление и значения параметра Пекле (Pe) для грунтов разного гранулометрического состава

Грунт	Гранулометрический состав, %				
	1—0,25	0,25—0,05	0,05—0,01	0,01—0,005	
Песок	11,1	87,9	0,5	0,4	
Пылеватый песок	8,3	55,8	20,9	4,9	
Пылеватый песок	6,2	31,8	36,3	8,3	
Пыль	4,1	7,7	51,6	11,7	
Каолин	0,1	1,9	27,2	29,6	

Тем не менее некоторое повышение значения θ_* в опытах по фильтрации может возникать из-за того, что небольшая часть порового объема остается занятой воздухом.

Заметим, что значения параметров, получаемые по выходным кривым почвенных колонок и монолитов, зависят от того, какое решение (116) используется — на конечном отрезке или на полубесконечном интервале. При сопоставлении параметров КДП хлор-иона, полученных в предположении о полубесконечном интервале, со значениями этих же параметров, найденными по решению (116) на конечном отрезке, по всем данным опытов, собранным в банке данных, было установлено следующее. Если модель Б хорошо соответствует экспериментальным данным и попытки применения модели С не дают повышения адекватности, то параметры, найденные для "полубесконечной колонки", близки по величине параметрам для колонки конечной длины. Если же модель Б плоха по сравнению с моделью С, то близкими оказываются значения параметров для конечного и полубесконечного пути миграции, найденные именно для модели С. Параметры модели Б в этом случае значительно различаются. Это иллюстрируется табл. 23 для нескольких монолитов темно-каштановой глубокосолончаковой почвы.

Тот факт, что модель Б дает определенную погрешность, еще не означает, что эту модель нельзя использовать. Например, на рис. 33 выходные кривые, рассчитанные по моделям Б и С, весьма близки, хотя модель С достоверно более адекватна. Может и не быть такой близости, но если погрешность модели Б лежит в пределах разброса экспериментальных величин, т.е. в соответствии с п.1.4, средний квадрат неадекватности недостоверно отличается от среднего квадрата чистой ошибки, обусловленного пространственным варьированием, то модель применять можно. Известны хорошие примеры расчета КДП на агрегатно-горизонтальном уровне, когда точности модели Б вполне достаточно. В частности, на основании известной экспериментальной информации можно заключить, что в невлагонасыщенных почвах застойная зона либо очень мала (до 7% от порозности), либо совсем отсутствует (правда, мы не располагаем данными для глинистых почв).

Гранулометрический состав, %		Остаточное засоление, % от исходного		Pe _{NaCl}	Pe _{Na₂SO₄}
0,005–0,001	< 0,001	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻		
0,1	0	9,3	18,0	35,8	8,9
8,2	1,9	10,8	19,0	26,3	7,9
14,2	3,3	11,5	20,5	23,1	7,0
20,2	4,7	12	22,5	21,1	5,4
32,0	9,3	12,7	He опр.	18,9	He опр.

Различия КДП отдельных ионов в почвенных растворах. Такие различия экспериментально изучены слабо. В литературе есть указания на то, что скорости выноса различных ионов из промываемых почв могут не совпадать. Это отчетливо проявилось, например, в опытах О.А. Грабовской (1951) по промывкам искусственно засоленных NaCl или Na₂SO₄ образцов грунтов (песка, пыли, каолина). Полностью влагонасыщенные образцы промывали водой в объеме, равном количеству влаги в колонке, а затем определяли остаточное содержание Cl⁻ и SO₄²⁻. Результаты опытов представлены в табл. 24. Там же даны значения безразмерного параметра Пекле (Pe), равного qL/D^* (L — длина колонки), которые найдены с помощью предложенного Э.Г. Ваксманом с соавт. (1982а) метода по данным о среднем засолении слоя до и после промывки. При расчетах использовалась модель без застойных зон, которая, как правило, пригодна для песка и других сред, где нет развитой внутриагрегатной пористости (Rose, 1977). Из данных табл. 24 следует, что $Pe_{NaCl}:Pe_{Na_2SO_4} = 3$, т.е. D^* для SO₄²⁻ втрое больше, чем для Cl⁻. Естественно предположить, что различия связаны со скоростями молекулярной диффузии Cl⁻ и SO₄²⁻. Хотя процесс диффузии обычно оказывается медленным по сравнению с конвективным переносом в направлении тока воды на агрегатно-горизонтальном уровне, он доминирует на ЭПЧ-агрегатном уровне и оказывает сильное опосредованное влияние на массоперенос следующего уровня.

Различие коэффициентов конвективной диффузии солей аналогично различию коэффициентов молекулярной диффузии солей, описанному в п. 4.2. Продолжая аналогию, можно ввести "дисперсионный потенциал" ионов так же, как вводится диффузионный потенциал в модели диффузии смесей ионов (Дамаскин, Петрий, 1975). Затем из условий электро-нейтральности в отсутствие электрического тока можно получить выражение для конвективно-дисперсионного потока отдельного иона:

$$(J_s)_i = -\hat{\theta} D_i^* \left[\frac{\partial \hat{m}_i}{\partial x} - z_i \hat{m}_i \sum_{r=1}^n z_r D_r^* \frac{\partial \hat{m}_r}{\partial x} \left/ \left(\sum_{r=1}^n z_r^2 D_r^* m_r \right) \right. \right] + \hat{m}_i q. \quad (122)$$

Здесь n — общее число ионов. Предложение рассматривать многокомпо-

Таблица 25

Результаты экспериментов с моделью многокомпонентной дисперсии по расчетам промывки слоя, засоленного солями MeCl и Me_2SO_4

$D_{\text{Me}^+}^*$, см ² /сут	D_{Cl^-} , см ² /сут	$D_{\text{SO}_4^{2-}}^*$, см ² /сут	Исходная концентрация, моль/л		Остаточное засоление, % от исходного	
			Cl^-	SO_4^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}
25	50	25	1	1	0,308	0,382
50	50	25	1	1	0,262	0,330
50	50	25	0	1	0	0,330
50	50	25	1	0	0,263	0
0,25	0,50	0,25	1	1	0,488	0,490
0,50	0,50	0,25	1	1	0,487	0,489

Примечание. Поток влаги $q = 1$ см/сут, толщина слоя — 100 см, продолжительность промывки — 50 сут, промывная вода не содержит Me^+ , Cl^- и SO_4^{2-} .

нентную дисперсию впервые высказано в Ю.А. Кокотовым и М.Я. Кузнецовым (1981).

Результаты вычислительного эксперимента с моделью многокомпонентной дисперсии, в котором имитировалась промывка слоя песка, засоленного MeCl и Me_2SO_4 , представлены в табл. 25. Можно видеть, что при совместном переносе Cl^- и SO_4^{2-} , обладающие разными "коэффициентами самодисперсии", почти не оказывают влияния друг на друга. Поэтому возможно независимое определение коэффициентов дисперсии солей MeCl и Me_2SO_4 . Однако скорость выноса анионов растет с увеличением коэффициентов самодисперсии катиона. Поэтому замедление выноса анионов на поздних стадиях промывок засоленных почв может быть связано с тем, что в растворе начинают доминировать менее подвижные катионы.

4.3. Комплексные модели массопереноса с массообменом фаз

Описание переноса растворенных веществ в почвенных растворах, происходящего одновременно с массообменом между почвенным раствором и фазами твердой составляющей (ионообменной, твердыми солевыми и пр.), началось сравнительно недавно, когда появились методы и средства математического моделирования, пригодные для этой цели. Первые исследования, наметившие общую линию развития, сохранившуюся до последнего времени, связаны с именами Н.Н. Веригина, В.В. Рачинского, С.Ф. Аверьянова, а также Г. Датта и К. Танджи — индийских ученых, работавших в конце 50-х годов в США. Появление этих работ встретило живой интерес и было расценено как важный шаг на пути описания и прогнозирования солевого режима почв. Параллельно примерно в том же ключе начали развиваться работы по моделированию миграции радионуклидов в почвах (В.М. Прохоров, Дж. Миллер, К. Торнуэйт).

Моделирование массопереноса с массообменом фаз было начато на

агрегатно-горизонтном уровне организации. С самого начала наметились все точки зрения на необходимость явного описания кинетики массообмена фаз. Хорошо известно, что массообмен фаз почв требует времени на транспорт ионов в объемах эффективных фаз к границам их раздела и перехода через эти границы. Поэтому многие исследователи настаивают на необходимости детального исследования этой кинетики и явного описания ее в моделях. Другие авторы тем не менее отдают предпочтение моделям с квазиравновесным массообменом фаз, в которых принято предположение о мгновенном установлении равновесия. Во-первых, учет в комплексных моделях любой кинетики (вместо квазиравновесного приближения) приводит к появлению дополнительных эмпирических параметров модели, определение которых требует значительного увеличения объема экспериментальных исследований, необходимых для идентификации (определения параметров) и проверки моделей. Во-вторых, кинетика массообмена фаз и кинетика массообмена частей раствора, характеризующихся разной подвижностью, взаимосвязаны, они совместно влияют на перенос растворенных веществ в почвенных растворах при движении влаги, и трудно обоснованно их разделить. Наконец, объективно существующая пространственная изменчивость может сделать просто ненужным детальное описание кинетики массообмена фаз.

Опыт теоретических и прикладных работ последних лет показывает, что при описании переноса растворенных веществ в почвенных растворах целесообразно строить серии расширяющихся комплексных моделей, описанные в п. 1, 2, в такой последовательности: а) КДП без застойных зон и квазиравновесный массообмен фаз, б) КДП без застойных зон и кинетика массообмена фаз, в) КДП с застойной зоной и квазиравновесный обмен фаз, г) КДП с застойной зоной и кинетика массообмена фаз.

Скорость массообмена фаз зависит от многих факторов (Карпухин, Савич, 1980; Савич, 1980; Горбунов, 1984): гранулометрического и минералогического состава почв, содержания и состава органического вещества, гидротермического режима, деятельности биоты, химического состава фаз, индивидуальных особенностей компонента, участвующего в массообмене, и др. Моделирование позволяет исследовать роль этих факторов на основе характеристики скоростей массообмена при помощи величин констант скорости массообмена, входящих в те или иные уравнения кинетики (Chien, Clayton, 1980; Sparks, Jardine, 1981; Vaidyanathan, Talibudeen, 1986). Здесь мы рассмотрим примеры применения моделирования при изучении действия такого фактора, как скорость движения почвенного раствора, по материалам опытов с почвенными колонками.

Кинетика катионного обмена. Будут использованы системы уравнений моделей движения двух катионов в почве для двух случаев: а) отсутствия застойной зоны и действия кинетики первого порядка для катионного обмена и б) существования застойной и проточной зон и протекания квазиравновесного ионного обмена.

В случае "а" имеем

$$\hat{\theta}_1 \frac{\partial \hat{c}_1}{\partial t} = \hat{\theta}_1 D \cdot \frac{\partial^2 \hat{c}_1}{\partial x^2} - q \frac{\partial \hat{c}_1}{\partial x} - \rho \frac{\partial \hat{s}_1}{\partial t}; \quad \hat{\theta}_2 \frac{\partial \hat{c}_2}{\partial t} = \hat{\theta}_2 D \cdot \frac{\partial^2 \hat{c}_2}{\partial x^2} - q \frac{\partial \hat{c}_2}{\partial x} - \rho \frac{\partial \hat{s}_2}{\partial t};$$

$$\hat{s}_1 + \hat{s}_2 = S; \quad \frac{\partial \hat{s}_1}{\partial t} = - \frac{\hat{s}_1 - s_1^0(\hat{c}_1, \hat{c}_2)}{t_{\text{но}}} . \quad (123)$$

В случае "б" получаем

$$\begin{aligned} \hat{\theta}_1 \frac{\partial \hat{c}_1}{\partial t} + \bar{\theta}_1 \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial t} + \rho \left(\frac{\partial \hat{s}_1}{\partial t} + \frac{\partial \bar{s}_1}{\partial t} \right) &= \hat{\theta}_1 D^* \frac{\partial^2 \hat{c}_1}{\partial x^2} - q \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial x}; \\ \hat{\theta}_2 \frac{\partial \hat{c}_2}{\partial t} + \bar{\theta}_2 \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial t} + \rho \left(\frac{\partial \hat{s}_2}{\partial t} + \frac{\partial \bar{s}_2}{\partial t} \right) &= \hat{\theta}_1 D^* \frac{\partial^2 \hat{c}_2}{\partial x^2} - q \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial x}; \\ \bar{\theta}_1 \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial t} &= \frac{\hat{c}_1 - \bar{c}_1}{t_E} - \rho \frac{\partial \bar{s}_1}{\partial t}; \quad \bar{s}_1 = s_1^0(\bar{c}_1, \bar{c}_2); \\ \bar{\theta}_2 \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial t} &= \frac{\hat{c}_2 - \bar{c}_2}{t_E} - \rho \frac{\partial \bar{s}_2}{\partial t}; \quad \bar{s}_2 = \bar{S} - s_1; \\ \bar{s}_1 &= s_1^0(\hat{c}_1, \hat{c}_2); \quad \hat{s}_2 = \hat{S} - \hat{s}_1; \quad \bar{S} + \hat{S} = S. \end{aligned} \quad (124)$$

Здесь c_1 и c_2 — концентрации катионов в растворе; s_1 и s_2 — содержания катионов в ионообменной фазе почвы; θ_1 и θ_2 — влажности в долях объема за вычетом нерастворяющихся объемов; $t_{\text{но}}$ — характерное время ионного обмена; s_1^0 и s_2^0 — равновесные содержания обменных катионов; $\bar{S}$ и $\hat{S}$ — емкости обмена в зонах; S — общая емкость катионного обмена; значки "^^" и "—" соответствуют проточной и застойной зонам. Влиянием различий подвижностей ионов в растворе на дисперсию пренебрегаем.

Исходя из особенностей экспериментальных данных, рассмотренных ниже, ограничимся случаями, когда 1) значения s^0 линейно зависят от концентрации катиона в растворе, причем суммы катионов в растворе Σ_K и ионообменной фазе S постоянны:

$$s_1^0/S = B_1 c_1 / \Sigma_K + B_0 \quad (125)$$

и 2) $\theta_1 \approx \theta_2 = \text{const}$ и $q = \text{const}$. Тогда и (123) и (124), как показано в работе Л.П. Корсунской с соавт. (1985), путем замен переменных сводятся к системе уравнений (116). В табл. 26 представлены формулы такого перехода как для случая ненулевых t_E и $t_{\text{но}}$, так и для случаев отсутствия кинетики массообмена: $t_{\text{но}} \rightarrow 0$ (квазиравновесный ионный обмен) и $t_E \rightarrow 0$ (нет застойной зоны). Отметим, что независимо от того, какая кинетика внутрипочвенного массообмена предполагается (ионного обмена или обмена зон с разной подвижностью), из табл. 26 вытекает равенство

$$B_1 = [(\gamma + 1)/\beta - (\hat{\theta} + \bar{\theta})/\theta] \cdot \Sigma_K \theta / (\rho S). \quad (126)$$

Обратимся к опытным данным работы (Sung-Ho Lai, Jurinak, 1972). Изучался катионный состав фильтратов из почвенной колонки. Исходно почва была приведена в Са-форму, и после длительного промывания раствором 0,25 н. CaCl_2 через колонку пропускали порцию смеси 0,125 н. NaCl + 0,125 н. CaCl_2 или 0,125 н. MgCl_2 + 0,125 н. CaCl_2 . Такие соотноше-

Таблица 26

Формулы перехода от моделей (123) и (124) к модели (116)

Модель	Параметр (116)			
	α^2	β	γ	λ
(123)	$\frac{\theta D^*}{qL}$	$\frac{\theta}{\hat{\theta}}$	$\frac{\rho B_1 S}{\Sigma_K \hat{\theta}}$	$\frac{\theta L}{qt_{\text{ио}}}$
(124)	$\frac{\theta D^*}{qL} \cdot \frac{\hat{\theta}}{\hat{R}}$	$\frac{\theta}{\hat{R}}$	$\frac{\bar{R}}{\hat{R}}$	$\frac{\theta L}{qt_E} \cdot \frac{1}{\bar{R}}$
(123) при $t_{\text{ио}} \rightarrow 0$	$\frac{\theta D^*}{qL} \cdot \frac{\hat{\theta}}{\hat{R}}$	$\frac{\theta}{\hat{R}}$	0	0
(124) при $t_E \rightarrow 0$				

Примечание. $\hat{R} = \hat{\theta} + \rho B_1 \hat{S} / \Sigma_K$; $\bar{R} = \bar{\theta} + \rho B_1 \bar{S} / \Sigma_K$; $\xi = x/L$; $\tau = qt/(\theta L)$.

ния катионов позволяли работать на почти линейных участках изотерм обмена Na—Ca и Mg—Ca, которые описывались уравнениями (124) при $S = 0,25$ экв/кг, $\Sigma_K = 0,25$ экв/м³. В независимых статических опытах были найдены величины B_1 .

Результаты опытов и их описания с помощью (116) показаны на рис. 37. Значения параметров моделей — в табл. 27. При больших скоростях течения кинетика внутрипочвенного массообмена не проявляется. Только при малых скоростях модель с кинетикой дает достоверно лучшие результаты. Но какая это кинетика — ионного обмена или обмена зон с влагой разной подвижности — сказать нельзя. Если бы была известна динамика еще какого-либо иона (предпочтительно Cl^- или Br^-), то можно было бы отделить кинетику катионного обмена от кинетики массообмена зон. Возрастание роли кинетики с уменьшением скорости позволяет предположить, что в данном случае проявляется кинетика катионного обмена.

Сопоставим значения B_1 , которые: а) рассчитаны по данным миграционных опытов согласно (126) при $\hat{\theta} + \bar{\theta} = \theta$ и $\rho = 1320$ кг/м³ и б) найдены в независимых статических опытах (0,32 при обмене Na—Ca и 0,85 при обмене Mg—Ca). Можно видеть, что если модель без кинетики хорошо описывает опытные данные, то величины B_1 из миграционных и статических опытов близки. Но если модель без кинетики неадекватна (опыты 93 и 96), то она дает неверные значения B_1 . В этих случаях более адекватная модель с кинетикой дает величины B_1 , близкие к истинным.

Аналогичное влияние адекватности модели на значения параметров можно проследить по данным опытов с миграцией трития $^3\text{H}^+$ (опыты 87—89, рис. 38). Здесь происходит изотопный обмен $^1\text{H}^+ - ^3\text{H}^+$ и также выполняются уравнения (123) или (124). Вместо (125) принимается более простое соотношение: $s = B_1 c$. В табл. 27 представлены найденные значения параметров. По менее адекватной модели без кинетики величины B_1 получаются отрицательными, что не имеет физического смысла, по более

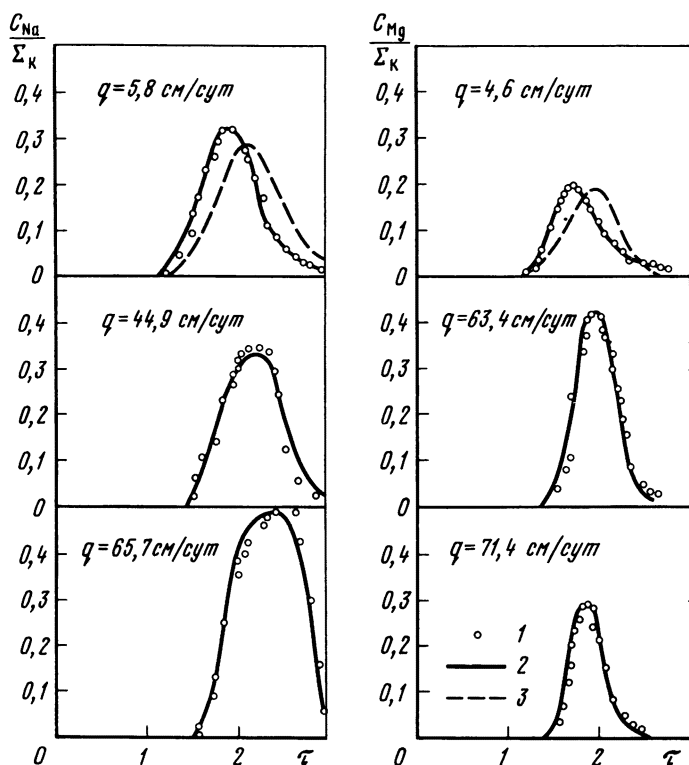


Рис. 37. Выходные кривые Na^+ и Mg^{2+} при движении смесей хлоридов натрия, кальция и магния через почвенные колонки

1 — экспериментальные данные (Sung-Ho Lai, Jurinak, 1972); 2 — расчет по более адекватной модели (с кинетикой внутрипочвенного массообмена при малых скоростях q и без кинетики при больших q); 3 — расчет по модели без кинетики с истинными значениями коэффициентов селективности обмена $\text{Ca}-\text{Na}$ и $\text{Mg}-\text{Na}$

адекватной модели с кинетикой они малы и положительны, что обычно характерно для изотопного обмена.

Итак, применяя менее адекватную модель, мы получаем неверные значения параметров массообмена раствор—твердая фаза. Значит ли это, что, включив в ту же менее адекватную модель верные значения этих параметров, мы получим большую погрешность расчета миграции? Это можно оценить, проведя вычислительный эксперимент. Результаты таких экспериментов показаны на рис. 37–39 для обсуждавшихся выше опытов. Погрешность выражается в некотором запаздывании фронтов возрастания концентраций в фильтрате и в изменении формы выходной кривой. Такая погрешность может быть приемлема, если разброс опытных данных в связи с естественным варьированием будет превосходить ее. Эти результаты подтверждают целесообразность построения серий последовательно усложняющихся комплексных моделей. Примеры построения таких серий для сложных нелинейных изотерм катионного обмена, типичных, как это следует из содер-

Таблица 27

Параметры моделей массопереноса Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , $^3\text{H}^+$ в почвенных колонках с учетом и без учета кинетики массообмена жидкой и ионообменной фаз почв

№ опыта в банке данных	Скорость фильтрации, см/сут	Без учета кинетики		С учетом кинетики				Источник экспериментальных данных	
		D^* , см ² /сут	B_1	D^* , см ² /сут	B_1	tE , сут	$t_{\text{но}}$, сут		
93	5,8	2,9	0,23	2,3	0,34	27,1	1,4	Sung-Ho Lai,	
92	44,9	13,0	0,30	13,0	0,30	He опр.	He опр.	Jurinak, 1972	
91	65,7	7,0	0,30	7,0	0,30	"	"	"	
90	56,2	9,1	0,30	9,1	0,30	"	"	"	
96	4,8	1,3	0,71	0,7	0,85	8,0	1,5	"	
95	63,4	4,6	0,84	4,6	0,84	He опр.	He опр.	"	
94	71,4	5,6	0,84	5,6	0,84	"	"	"	
87	16,6	121,4	-0,06	22,0	0,02	2,9	0,5	Van Gemuchten,	
88	8,2	62,7	-0,04	19,5	0,02	5,5	0,8	Wierenga, 1977	
89	5,5	73,7	-0,04	38,7	0,00	6,7	0,9	"	
12	0,8	10,7	-0,05	10,7	0,04	13,3	2,7	Biggar, Nielsen,	
13	0,8	22,3	-0,19	1,2	0,05	16,7	5,1	1962	

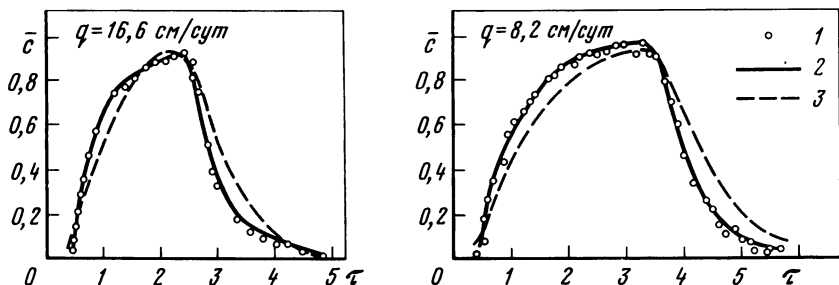


Рис. 38. Выходные кривые $^3\text{H}^+$ при фильтрации растворов через почвенные колонки для двух скоростей фильтрации (q)

1 — экспериментальные данные (Van Genuchten, Wierenga, 1977); 2 — расчет с учетом кинетики внутрипочвенного массообмена; 3 — расчет без учета кинетики внутрипочвенного массообмена при верных значениях коэффициента распределения $^3\text{H}^+$ между жидкой и ионообменной фазами почвы

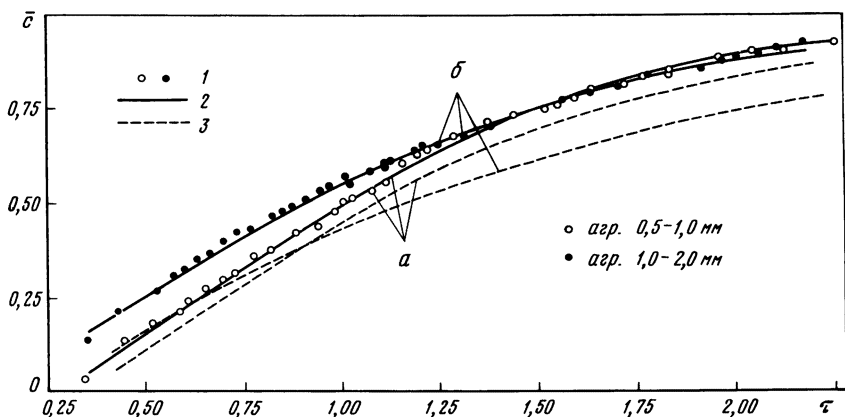


Рис. 39. Выходные кривые $^3\text{H}^+$ при фильтрации в колонках, заполненных почвенными агрегатами размером 0,5–1 мм (а) и 1–2 мм (б)

1 — экспериментальные данные (Biggar, Nielsen, 1962); 2 — расчет по модели с кинетикой внутрипочвенного массообмена; 3 — расчет по модели без учета кинетики при верных значениях коэффициента распределения $^3\text{H}^+$ между жидкой и ионообменной фазами почвы

жания п. 2, 5, для почв, представлены в работах (Кавокин, Николаенко, 1981; Дараб и др., 1988; Redly et al., 1979).

Кинетика выщелачивания гипса. Несмотря на важность процессов растворения—осаждения гипса, об их кинетике в почвах известно мало. Из общих представлений о закономерностях растворения кристаллов и экспериментальных данных о растворении кускового и порошкового гипса в потоке воды, а также растворения зерен гипса, внесенных в песок, следует, что растворение в движущемся растворе кристаллов гипса, зафиксированных в определенном объеме, должно происходить в соответствии с полуэмпирическим уравнением (Здановский, 1956)

$$dg_{\Gamma}/dt = k_{dg_{\Gamma}} n^2 q^{n_1} (\dot{m}_{\text{CaSO}_4} - m_{\text{CaSO}_4}^0). \quad (127)$$

Здесь g_T — масса кристаллов гипса в единице объема; q — скорость фильтрации, показатели степени n_2 и n_1 меньше единицы; k_d — константа кинетики растворения; m_{CaSO_4} и $m^0_{CaSO_4}$ — фактическая и равновесная концентрации сульфата кальция в растворе. Исследования А.Е. Орадовской (1957) по растворению гипса, внесенного в песок, показали, что (127) соблюдается очень точно, причем $n_2 = 0,5$ и $n_1 = 0,5$. Но скорости фильтрации в этих опытах были значительно выше, чем в почвах: от 1,7 до 230 м/сут. Для почв применимость (127) проверялась только в работе Гласа с соавт. (Glas et al., 1979). Значения n_2 менялись от опыта к опыту нерегулярно и в основном превышали 1, что противоречит физическому смыслу этого параметра (Kemper et al., 1975).

Для выяснения особенностей кинетики растворения гипса в почвах были проведены специальные опыты (Ponizovsky, Rachevsky, 1988). В них скорости фильтрации имели типичные для почв значения 10 и 0,5 см/сут. Образец чернозема обыкновенного среднесуглинистого (гор. А) в воздушно-сухом состоянии смешивался с отсеянной фракцией синтетического гипса (размер кристаллов 2–3,2 мм) и помещался в колонку диаметром 50 мм и высотой 100 мм. В вакуумированный образец небольшими порциями напускали разбавленный раствор сульфата кальция ($Ca^{2+} - 0,527$, Mg^{2+} — следы, Na^+ — 0,06, $Cl^- - 0,12$, $SO_4^{2-} - 0,527$ экв/м³), этот же раствор затем фильтровался через образец. В порциях фильтрата определяли содержания основных ионов. После окончания опытов образцы разбирали на слои по 2,5 см и определяли остаточные содержания гипса и карбонатов.

Выходные кривые SO_4^{2-} показаны на рис. 40. После прохождения фильтрата в количестве, равном влагоемкости образца, в растворе абсолютно преобладал сульфат кальция ($Cl^- : SO_4^{2-} = 0,14$, $Mg^{2+} : Ca^{2+} = 0,035$). Признаков сульфатредукции не наблюдали.

Модель изучаемого явления состояла из уравнения сохранения массы SO_4^{2-} и уравнения кинетика растворения — следствия (127):

$$\frac{\partial m_{SO_4^{2-}}}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 m_{SO_4}}{\partial x^2} - q \frac{\partial m_{SO_4}}{\partial x} - \frac{\partial g_{SO_4}}{\partial t};$$

$$\frac{\partial g_{SO_4^{2-}}}{\partial t} = k \left(\frac{g_{SO_4^{2-}}}{g_{SO_4^{2-}, 0}} \right)^{n_2} (m_{CaSO_4} - m^0_{CaSO_4}) \epsilon(g_{SO_4^{2-}}). \quad (128)$$

Здесь $g_{SO_4^{2-}}$ — содержание SO_4^{2-} гипса в почве, кмоль/м³ почвенного раствора; $g_{SO_4^{2-}, 0}$ — исходное содержание SO_4^{2-} гипса; $k = k_d q^{n_1}$; $\epsilon(s)$ — единичная функция, т.е. $\epsilon(s) = 0$ при $s \leq 0$ и $\epsilon(s) = 1$ при $s > 0$. Программа NEQ, составленная для решения системы (128), была проверена по данным А.Е. Орадовской (1957) и дала удовлетворительное соответствие измеренных и расчетных выходных кривых SO_4^{2-} , полученных при растворении внесенного в песок гипса.

Для описания растворения гипса, внесенного в почву, модель (128) оказалась непригодной. Сопоставление одной из опытных выходных кривых SO_4^{2-} с выходными кривыми, рассчитанными по (128) при различных значениях k и n_2 , проведено на рис. 41. Как видно из рисунка, при $0,5 <$

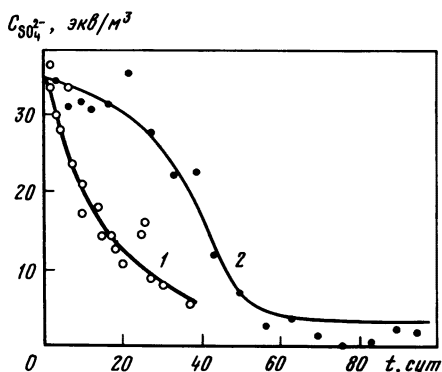


Рис. 40. Выходные кривые SO_4^{2-} в опытах по выщелачиванию гипса из образцов чернозема обыкновенного при двух скоростях фильтрации

1 — $q = 10$ см/сут; 2 — $q = 0,5$ см/сут. Точки — эксперимент; сплошные линии — расчет по модели, описывающей существование двух фракций гипса

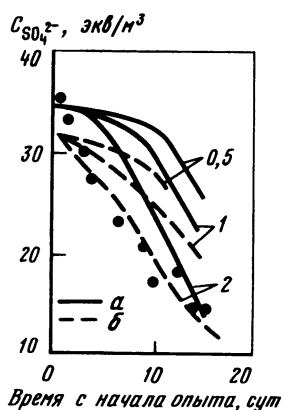


Рис. 41. Рассчитанные по модели (128) и измеренные выходные кривые при промывке образца чернозема, исходно содержавшего 3% CaSO_4 гипса

a — расчет с $k = 5$ сут $^{-1}$; $б$ — расчет с $k = 2,5$ сут $^{-1}$; значения параметра n_2 — на рисунке; точки — эксперимент

$< n_2 < 1$, отвечающих физическому смыслу явления (понижение скорости выщелачивания пропорционально уменьшению поверхности контакта раствор—кристалл), качественный ход расчетных выходных кривых совершенно не такой, как в опыте. Ближе к опыту стоят кривые с $n_2 = 2$, но они дают заниженное значение выходной концентрации в самом начале и в конце опыта, а значение $n_2 = 2$ не имеет физического смысла.

Анализ хода экспериментальных и расчетных выходных кривых, а также представления о КДП в почвах (п. 4.3) приводят к предположению, что разные фракции гипса в почве могут омываться почвенным раствором с разной скоростью, и это может приводить к разной интенсивности растворения. Это позволяет объяснить, почему на выходе из колонки вначале поддерживается высокая концентрация SO_4^{2-} , близкая к концентрации насыщения (ее дает интенсивно растворяющаяся фракция), а затем длительное время поддерживается невысокая концентрация — 0,5–0,3 от равновесной (за счет гипса, находящегося в контакте с малоподвижной влагой). Простейшее допущение, отражающее влияние подвижности влаги на скорость растворения, заключается в том, что существуют две фракции гипса, характеризующиеся разными скоростями растворения. В этом случае система уравнений модели примет вид

$$\frac{\partial m_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 m_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial x^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial m_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial x} - \frac{\partial g'_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial t} - \frac{\partial g''_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial t};$$

$$\frac{\partial g'_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial t} = k' \left(\frac{g'_{\text{SO}_4^{2-}}}{g''_{\text{SO}_4^{2-},0}} \right)^{n_2} (m_{\text{CaSO}_4} - m_{\text{CaSO}_4}^0) \epsilon(g'_{\text{SO}_4^{2-}}); \quad (129)$$

$$\frac{\partial g_{\text{SO}_4^{2-}}''}{\partial t} = k'' \left(\frac{g_{\text{SO}_4^{2-}}''}{g_{\text{SO}_4^{2-},0}''} \right)^{n_2} (m_{\text{CaSO}_4} - m_{\text{CaSO}_4}^0) \epsilon (g_{\text{SO}_4^{2-}}'');$$

$$g_{\text{SO}_4^{2-},0}'' + g_{\text{SO}_4^{2-},0}'' = g_{\text{SO}_4^{2-},0}.$$

Здесь один штрих относится к интенсивно растворяющейся фракции, а два штриха — к медленно растворимой. Параметры модели — k' , k'' , $g_{\text{SO}_4^{2-}}'$, n_2 — находили по выходным кривым методом сканирования (Бояринов, Кафаров, 1975). D^* рассчитали по формуле (121) с $\beta = 0,67$ и $\lambda^* = 1$ см, что характерно для насыпных образцов (см. табл. 22).

Расчеты показали, что эта модель хорошо воспроизводит опытные выходные кривые (см. рис. 40). При скорости $q = 10$ см/сут найдено $k' = 4,5$, а $k'' = 2,2$ сут⁻¹. При этом медленно растворяющаяся фракция гипса преобладает: $g_{\text{SO}_4^{2-},0}' : g_{\text{SO}_4^{2-},0}'' = 0,18$. В опытах с малой скоростью застойная зона порового пространства больше и преобладает интенсивно растворяющаяся фракция: $g_{\text{SO}_4^{2-},0}' : g_{\text{SO}_4^{2-},0}'' = 1,3$. Так как с уменьшением скорости фильтрации снижается и скорость массообмена зон, то величина k'' становится очень малой: она равна всего лишь 0,016 сут⁻¹; снижается и k' — до 0,4 сут. Фактически в медленных опытах большая часть раствора почти не перемещается и растворение идет в неподвижную влагу, откуда CaSO_4 уже диффузионным путем поступает в движущуюся часть почвенного раствора¹.

Константы скорости кинетики выщелачивания с уменьшением скорости уменьшаются: $k' \sim q^{0,8}$ для быстрорастворимой фракции и $k'' \sim q^{1,6}$ — для медленно растворимой. Для песка $k \sim q^{0,5}$ и разделения на фракции с разной скоростью растворения по данным А.Е. Орадовской и нашим вычислениям не наблюдается.

Какую погрешность может дать пренебрежение кинетикой растворения гипса? Пока в почве присутствует интенсивно растворяющаяся фракция гипса, погрешность не будет велика. Это видно из приведенных данных опытов — концентрация SO_4^{2-} близка к концентрации насыщения. При промывках засоленных гипсоносных почв интенсивно растворяющаяся фракция гипса есть, по крайней мере, пока не профильтруется количество воды, равное двум-трем поровым объемам промываемой толщи. Только после длительной промывки, когда запасы интенсивно растворяющейся фракции иссякают, кинетика растворения может быть существенна. Это показывают проведенные методами п. 2.3 расчеты степени насыщенности по гипсу ξ_{CaSO_4} фильтратов из промываемых монолитов гипсоносных почв в опытах О.А. Грабовской и П.С. Панина (рис. 42).

Чтобы сопоставлять степени насыщенности фильтратов при промывках, разных по свойствам гипсоносных почв, в качестве показателя степени промытости монолита — стадии промывки — взято отношение концентрации хлор-иона в фильтрате к исходной его концентрации в почвенном растворе ($c_{\text{Cl}}/c_{\text{Cl},0}$). Наблюдаемый в этих опытах характер изменения

¹ Более сложную по сравнению с (129) модель, описывающую детали такого массопереноса, можно построить, но для определения параметров данных проведенных опытов недостаточно.

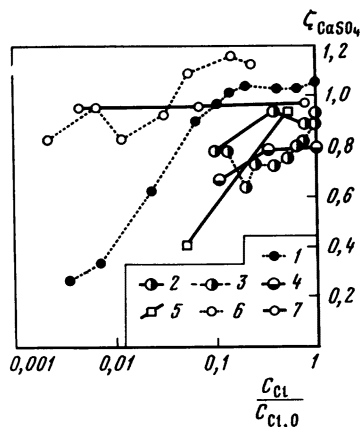


Рис. 42. Степень насыщенности по гипсу (ξ_{CaSO_4}) фильтратов из промывавшихся монолитов засоленных почв в зависимости от отношения концентрации Cl^- в фильтрате (c_{Cl}) к исходной его концентрации в почвенном растворе ($c_{Cl,0}$)

1 — хлоридный солончак, разрез 276; 2 — сульфатно-хлоридный солончак, Ширванская степь, разрез 78; 3 — сульфатно-хлоридный солончак, Бешкентская долина, разрез 146; 4 — вторично-засоленная серо-коричневая почва, Мильская степь, разрез 86; 5 — вторично-засоленный чернозем, Алейская оросительная система, разрез 1; 6 — сульфатный солончак, Яванская долина, разрез 88; 7 — модельный опыт. Экспериментальные данные: 1, 3, 6 — О.А. Грабовской (1961); 2, 4, 5, 7 — П.С. Панина (1968)

ξ_{CaSO_4} может быть связан не только с выносом на некоторой стадии промывки интенсивно растворяющегося гипса, но и с обменными реакциями. В модельных опытах, однако, обмен не понижал степени насыщенности. Так, в опыте, поставленном П.С. Паниным (1968), почва в натриевой форме смешивалась с гипсом и после этого промывалась дистиллированной водой. Рассчитанная нами степень насыщенности фильтратов в среднем составила 0,95 и не опускалась ниже 0,94 (несмотря на интенсивное внедрение Ca^{2+} в ионообменную фазу).

Если гипс содержится не во всем профиле, то обменные реакции могут играть определенную роль. Так, в сульфатно-хлоридно-натриевом гипсоносном солончаке (разрез 146) в слое 0–25 см сульфата кальция содержалось 12,6%, а в 15–50 см — только 0,54%. Здесь уже на ранних стадиях рассоления степень насыщенности снижается до 0,7–0,8 и близка к этой величине вплоть до достижения отношением $c_{Cl}/c_{Cl,0}$ значения 0,1. В нижней части профиля Ca^{2+} гипса расходуется на реакции ионного обмена — соответственно снижается ξ_{CaSO_4} в фильтрате. Другое распределение гипса по профилю было в хлоридно-натриево-магниевом слабогипсоносном солончаке (разрез 276): в слое 0–35 см — не более 0,2%, а в 35–50 см — 6,8%. Проходя через нижний слой, движущийся почвенный раствор обогащался гипсом и на выходе имел $\xi_{CaSO_4} \approx 1$ вплоть до $c_{Cl}/c_{Cl,0} = 0,1$.

Когда гипс содержится во всем профиле, можно полагать, что снижение степени насыщенности на первых стадиях промывки может быть в тех случаях, когда иссякают запасы гипса. Например, в разрезе 88, где $CaSO_4$ от 4 до 8%, ξ_{CaSO_4} сохранилась высокой вплоть до самых низких значений $c_{Cl}/c_{Cl,0}$. А в разрезе 1 (вторично-засоленный южный чернозем),

где $\text{CaSO}_4 = 0,5-1\%$, степень насыщенности начинала снижаться уже на ранних стадиях рассоления.

В целом кинетика растворения гипса в структурных почвах связана с гидродинамической картиной течения почвенного раствора — в некоторых областях порового пространства растворение замедляется из-за медленного течения почвенного раствора. В этом качественное отличие выщелачивания гипса из почв от выщелачивания его из песка. Это обстоятельство следует учитывать при планировании водного режима в тех случаях, когда предполагается избавиться от избыточных количеств гипса в почвах. Здесь нужна тактовая промывка мелкими нормами, аналогичная описанной Э.Г. Ваксманом с соавт. (1982б). Эту же особенность выщелачивания гипса из почв следует учитывать и при планировании водного режима при мелиорациях гипсованием.

Кинетика денитрификации. Рассмотрим результаты опытов, выполненных в почвенных колонках. Система уравнений модели, описывающей денитрификацию в колонке при одновременном протекании КДП, представлена в п. 4.3 — это система (115) при $\hat{\mu}' = \hat{\mu}'' = \bar{\mu}' = \bar{\mu}'' = 0$ и $m_e = 0$. Она, как показано в п. 4.2, при помощи соотношений (118) сводится к системе (116). Параметры (116) — α^2 , β , σ — могут быть найдены по выходным кривым. Если предполагается КДП без застойной зоны, то модель денитрификации с КДП имеет три параметра: D^* , $\hat{\theta}$, $\hat{k}_t = 1/\hat{t}_t$. После нахождения α^2 , β и σ по выходной кривой NO_3^- имеем $D^* = qL\alpha^2/\theta$, $\hat{\theta} = \theta/\beta$, $k_t = \sigma q/(\theta L)$. Если же предполагается КДП с застойными зонами, то модель (115) будет иметь шесть параметров: D^* , $\hat{\theta}$, $\bar{\theta}$, $\hat{k}_t$, $\bar{k}_t$, t_E . В работе (Пачепский, Мироненко, 1982) показано, что при обычной постановке колоночных опытов с денитрификацией, когда начальная концентрация NO_3^- в почвенном растворе равна нулю, по выходной кривой NO_3^- можно найти только пять параметров — α^2 , β , γ , λ , σ . Следовательно, надо принять какое-то предположение о связи параметров модели (115) между собой. Можно, например, задаваться определенным отношением $\hat{k}_t : \bar{k}_t$ и использовать следующее следствие (118):

$$\sigma = \lambda \bar{\nu} \left(\frac{1}{1 + \bar{\nu}} \cdot \frac{\hat{k}_t}{\bar{k}_t} + \gamma \right). \quad (130)$$

Если заранее принять какую-то величину отношения $\hat{k}_t/\bar{k}_t$, то $\bar{\nu}$ можно вычислить из (130) по известным σ , λ , γ . В частности, если $\hat{k}_t = \bar{k}_t$, т.е. скорость денитрификации одинакова в застойной и проточной зонах, то из (130) следует, что

$$\bar{\nu} = 2\sigma / \{ [\lambda(1 + \gamma) - \sigma] + \sqrt{[\lambda(1 + \gamma) - \sigma]^2 + 4\gamma\sigma\lambda} \}.$$

Если $\hat{k}_t = 0$, т.е. денитрификация идет только в застойной зоне, то $\bar{\nu} = \sigma/(\gamma\lambda)$, а если $\bar{k}_t = 0$, то $\bar{\nu} = 0$. Когда α^2 , β , γ , λ , σ найдены по выходной кривой и $\bar{\nu}$ вычислено по σ , γ , λ и $\hat{k}_t/\bar{k}_t$, то остальные параметры модели вычисляются из (118).

Перейдем к данным экспериментальных исследований. В опытах № 22, 23, 27 образцы в колонке предварительно промывали раствором CaSO_4 ($0,005$ кмоль/м³), исходная концентрация NO_3^- в почвенном растворе была равна нулю. Затем через колонку пропускали 100 см³ раствора,

содержащего 100 экв/м³ CaCl₂ и 30 экв/м³ Ca(NO₃)₂. После прохождения этой порции в колонки вновь подавался раствор CaSO₄. В опыте № 22 $q = 26,3$ см/сут, в опытах 23 и 27 $q = 2,6$ см/сут, в опыте 27 во все растворы, подаваемые в колонку, добавляли сахарозу (200 ppm). На рис. 43 сопоставлены экспериментальные выходные кривые NO₃⁻ и соответствующие расчетные зависимости, полученные после подбора параметров $\alpha, \beta, \lambda, \gamma, \sigma$. Параметры процессов в табл. 28. Величина $\bar{v}$ найдена в предположении, что скорость денитрификации одинакова в застойной и проточной зонах.

В одной и той же колонке КДП протекает примерно одинаково для Cl⁻ и NO₃⁻. Это можно проследить, сопоставляя параметры для опытов № 22, 23 из табл. 28 с параметрами для опытов № 20, 21 из табл. 21 и имея

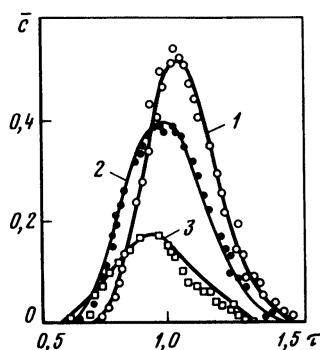


Рис. 43. Выходные кривые NO₃⁻ из почвенных колонок

Точки — экспериментальные данные (Corey et al., 1967); сплошные линии — расчет по модели (115). Скорость фильтрации: 1 — 26,3 см/сут; 2 — 2,6 см/сут; 3 — 2,6 см/сут; в опыте № 3 в подаваемый раствор добавлена сахароза

в виду, что физически № 20 и 22, а также № 21 и 23 — один и тот же опыт, только под 22, 21 подразумеваются выходные кривые по Cl⁻, а под № 22, 23 — по NO₃⁻.

Как видно из данных табл. 29, подвижность NO₃⁻ довольно хорошо имитируется подвижностью Cl⁻. Для NO₃⁻, как и для Cl⁻, отмечается рост отрицательной адсорбции с уменьшением общей концентрации, увеличением объема застойной зоны и характерного времени массообмена зон с уменьшением скорости фильтрации (см. табл. 28).

Сравнение значений $t_t = 1/k_t$, относящихся к опытам № 22, 23, показывает, что при увеличении скорости движения растворов темп денитрификации возрастает: характерное время разложения при скорости 2,6 см/сут примерно в 2,7 раза больше, чем при скорости 26 см/сут. Можно предположить, что более интенсивный отвод продуктов жизнедеятельности гетеротрофной микрофлоры и приток свежих порций раствора нитратов приводят к более интенсивной биологической трансформации NO₃⁻. Поэтому константы кинетики денитрификации, определенные в статических условиях, нуждаются в корректировке, если предполагается их использовать для описания движения нитратов в почве.

Из расчета баланса нитратов (путем интегрирования зависимости $m_{NO_3}(1, \tau)$ по τ) следует, что в опыте № 22 разложению подверглось значительно меньшее количество нитратов, чем в опыте № 23. Как видно, повышение скорости денитрификации в опыте № 22 по сравнению с опы-

Т а б л и ц а 28

Параметры модели движения NO_3^- в почвенных колонках

№ опыта в банке данных	D^* , см ² /сут	θ^*	$\bar{\theta}$	t_E , сут	k_t^{-1} , сут
		$\frac{\theta^*}{\theta}$	$\frac{\bar{\theta}}{\theta}$		
22	0,81	0,019	0,319	0,093	4,2
23	0,98	0,076	0,338	0,995	11,6
27	1,00	0,097	0,370	0,926	1,8
97	1,38	0,0	0,0	Не опр.	18,8
98	2,63	0,038	0,0	"	39,9

Т а б л и ц а 29

Сопоставление параметров переноса Cl^- и NO_3^-

№ опыта		D^* , см ² /сут		$\bar{\theta} / \theta$		θ^* / θ		t_E , сут	
СГ	NO_3^-	Cl^-	NO_3^-	СГ	NO_3^-	СГ	NO_3^-	Cl^-	NO_3^-
20	22	0,89	0,81	0,35	0,32	0,03	0,02	0,07	0,08
21	23	1,08	0,98	0,38	0,34	0,06	0,08	0,97	1,00

том № 23 не может компенсировать увеличение скорости конвективного переноса NO_3^- через почву. При больших скоростях движения влаги дальность проникновения нитратов определяется практически только конвективным переносом. Лишь при значительном снижении скорости начинают играть роль внутрипочвенные потери, связанные с деятельностью микроорганизмов.

Добавление легкоразлагаемого органического вещества (сахарозы) значительно (в 7 раз) уменьшило характерное время разложения, в результате более 2/3 поданных в колонку нитратов подверглось биологической трансформации.

Таким образом, кинетикой денитрификации при расчетах миграции нитратов в горизонтах, обогащенных почвенной биотой, пренебрегать нельзя. Однако при описании миграции нитратов можно, по-видимому, во многих случаях ограничиться моделью конвективно-дисперсионного массообмена без застойных зон. Но это указывают, например, результаты обработки данных опытов № 97, 98 (см. табл. 28), описанные в работе (Misra et al., 1974). Здесь КДП протекал в невлагонасыщенной почве. Опыты № 97 и 98 различались содержанием кислорода в почвенном воздухе: увеличение содержания кислорода в 40 раз привело к убыванию k_t в 2,1 раза.

Конвективно-дисперсионный перенос с квазиравновесным массообменом. Когда не учитывается кинетика массообмена фаз почвы, комплексная модель комбинируется из вариантов описания конвективно-дисперсионного массопереноса (обычно из числа рассмотренных в п. 4.3) и

вариантов описания равновесных распределений химических компонентов между фазами почвы (п. 2.3, 2.6, 3.4). Обязательно должна быть включена подмодель для описания движения влаги с целью нахождения динамики величин влагосодержаний и потоков, используемых при описании КДП. Комплексных моделей этого типа предложено множество и цели их создания весьма разнообразны.

Для описания перераспределения в профите макрокомпонентов почвенных растворов аридных и семиаридных областей, т.е. ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+ , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , а также аккумуляции их соединений в твердой составляющей разработка идет с начала 60-х годов (Айдаров и др., 1978; Dutt, Tanji, 1962; Tanji et al., 1972; Jury et al., 1978; Pachepsky et al., 1979; Robbins et al., 1980; Oster, Frenkel, 1980; Russo, 1986; Valles, 1988; и др.).

Авторы ставили и решали задачи: а) расчета изменения состава почвенных растворов, ионообменной фазы, твердых солевых фаз при промывках засоленных почв, в том числе изменения реакции почвенных растворов; б) оценки возможности перераспределения обменных катионов по профилю; в) расчета состава фильтратов из промываемой толщи почвы; г) оценки влияния режима влажности на эффект от внесения твердых мелиорантов (гипса, карбонатов); д) оценки возможности вспышки щелочности при промывках в отсутствие (или после полного растворения) гипса; е) оценки влияния слоистости на эффект промывки; ж) расчета солевого режима орошения и ионных условий, водопотребления сельскохозяйственной культуры и условий дренированности, в том числе динамики активностей и концентраций ионов в почвенных растворах, состава обменных катионов и запасов твердых солей на различных глубинах в профиле почвы; з) оценки масштаба засоления из грунтовых вод и возможности использования субиригации; и) оценки влияния на состав фаз почв, а также на их физические и физико-механические свойства орошения водами разного качества; к) оценки влияния колебаний факторов солевого режима почв на его характеристики¹.

Примером моделей описанного класса может служить модель FAUST, которая комбинирует модель LIBRA, представленную в п. 2.6., модель Б для описания конвективно-дисперсионного переноса в виде (113) и модель MOIST для описания влагопереноса (Щербаков и др., 1982). Набор параметров ее довольно обширен, в него входят (как функции от глубины) зависимости коэффициентов селективности катионного обмена от состава фаз почвы, давление CO_2 в почвенном воздухе, связь емкости катионного обмена и pH, зависимость коэффициента конвективной диффузии от скорости течения, объем исключения для однозарядных ионов, основные гидрофизические характеристики (кривая водоудерживания, кривая влагопроводности и кривая усадки), скорости биологической трансформации или биологического потребления ионов. Для использования модели FAUST должны быть известны условия на границах рассмат-

¹ При изучении КДП на горизонтно-профильном уровне модели имеют некоторые особенности (Ваксман и др., 1982б; Айдаров, 1985; Elprince, Day, 1977), рассмотрение которых выходит за рамки данной книги.

Т а б л и ц а 30

Показатели физических свойств почв в опытах по промывкам

Интервал глубин, м	Плотность сложения, кг/м ³	Удельный вес скелета, кг/м ³	Пористость, доли объема почвы	Влажность, соответствующая МГ, доли объема	Содержание элементарных почвенных частиц, % от массы		Влажность перед промывкой, доли объема
					< 0,001 мм	< 0,01 мм	
Опыт 1							
1,0–1,2	1500	2810	0,466	0,104	40	67	0,28
1,2–1,4	1400	2790	0,438	0,105	40	68	0,27
1,4–1,6	1360	2780	0,512	0,112	43	69	0,26
1,6–1,8	1270	2790	0,544	0,116	45	68	0,24
1,8–2,0	1450	2790	0,480	0,113	45	71	0,29
2,0–2,2	1430	2780	0,486	0,120	45	69	0,29
2,2–2,4	1450	2780	0,478	0,116	19	63	0,31
2,4–2,6	1430	2830	0,495	0,115	38	70	0,30
2,6–2,8	1360	2820	0,518	0,118	35	68	0,26
2,8–3,0	1410	2820	0,500	0,119	32	65	0,28
Опыт 2							
0,0–0,20	1340	2610	0,487	0,103	28	52	0,17
0,20–0,39	1390	2850	0,475	0,114	27	47	0,10
0,39–0,66	1450	2640	0,451	0,163	27	62	0,17
0,66–0,88	1540	2650	0,419	0,160	37	61	0,26
0,88–1,10	1640	2670	0,386	0,166	17	47	0,46
Опыт 3							
0,0–0,50	1450	2690	0,461	0,102	39	65	0,24

Т а б л и ц а 31

Состав фаз почв перед промывкой

Интервал глубин, м	Влажность выделения по- рового раст- вора, доли объема	Состав твердых соле- левых фаз, г/кг почвы		Содержание обменных катио- нов, мэкв/кг почвы		
		CaCO ₃	CaCO ₃	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
Опыт 1						
1,0– 1,2	0,28	0,0	46,3	75,0	92,5	52,2
1,2– 1,4	0,27	0,0	48,0	70,0	85,0	60,2
1,4– 1,6	0,26	21,3	50,1	75,0	92,5	62,5
1,6– 1,8	0,29	0,9	51,1	77,5	92,5	62,6
1,8– 2,0	0,29	1,2	48,2	70,0	87,5	60,5
2,0– 2,2	0,29	1,5	48,2	75,0	87,5	60,5
2,3– 2,4	0,31	1,4	30,3	75,0	85,0	58,5
2,4– 2,6	0,30	19,3	21,8	80,0	85,0	58,5
2,6– 2,8	0,26	38,4	19,9	102,5	107,5	60,5
2,8– 3,0	0,28	21,6	18,0	107,5	100,0	60,5
Состав промывной воды						
Опыт 2						
0– 0,20	0,38	3,3	12,3	129,8	58,3	21,7
0,20– 0,39	0,42	3,4	4,1	85,8	58,3	17,8
0,39– 0,66	0,44	5,3	0,0	39,4	49,4	17,8
0,66– 0,88	0,42	4,0	16,2	26,7	62,8	64,8
0,88– 1,10	0,46	6,8	16,8	30,2	71,8	91,7
Состав промывной воды						
Опыт 3						
0– 10	0,29	1,4	125,5	84,2	89,0	24,3
10– 20	0,28	2,5	123,6	71,7	121,8	36,1
20– 30	0,27	3,3	125,9	67,0	97,2	37,3
30– 40	0,27	3,3	102,2	68,6	105,4	39,1
40– 50	0,30	40,8	100,5	60,8	89,0	40,4
Состав промывной воды						

риваемой области массопереноса: зависимости от времени потоков влаги и рассматриваемых ионов на поверхности почвы и на той глубине, где проходит нижняя граница расчетного слоя — слоя, для которого проводится моделирование.

В общем случае в модель FAUST входит около 50 уравнений. Таким образом, даже если не учитывать кинетику внутрипочвенного массообмена, но детально описывать равновесные распределения, возникает довольно сложный математический объект. Поэтому организация вычислений представляет собой самостоятельную проблему, с которой сталкиваются все авторы подобных моделей. В частности, поскольку для расчетов производится предварительная дискретизация области массопереноса и фактически выполняется расчет солевых балансов в слоях конечной толщины Δx за конечные промежутки времени Δt , то результаты вычислений

Состав поровых растворов, экв/м³

НСО ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
Опыт 1					
6,5	230	95	65	75	191,5
2,2	320	110	85	95	252,2
1,8	286	75	65	80	217,8
1,8	292	100	75	75	233,8
2,0	338	120	85	105	270,0
2,0	336	120	95	110	253,0
2,2	382	105	100	115	274,2
1,6	398	100	110	110	279,6
1,2	340	120	95	100	266,2
1,6	380	90	100	115	256,6
1,85	1,29	1,40	2,39	0,85	1,30
Опыт 2					
4,6	79	76	44	35	77,6
3,7	238	87	95	99	124,7
1,0	364	99	143	162	179,0
1,2	510	129	150	227	263,2
2,0	1640	345	181	628	1178,0
1,92	1,44	1,20	2,40	1,00	1,16
Опыт 3					
1,4	760	73	171	309	354
1,4	760	73	171	309	354
1,4	840	50	153	326	411
2,4	680	41	131	260	333
1,6	740	63	150	293	362
2,0	1,20	7,3	3,8	2,4	4,3

оказываются зависящими от Δx и Δt . Это не имеет никакого отношения к физическому смыслу явления. Измельчение шагов по пространству и времени, вообще говоря, уменьшает погрешность одного шага по времени, но увеличивает количество шагов. Поэтому погрешность конечного результата вычислений не обязательно будет снижаться при уменьшении шагов — здесь важны источники погрешности, возникающие при выполнении одного шага. В программе, реализующей модель FAUST, например, на равномерной по пространству и времени разностной сетке для перехода с одного временного слоя на другой, применяется явная конечно-разностная схема с итерациями для каждого иона

$$\rho_i(T_i^{(k)} - T_i^n) \Delta t = \frac{1}{2} [(J_{i-1/2}^{(k-1)} - J_{i+1/2}^{(k-1)}) / \Delta x + (J_{i-1/2}^n - J_{i+1/2}^n) / \Delta x] - I_i^n. \quad (131)$$

Здесь T — полная масса иона, моль/кг почвы; J — поток, моль/м²; ρ — плотность сложения почвы, кг/м³; I_i — скорость биологического потребления, моль/м³ почвы; n — номер временного слоя; k — номер итерации при переходе на $n + 1$ -й временной слой; i — номер узла сетки по глубине. После вычисления $T^{(k-1)}$ для каждой из глубин $x = i\Delta x (i = 0, 1, 2, \dots, N)$ рассчитываются по модели LIBRA равновесные значения концентрации в почвенном растворе $m^{(k-1)}$, и это дает возможность найти $J^{(k-1)}$ по (111), а затем $T^{(k)}$ — по (131). Далее по $T^{(k)}$ рассчитываются $m^{(k)}$, по (111) — $J^{(k)}$, по (131) — $M^{(k+1)}$ и т.д. вплоть до выполнения условия сходимости $\max |T_i^{(k+1)} - T_i^{(k)}| < \epsilon$. В начале вычислений $n + 1$ -го слоя $T_i^{(0)}$ полагают равными T_i^n . В более ранних вариантах был реализован метод прямых: в уравнении сохранения массы конечно-разностная аппроксимация применялась только к производным по времени, а получающаяся система обыкновенных дифференциальных уравнений решалась методом Рунге—Кутты. Но это, судя по расчетам решений модельных задач, не приводило к повышению точности вычислений.

Рассмотрим особенности применения моделей КДП с квазиравновесным массообменом на примерах опытов по промывкам засоленных почв, проведенных в разных условиях (Платонска, Пачепский, 1988 б). На Ершовском опытном участке (Саратовская область) была проведена опытная промывка глубоких горизонтов темно-каштановой глубокосолончаковой почвы и подпочвы (табл. 30, 31, опыт № 1). Для промывки был вырыт котлован, куда заливалась вода. В течение 51 сут подача воды велась постоянно и толщина слоя воды на дне котлована поддерживалась около 0,2 м; средняя скорость фильтрации, рассчитанная по гидродинамическим сеткам, в центре котлована составила $1,8 \cdot 10^{-5}$ м/с. В качестве второго примера (опыт 2) приводятся данные по промывке монолита № 56 лугового солончака мало-мощного тяжелосуглинисто-глинистого, проведенной на опытном участке "Аэродромный" (Астраханская область, дельта Волги). Здесь промывка велась тактами по 0,2–0,3 м³/м², за 180 сут в общей сложности было подано 3,24 м³ воды/м², что соответствует средней скорости $2,08 \cdot 10^{-7}$ м/с. Третий вариант промывки (опыт № 3) заключался в непрерывной водоподаче в монолит каштановой почвы на сыровых отложениях; со средней скоростью течения около $3,13 \cdot 10^{-7}$ м/с профильтровалось 1 м³/м².

Коэффициенты селективности катионного обмена k'_{Ca-Na} и k'_{Ca-Mg} в форме (38) были определены по данным о составах поровых растворов и содержаниях обменных катионов до и после промывки. В опытах 1 и 2 были обнаружены зависимости коэффициентов селективности от эффективной ионной силы раствора (12). В опыте № 1 $\lg k'_{Ca-Na} = -0,339 - 0,307 I_z$, и $\lg k'_{Mg-Na} = -0,233 - 0,369 I_z$, а в опыте № 2 $\lg k'_{Ca-Na} = 0,378 - 0,514 I_z$ и $\lg k'_{Ca-Na} = 0,173 - 0,639 I_z$. В опыте № 3 достоверной связи между коэффициентами селективности и ионной силой раствора не нашли; в среднем получили $k_{Ca-Na} = 0,194$, $k_{Mg-Na} = 0,265$.

При описании конвективно-дисперсионного массопереноса величину коэффициента конвективной диффузии D^* рассчитывали по формуле (121), где, согласно рис. 32, для глинистых почв $\beta_D = 0,1 + 0,4 \theta$, λ^* — шаг смешения, константа. Одинаковым для всех ионов брали объем лаги нерастворяющего объема (п. 3.2), который полагали приближенно равным

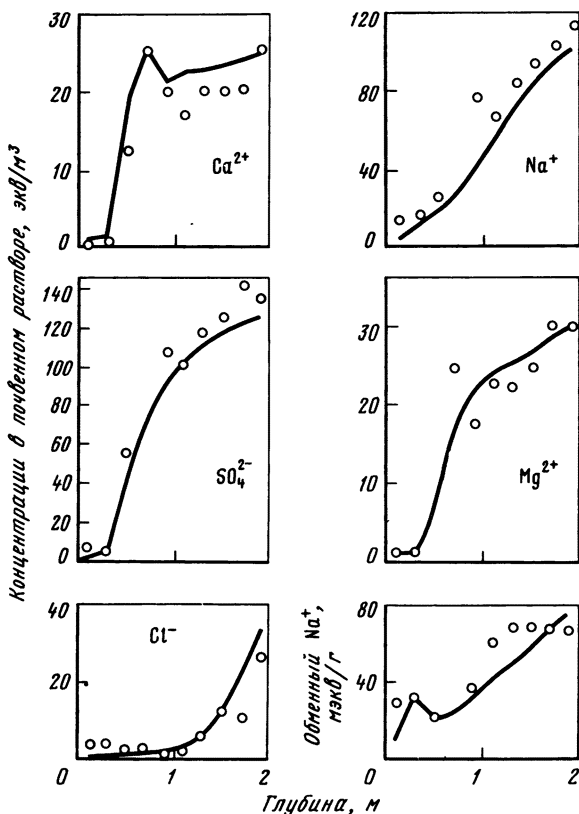


Рис. 44. Моделирование промывки глубоких горизонтов каштановой глубокосолончаковой почвы

Сплошная линия — расчет; точки — эксперимент

влажности максимальной гигроскопичности. Величину p_{CO_2} брали одинаковой по всему профилю и равной $7 \cdot 10^{-4}$ МПа.

Материалы опытов и расчетов движения влаги при промывке исходно влагоненасыщенных почв показывают, что профиль влажности после некоторой начальной фазы начинает распространяться вниз в виде квазистационарной волны, которую можно описать эмпирической формулой вида

$$\theta = \theta_0 + (\theta_{00} - \theta_0) y(x/h), \quad (132)$$

где θ_0 — исходная влажность; θ_{00} — пористость; h — параметр, характеризующий размытость фронта увлажнения; $y = 1$ при $x < x_*$, $y = 0$

при $x > x_* + h$, $y = \frac{1}{4} [(x/h)^3 - 3(x/h) + 2]$ при x внутри интервала $(x_* - h, x_* + h)$; значение координаты середины фронта x_* находится из

условия сохранения массы влаги: $\int_0^{x_*} (\theta_{00} - \theta_0) dx = \int_0^t q dt$. Величины h на-

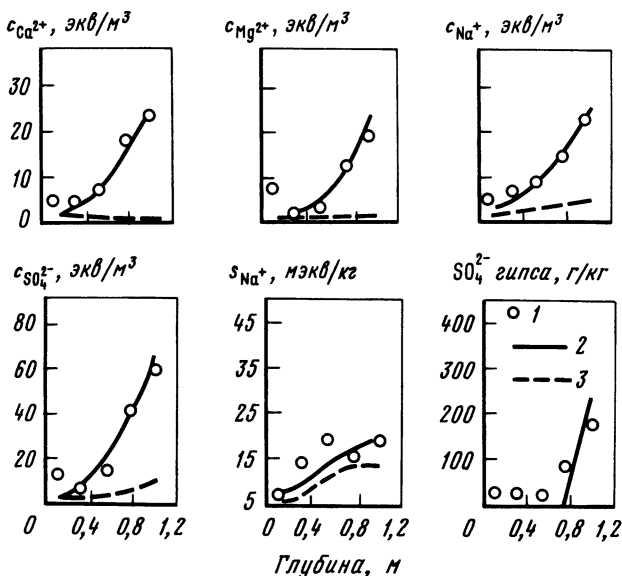


Рис. 45. Моделирование промывки солончака лугового

1 — эксперимент; 2 — расчет с учетом влияния застойной зоны; 3 — расчет без учета влияния застойной зоны

ходили по данным расчетов впитывания промывной воды с помощью программы MOIST. Для глинистых почв получали $h = 0,2$ м. При расчетах КДП ионов блок MOIST был изъят из комплексной модели; его заменил более простой блок расчетов по (132).

На верхней границе рассматриваемой толщи задавали потоки Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , SO_4^{2-} , Cl^{-} ; на нижней — нулевой градиент концентраций.

Для опыта № 1 предположение о том, что средние скорости влаги и ионов совпадают, дало результаты, изображенные на рис. 44. Значение λ^* подбиралось, чтобы обеспечить соответствие расчетных и измеренных распределений Cl^{-} по профилю: наилучшее соответствие получали при $\lambda^* = 0,12$ м. Как видно из рис. 44, воспроизведение хода выщелачивания Cl^{-} обеспечивает и воспроизведение распределения по профилю других ионов.

Для опыта № 2 предположение о совпадении средних скоростей движения ионов и влаги не позволяло воспроизвести распределение Cl^{-} по профилю ни при каких значениях D^* . Это иллюстрирует сказанное выше о том, что усреднение динамики скорости влаги может приводить к различиям скоростей влаги и соли. Видимо, это связано с тактовым способом подачи воды, когда существуют периоды преобладания горизонтального массообмена над вертикальным и активно работают поры застойной зоны (фильтрационная гетерогенность). Подобрал по данным опыта отношение $\theta/\theta_z = 0,57$, чтобы воспроизводилось распределение Cl^{-} по профилю (при этом $\lambda^* = 0,1$ м), получили удовлетворительное соответствие расчетных и измеренных распределений всех других ионов (рис. 45) как в растворе, так и в твердой фазе почвы. Следует подчеркнуть, что соотношение θ и θ_z может

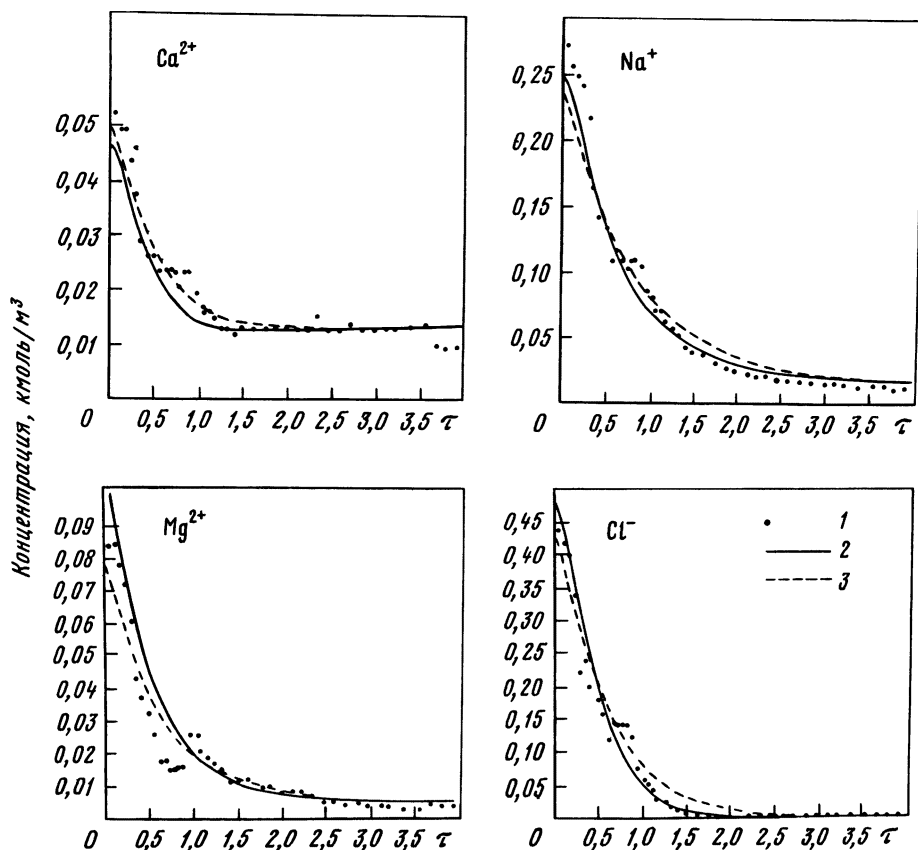


Рис. 46. Моделирование промывки монолитов каштановой почвы

1 — измеренные величины концентраций в фильтрате; 2 — расчет по модели трещиноватой почвы; 3 — расчет по модели КПП без учета застойных зон; τ — объем фильтрата, отнесенный к объему поровой влаги в монолите

зависеть от режима водоподачи. На это указывают работы Ф.Ф. Вышпольского и Э.Г. Ваксмана.

Данные рис. 44 и 45 показывают, что систематических отклонений расчетных величин от измеренных, которые свидетельствовали бы о необходимости введения разных θ_z и λ^* для разных ионов или введения в рассмотрение кинетики, в целом по профилю не наблюдается. В то же время в отдельных слоях результаты промывки воспроизводятся не очень хорошо (например, слой 1,6–1,8 м в опыте № 1), что говорит о резком их отличии от других слоев.

Материалы опыта № 3 позволяют полагать, что в почве существует система макропор или трещин, благодаря которой концентрация Cl^- уже в первой порции фильтрата существенно ниже, чем в почвенном растворе до промывки. Приблизиться к описанию этого эффекта, оставаясь в рамках модели КДП без явного описания застойных зон, можно путем увеличе-

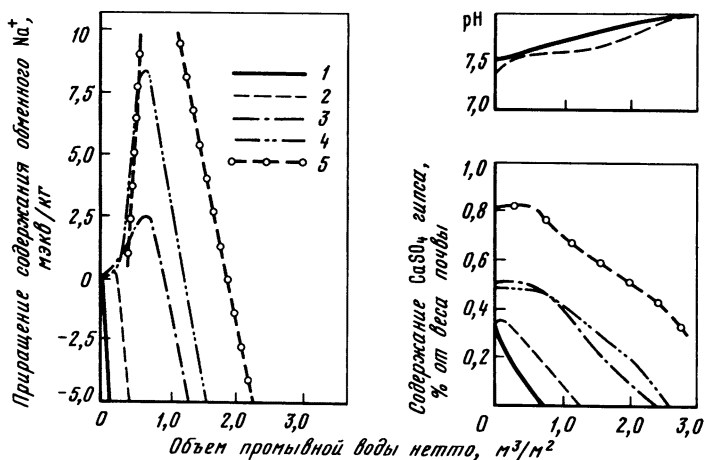


Рис. 47. Расчетные послойные изменения состава фаз солончака лугового в ходе промывки

1 — слой 0–20 см; 2 — 20–39 см; 3 — 39–66 см; 4 — 66–68 см; 5 — 88–110 см

ния λ^* . Результаты совместного подбора λ^* и θ_z показаны на рис. 46. Получили $\lambda^* = 0,25$ м и $\theta_z \approx \theta$, т.е. $\theta_z > \theta - \theta_{ex}$, что означает более медленное продвижение ионов по сравнению с почвенным раствором. При таком наборе параметров КДП соответствие расчетных и выходных кривых катионов удается получить, лишь повысив k'_{Ca-Na} и k'_{Mg-Na} против статических значений до величин 0,6 и 0,7 соответственно.

Заменив конвективно-диффузионную модель КДП на модель КДП в трещиноватой почве, задаваемую формулами (104)–(110) и детально описывая влагоперенос с помощью MOIST, получили более адекватное описание выходной кривой Cl^- , что статистически доказывается методами п. 1.4. При этом оказалось достаточным рассмотреть всего лишь две зоны с $\theta_1/\theta_{00} = 0,46$ и $k_f = 0,12$ сут. Важно, что нерастворяющийся объем в рамках данного описания КДП имел "нормальное" значение, соответствующее влажности МГ. Однако коэффициенты селективности потребовалось увеличивать так же, как и при использовании конвективно-диффузионной модели. Вероятно, таким образом имитируется кинетика катионного обмена, не связанная с массообменом зон влаги разной подвижности.

При наличии адекватного описания массопереноса представляют интерес промежуточные результаты расчетов, показывающие, как идет перераспределение ионов в профиле при промывке. На рис. 47, построенном для опыта № 2, показано изменение содержания обменного Na^+ по глубине в зависимости от объема профильтровавшейся воды. Как видно, в глубоких слоях вначале происходит нарастание содержания Na^+ за счет выщелачивания из верхних слоев и одновременного опреснения раствора, сопровождающегося ростом селективности обмена Ca^{2+} и Mg^{2+} на Na^+ . Запасы гипса убывают со скоростью примерно 2,5 г $CaSO_4$ /кг почвы на 1 м промывной воды. В процессе промывки pH возрастает всего лишь на 0,5 единицы, что объясняется благоприятным составом промывной воды. Запасы

карбонатов в твердой фазе слегка убывают, пока идет увлажнение слоя, а затем остаются неизменными в верхних слоях (до 66 см) и растут в нижних (66–88 и 88–110 см) со скоростью примерно 1 г CaCO_3 /кг почвы на 1 м промывной воды.

Пример рис. 46 показывает, что адекватность двух разных моделей КДП может быть близкой. В этом случае дополнительным важным критерием является устойчивость параметров модели КДП к изменению режима влагопереноса. Логично отдать предпочтение той модели, которая потребует меньшего объема экспериментальных работ для определения параметров. Однако устойчивость параметров КДП по отношению к изменениям влагопереноса пока еще не исследована. Широкое экспериментирование с моделями, для которого в настоящее время есть необходимые предпосылки, позволит прояснить как эти, так и другие вопросы, поставленные в предыдущих разделах книги.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Математическое моделирование физико-химических процессов в почвах утвердилось среди других методов исследований. Опыт показывает, что оно особенно полезно в тех случаях, когда модели не являются чем-то застывшим, а совершенствуются по мере поступления новой экспериментальной информации и, в свою очередь, поставляют необходимые сведения для планирования дальнейших исследований.

Содержание монографии отражает некоторые современные тенденции развития математического моделирования в физической химии почв. Весьма сильна тенденция детализации — улучшения соответствия эксперимента и модели на основе введения в рассмотрение дополнительных компонентов и/или фаз (новых комплексов, нескольких зон почвенной влаги и т.д.). Вместе с тем постепенно расширяются и исследования синтетического характера, позволяющие предсказывать свойства эффективных фаз почв по свойствам их однородных составляющих. Предпринимаются отдельные попытки количественного описания физико-химических процессов, протекающих на высоких уровнях организации почв, при помощи обоснованных процедур усреднения показателей действия физико-химических процессов на более глубоких уровнях организации почв. Удельный вес таких исследований в ближайшее время будет, несомненно, возрастать. По мере того, как становится более понятным функционирование почвенной биоты, все новые аспекты этого функционирования находят отражение в моделях физико-химических процессов.

Физическая химия почв и ее математические модели занимают важное место в научной базе, создаваемой в почвоведении для объяснения и прогнозирования почвенных режимов. В связи с этим особое значение приобретает изучение пространственно-временной изменчивости физико-химических показателей, характеризующих свойства почв и почвенные процессы. Этот раздел только начинает создаваться, и можно полагать, что математическое моделирование при этом окажется полезным. Примеры такого рода уже есть. Они показывают, в частности, что при изучении динамики почвенных свойств и процессов наиболее эффективны сопряженные физико-химические исследования на нескольких уровнях организации почвы. При этом математические модели, используемые на разных уровнях, должны различаться.

В книге намеренно не затронут ряд вопросов, безусловно относящихся к самостоятельным разделам физики и химии почв, по которым существ-

вует обширная литература (например, состояние и движение влаги в почвах, химия тяжелых металлов в почвах и т.п.), а также к разделам, в которых математическое моделирование делает только первые шаги (например, адсорбция органических молекул и их структурообразующая роль, электрокинетические явления в почвах и т.п.). Несомненно, однако, что монографические обобщения по перечисленным и другим вопросам необходимы и не заставят себя ждать.

Математическое моделирование в физической химии почв на современном уровне своего развития уже позволяет объяснить и предсказывать многие явления, важные для теории и практики мелиорации и охраны почв. Как сама возможность построения моделей, так и их качество в сильнейшей степени зависят от уровня экспериментальной изученности химических свойств и процессов. Сейчас для химии почв характерно быстрое углубление экспериментальных знаний на основе применения существенно более тонких, чем ранее, методов исследования. Идет компьютеризация, которая расширяет круг пользователей моделей и дает возможность по мере усложнения моделей повышать их адекватность без снижения доступности. Эти обстоятельства позволяют с оптимизмом смотреть на будущее математического моделирования в физической химии почв.

ЛИТЕРАТУРА

Аверьянов С.Ф., Цзя Да-лин. К теории промывки засоленных почв // Докл. ТСХА. 1960. Вып. 56. С. 15–19.

Айдаров И.П. О детальности определения параметров переноса солей // Гидротехника и мелиорация. 1974. № 12. С. 71–74.

Айдаров И.П. Регулирование водно-солевого и питательного режимов орошаемых земель. М.: Агропромиздат, 1985. 304 с.

Айдаров И.П., Клыков В.Е., Пестов Л.Ф., Шульгин Д.Ф. Математическая модель динамики ионов натрия и кальция в почвах // Почвоведение. 1978. № 8. С. 134–140.

Антипов-Каратаев И.Н. Об изменении основных химических свойств главнейших почв Заволжья при орошении // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 1940. Вып. 11. С. 117–158.

Антипов-Каратаев И.Н. Об экспериментальных работах физико-химической лаборатории Почвенного института АН СССР по проблеме обмена ионов в почвах // Почвоведение, 1941. № 6. С. 66–67.

Антипов-Каратаев И.Н., Антипова-Каратаева Т.Ф. О десорбции катионов из почв // Химизация соц. земледелия. 1936. № 4. С. 46–66.

Антипова-Каратаева Т.Ф., Антипов-Каратаев И.Н. Закономерности катионного обмена в почвах и растворах смесей нейтральных солей // Коллоидн. журн. 1939. Т. 5, вып. 5. С. 419–439.

Барон В.А., Кузник В.М., Мироненко Е.В., Пачепский Я.А., Платонова Т.К. Физико-химическое моделирование состава поровых растворов почв и грунтов орошаемых территорий // Водные ресурсы. 1987. № 2. С. 39–46.

Барон В.А., Планин Ю.Г. Прогноз многолетнего режима минерализации по-

ровых вод при орошении. М.: Недра, 1974. 87 с.

Белова Г.П., Бодров В.А., Глобус А.М., Клыков В.Е., Шульгин Д.Ф. Гидрофизические свойства почв и математическое моделирование движения солей в почвах // Почвоведение. 1984. № 4. С. 113–119.

Бондаренко Н.Ф. Физика движения подземных вод // Л.: Гидрометеиздат, 1973. 215 с.

Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии. М.: Химия, 1975. 575 с.

Быстрицкая Т.Л., Волкова В.В. Солевой профиль лёссовых почвогрунтов Хомутовской степи Приазовья // Почвенно-биогеоценологические исследования в Приазовье. М.: Наука, 1978. Вып. 3. С. 21–39.

Быстрицкая Т.Л., Волкова В.В., Снакин В.В. Почвенные растворы черноземов и серых лесных почв. М.: Наука, 1981. 147 с.

Бэр Я., Заславски Д., Ирмей С. Физико-математические основы фильтрации воды. М.: Мир. 1971. 452 с.

Ваксман Э.Г., Мироненко Е.В., Пачепский Я.А. Метод определения параметра солепереноса Pe при промывках // Гидротехника и мелиорация. 1982а. № 11. С. 83–84.

Ваксман Э.Г., Пачепский Я.А., Щербаков Р.А. Применение двухпараметрической модели солепереноса для солевых прогнозов в условиях Таджикистана // Докл. АН ТаджССР. 1982б. Т. 25, № 2. С. 108–111.

Вараллаи Д., Мироненко Е.В. Влага в почвах, подверженных засолению и осолонцеванию // Моделирование процессов засоления и осолонцевания почв. М.: Наука, 1980. С. 39–107.

Веригин Н.Н. Некоторые вопросы хи-

мической гидродинамики, представляющие интерес для мелиорации и гидротехники // Изв. АН СССР. ОТН. 1953. № 10. С. 1369–1382.

Веригин Н.Н. Основы теории растворения и вымыва солей при фильтрации воды в горных породах и грунтах // Инженерно-геологические свойства горных пород и методы их изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 59–70.

Винокуров М.А. Емкость обмена минерального и органического комплекса // Почвоведение. 1941. № 5. С. 33–43.

Вознесенская И.Е., Микулин Г.И. Таблицы активности воды в растворах сильных электролитов при 25 °С // Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 361–400.

Волкова В.В. Содержание кремния в почвенных растворах и природных водах Русской равнины // Почвенно-биогеоэкологические исследования центра Русской равнины. Пушино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1980. С. 48–56.

Волобуев В.Р. О некоторых вопросах теории промывок засоленных почв // Почвоведение. 1941. № 5. С. 20–31.

Воробьева Л.А., Новых Л.Л., Рудакова Т.А. О возможности прогноза состояния некоторых химических элементов в природных водных растворах по диаграммам растворимости. II. Влияние фосфат-ионов на уровень концентрации железа // Вестн. МГУ. Сер. 17, Почвоведение. 1982. № 2. С. 10–14.

Воробьева Л.А., Рудакова Т.А. Об уровне концентраций некоторых химических элементов в природных водных растворах // Почвоведение. 1980. № 3. С. 50–58.

Воронин А.Д. Структурно-функциональная гидрофизика почв: Автореф. дис. ... док. биол. наук. М.: Изд-во МГУ, 1980а. 30 с.

Воронин А.Д. Структурно-энергетическая концепция гидрофизических свойств почв и ее практическое применение // Почвоведение. 1980б. № 2. С. 35–46.

Воронин А.Д. Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: Изд-во МГУ, 1984. 204 с.

Вышпольский Ф.Ф., Бекбаев Р.К., Маркина Г.П. Моделирование процесса солеотдачи почв и расчета промывных норм при изменении технологии промывок // Повышение эффективности и технического уровня оросительных

систем Казахстана. Ташкент, 1987. С. 91–101.

Галиулин Р.В., Мироненко Е.В., Пачепский Я.А., Соколов М.С. Математическое моделирование динамики содержания остатков пестицидов в почвах // Агрохимия. 1984. № 6. С. 92–100.

Гамаюнов Н.И. Ионный обмен в почвах // Почвоведение. 1985. № 8. С. 38–53.

Гапон Е.Н. К теории обменной адсорбции в почвах // Журн. общей химии. 1933. Т. 3. С. 144–152.

Гапон Е.Н. Об уравнении изотермы обменной адсорбции // Коллоид. журн. 1937а. Т. 3. С. 859–862.

Гапон Е.Н. Адсорбция ионов и молекул коллоидной фракцией почвы и строение почвенных коллоидов // Почвенный поглощающий комплекс и вопросы земледелия. М.: Изд-во ВАСХНИЛ, 1937б. С. 35–96.

Гапон Е.Н. Исследование обменной адсорбции. IV. Применение закона распределения к обмену трех катионов // Журн. общей химии. 1937в. Т. 7. С. 2806–2812.

Гапон Е.Н., Гапон Т.Б. Динамика ионного обмена // Журн. прикл. химии. 1948. Т. 21. С. 937–947.

Гедройц К.К. К вопросу об изменемости концентрации почвенного раствора и содержания в почве легко растворимых соединений в зависимости от внешних условий // Журн. опытной агрономии. 1906. Т. 7, кн. 5. С. 521–561.

Гедройц К.К. Учение о поглощательной способности почв // К.К. Гедройц. Избранные труды. М.: Наука, 1975. С. 394–557.

Георгиевский В.Б. Унифицированные алгоритмы для определения фильтрационных параметров. Киев: Наук. думка, 1971. 328 с.

Глобус А.М., Бодров В.А. Применение машинного эксперимента для оценки влияния гидрофизических свойств почв на урожай и почвенный влагозапас и для уточнения требований к методам определения этих свойств // Научно-методические основы полевого, лабораторного и машинного эксперимента. Л.: АФИ ВАСХНИЛ, 1982. С. 45–62.

Голованов А.И., Зейлигер А.М. Определение оптимального объема изысканий параметра гидродинамической дисперсии // Тр. Моск. гидромелиор. ин-та. 1981. Т. 65. С. 61–69.

Горбунов Н.И. Кинетика реакций

в почвах // Почвоведение. 1984. № 5. С. 29–38.

Горбунов Н.И., Королев Л.А. Исследование поликатионных реакций в почве // Тр. ВНИИ удобрений, агротехники и агропочвоведения. 1935. Вып. 11. С. 77–103.

Горев Л.Н., Пелешенко В.И. Мелиоративная гидрохимия. Киев: Вища шк., 1984. 256 с.

Гортиков В., Остапенко И. Знак заряда карбоната кальция в связи с условиями его образования и составом почвенного раствора // Сб. рефератов научно-исследовательских работ ВИУАА за 1932–1934 гг. М., 1936. С. 425.

Грабовская О.А. Зависимость скорости выщелачивания легкорастворимых солей от свойств почвы // Тр. АН ТаджССР. 1951. Т. 1. С. 59–79.

Грабовская О.А. Процессы рассоления почв долин южного Таджикистана при мелиорации. Душанбе: Изд-во АН ТаджССР, 1961. 274 с.

Гунар И.И. Количественные зависимости в почвенном катионном обмене и подвижность поглощенных катионов // Тр. ВНИИ удобрений, агротехники и агропочвоведения. 1937. Вып. 16. С. 121–150.

Гунар И.И. Количественная зависимость обменной адсорбции катионов от разбавления // Почвенный поглощающий комплекс и вопросы земледелия. М.; Л.: Изд-во ВАСХНИЛ. 1937б. С. 97–103.

Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1975. 416 с.

Дараб К., Редли М., Мироненко Е.В., Пачепский Я.А., Понизовский А.А. Моделирование массообмена фаз солонцовой почвы при внесении гипса с последующей промывкой // Почвоведение. 1988. № 5. С. 82–91.

Дараган Ю.В., Колесникова Л.П. Известковый и калийный потенциалы дерново-подзолистых почв Полесья УССР // Почвоведение. 1980. № 12. С. 64–71.

Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. Теория устойчивости сильнозаряженных лиофобных золь и слипания сильнозаряженных частиц в растворах электролитов // Журн. эксперимент. и теорет. физики. 1945. Т. 15, вып. 2. С. 171–179.

Димо Н.А. Метод определения по удельному весу плотного остатка в почвах и водах. Тбилиси: Закавказ. НИИВХ, 1937. 111 с.

Дмитриев Е.А., Пачепский Я.А., Рожков В.А. Применение математических методов в почвоведении // 100 лет генетического почвоведения. М.: Наука, 1986. С. 194–203.

Духнина Т.П., Минкин М.Б., Остриков М.С. К вопросу о константах обмена кальция и магния в почвах // Почвоведение. 1967. № 9. С. 120–125.

Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 351 с.

Емельянов С.В., Калашиников В.В., Лутков В.И., Немчинов Б.В. Методологические вопросы построения имитационных систем. М.: ВНИИСИ, 1978. 87 с.

Ендовицкий А.П., Минкин М.Б. О корреляционной связи между аналитически определяемыми и расчетными концентрациями в водных вытяжках // Почвоведение. 1980. № 2. С. 143–150.

Здановский А.Б. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции. Л.: Госхимиздат, 1956. 219 с.

Здановский А.Б. Галургия. Л.: Химия, 1972. 528 с.

Зеленина-Черникова Т.Н. Обменные реакции в присутствии труднорастворимых солей // Сб. рефератов научно-исследовательских работ ВИУАА за 1932–1934 гг. М.; Л., 1936. С. 309.

Зеличенко Е.Н., Соколенко Э.А. К физико-химической теории водных вытяжек из почв // Повышение плодородия почв Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1984. С. 130–141.

Зимовец Б.А. Изменение почвенно-мелиоративных условий при орошении земель в Волгоградском Заволжье // Бюлл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 1974. Вып. 7. С. 14–47.

Зонн С.В. О типах рассоления почв при орошении // Тр. Комиссии по ирригации АН СССР. 1937. Вып. 9. С. 257–292.

Зырин Н.Г., Орлов Д.С. Применение метода активностей к исследованию реакций поглощения и обмена в почвах // Вестн. МГУ. Сер. биологии, почвоведения, геологии, географии. 1956. № 1. С. 73–82.

Иванов А.Н. К теории обменной адсорбции катионов в почвах // Тр. ВНИИ удобрений, агротехники и агропочвоведения. 1935. Вып. 11. С. 77–103.

Иванов С.Н. Обменная адсорбция почв в зависимости от реакции среды,

рода и концентрации катионов. Минск: Изд-во АН БССР, 1938. 81 с.

Иванова Е.Н. Материалы к изучению поглотительной способности почв // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 1933. Т. 8, № 8. С. 23–41.

Измайлов Н.А. Электрохимия раст-воров. М.: Химия, 1976. 488 с.

Кавокис А.А., Николаенко А.Н. К оценке скорости ионообменной сорбции Са и На в почвах // Почвоведение. 1981. № 11. С. 71–76.

Казанский А.Б. Уравнение переноса пассивной примеси фильтрационным движением // Докл. АН СССР. 1969. Т. 188. С. 780–783.

Канунникова Н.А. Термодинамические показатели химического равновесия в почве // Почвоведение. 1986. № 11. С. 26–38.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.

Карпов И.К., Шоба С.А. Физико-химическое моделирование процессов почвообразования и выветривания // Почвоведение. 1986. № 11. С. 111–120.

Карпунин А.И. Состав и свойства комплексных соединений органических веществ почв с ионами металлов // Изв. ТСХА. 1989. Вып. 1. С. 58–66.

Карпунин А.И., Савич В.И. Методики применения фактора кинетики в почвоведении. М.: ТСХА. 1980. 74 с.

Кирсанов А.Т. Значение для растения частичного замещения обменных оснований Н с последующим введением Fe и новый подход к известкованию // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 1934. Т. 10, вып. 4. С. 5–26.

Ковда В.А. Происхождение и режим засоленных почв. М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1946. Т. 1. 573с.; 1974. Т. 2. 375 с.

Ковда В.А., Гевельсон Т.А. Значение поглотительной способности почв и грунтов в формировании минерализации грунтовых вод // Тр. Лабор. гидрогеол. проблем. 1950. Т. 9. С. 73–81.

Ковда В.А., Егоров В.В., Муратова В.С., Строгонов Б.П. Классификация почв по степени и качеству засоления в связи с солеустойчивостью растений // Ботан. журн. 1960. Т. 45, № 8. С. 1123–1131.

Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 304 с.

Кокотов Ю.А. Некоторые вопросы теории изотермы ионного обмена // Радиоактивные изотопы в почвах и растениях. Л.: Колос, 1969. С. 5–13. (Сб. трудов по агроном. физике; Вып. 18).

Кокотов Ю.А. Некоторые вопросы термодинамического описания почв как сложных ионнообменных систем // Почвоведение. 1986. № 11. С. 15–25.

Кокотов Ю.А., Кузнецов М.Я. Учет влияния электрического поля ионов при описании конвективной диффузии солей в почве // Научно-техн. бюл. по агроном. физике. 1981. № 46. С. 34–38.

Комарова Н.А. О диффузии солей в почвах // Проблемы сов. почвоведения. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1937. Сб. 4. С. 63–93.

Комарова Н.А. Вытеснение почвенных растворов методом замещения жидкостями и использование метода в почвенных исследованиях // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 1956. Т. 51. С. 5–97.

Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.

Корсунская Л.П., Гугалинская Л.А., Пачепский Я.А. О связи статической и динамической характеристик структуры почв // Тез. докл. VIII съезда Всесоюз. о-ва почвоведов. Новосибирск, 1989. Т. 1. С. 46.

Корсунская Л.П., Мелешко Д.П., Пачепский Я.А. О фильтрационной гетерогенности и конвективно-дисперсионном массопереносе в почвах // Почвоведение. 1986. № 7. С. 42–51.

Корсунская Л.П., Мироненко Е.В., Пачепский Я.А. Определение параметров почвенных микропроцессов по данным опытов по фильтрации через почвенные колонки // Математические методы идентификации в задачах геологии. М.: Наука, 1985. С. 97–109.

Кочергин А.Е. Зависимости между обменной способностью почв и реакцией среды (рН) // Почвоведение. 1938. № 2. С. 257–266.

Краснощекоев П.С., Петров А.А. Принципы построения моделей. М.: Изд-во МГУ, 1983. 264 с.

Крюков П.А. Электрохимические методы исследования почв // Современные методы исследования физико-химических свойств почв. 1947. Вып. 2. М.; Л.: Изд-во АН СССР. С. 16–79.

Крюков П.А. Методы определения связанной воды в почвах // Тр. Почв.

ин-та им. В.В. Докучаева. 1948. Т. 4, № 3. С. 104–127.

Кузник В.М., Мироненко Е.В., Пачепский Я.А., Шмыгля Л.Н. Параметры моделей миграции хлор-иона в глинистых почвах и грунтах // Моделирование почвенных процессов. Пушкино, 1985. С. 91–99.

Курбатов Н.И. К изучению осоложенных земель Средней Азии // Вестн. ирригации. 1926. № 1. С. 53–75.

Лархер В. Экология растений. М.: Мир, 1978. 384 с.

Лебедев А.Ф. О движении солей в почвах, имеющих влажность различных категорий // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева, 1930. Вып. 3–4. С. 385–404.

Левченко В.М. О растворимости сульфата кальция // Гидрохимические материалы. 1947. Т. 7. С. 69–73.

Лобанова Т.А. Об обмене натрия и кальция в черноземной почве // Вестн. с.-х. науки. Мелиорация и гидротехника. 1940. № 5. С. 63–69.

Лобанова Т.А. Значение обменных натрия и кальция в мелиорации почв // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева, 1955. Т. 47. С. 410–459.

Лященко А.К. Вопросы строения водных растворов. 1. Водный раствор электролита как структурированная система // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1973. № 2. С. 287–293.

Мамаева Л.Я. О коллоидно-химическом методе определения дозирок мелиорирующих веществ для солонцов // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева, 1956. Т. 51. С. 198–227.

Математическая теория планирования эксперимента. М.: Наука, 1983. 392 с.

Медведева О.П. Определение калийного потенциала и потенциальной буферной способности почв в отношении калия // Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. С. 219–227.

Меерсон Г.М. Влияние агрегатного состояния почвы на эффективность промывок засоленных земель // Химизация соц. земледелия. 1936. № 2/3. С. 165–170.

Минашина Н.Г. Токсичные соли в почвенном растворе и классификация почв по степени засоления // Почвоведение. 1970. № 8. С. 92–106.

Минашина Н.Г. Физико-химическая модель расчета нормы воды для промывки засоленных почв // Почвоведение. 1972. № 3. С. 115–120.

Минашина Н.Г. Локализация засоления в почвах, расчет промывного режима их орошения и минимально необходимого дренажного стока на древнеорошаемых землях // Почвы крупнейших ирригационно-мелиоративных систем в хлопкосеющей зоне. М., 1975. С. 111–160. (Науч. тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева).

Минкин М.Б., Ендовицкий А.П. Карбонатно-кальциевое равновесие в почвенных растворах солонцов // Почвоведение. 1978. № 9. С. 125–132.

Минкин М.Б., Ендовицкий А.П., Левченко В.М. Ассоциация ионов в почвенных растворах // Почвоведение. 1977. № 2. С. 49–58.

Мироненко Е.В., Моргунов Е.Г., Пачепская Л.Б., Пачепский Я.А. Построение серий последовательно усложняющихся моделей при изучении ионного обмена и сорбции в почвах // Тез. докл. VI делегатского съезда Всес. о-ва почвоведов. Тбилиси, 1981а. Вып. 1. С. 103–104.

Мироненко Е.В., Пачепский Я.А. Опыт применения методов интегральных преобразований для определения коэффициентов в уравнении переноса // Применение математических методов и ЭВМ в почвоведении. М., 1976. С. 118–119.

Мироненко Е.В., Пачепский Я.А. Водная миграция ионов и химических соединений в почвах. Линейные модели. Пушкино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1980. 64 с. (Экомодель; Вып. 3).

Мироненко Е.В., Пачепский Я.А., Полизовский А.А., Моделирование массообмена фаз почв на основе термодинамических уравнений физико-химических равновесий. Пушкино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1981б. 52 с. (Экомодель; Вып. 5).

Митрофанов В.Б. Об одном алгоритме многомерного случайного поиска // Препринт № 118. М.: Ин-т прикл. мат-ки, 1974.

Молодцов В.А. Изменение состава поглощенных оснований при промывках солончаков в монолитах // Почвы крупнейших ирригационно-мелиоративных систем в хлопкосеющей зоне. М., 1975. С. 161–166. (Науч. тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева).

Молчанов А.М. Возможная роль колебательных процессов в эволюции // Колебательные процессы в биологических и химических системах. М.: Наука, 1967. С. 274–288.

Моргунов Е.Г., Пачепский Я.А. Селек-

тивность ионнообменной сорбции в системе $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ — почва // Почвоведение. 1986. № 11. С. 67–75.

Морозов А.Т. Фильтрационные свойства почв в зависимости от засоленности фильтрующей воды // Тр. ВНИИГиМ. 1935. Т. 15. С. 61–93.

Морозов А.Т. О расчетах мелиорации в условиях засоления // Почвоведение. 1954. № 7. С. 85–89.

Морозов А.Т., Верниковская И.А. Водные свойства почв и выщелачивание солей // Вопросы происхождения засоленных почв и их мелиорации. М.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 243–261 (Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева; Т. 44).

Муратова В.С., Маргулис В.Ю. Содержание токсичных солей в водных вытяжках и почвенных растворах гипсоносных почв Голодной степи // Почвоведение. 1971. № 12. С. 87–99.

Муратова В.С., Пачепский Я.А., Понизовский А.А. О растворимости гипса в почвенных растворах и водных вытяжках из гипсоносных горизонтов почв // Почвоведение. 1980. № 5. С. 91–101.

Най П.Х., Тинкер П.Б. Движение растворов в системе почва—растение. М.: Колос, 1980. 368 с.

Нейман О.В., Беликова М.И. Коллоидные явления при образовании осадков. Кинетика изменения пересыщения при образовании осадков сульфата кальция // Коллоидн. журн. 1968. Т. 30, № 1. С. 72–80.

Нерпин С.В., Чудновский А.Ф. Физика почвы, М.: Наука, 1967. 584 с.

Нерпин С.В., Чудновский А.Ф. Энерго- и массообмен в системе растение—почва—воздух. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 358 с.

Николаевский В.Н. Конвективная диффузия в пористых средах // Прикл. матем. и механика. 1959. Т. 23, вып. 6. С. 1042–1050.

Никольский Б.П. Перспективы физико-химического изучения почв. 1. Почвенный раствор // Химизация соц. земледелия. 1934а. Вып. 6. С. 61–64.

Никольский Б.П. Обменная адсорбция катионов в почвах // Почвоведение. 1934б. № 2. С. 180–189.

Никольский Б.П., Парамонова В.Н. Законы обмена между твердой фазой и раствором // Усп. химии. 1939. Т. 8, вып. 10. С. 1535–1584.

Новик И.Б., Мамедов Н.М., Давтян П.А. Логика научного познания и

метод моделирования // Философско-методологические основания системных исследований. М.: Наука, 1983. С. 156–179.

Новых Л.Л. Подвижность некоторых химических компонентов в осушаемых дерново-подзолистых грунтово-оглеенных почвах на карбонатных породах: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1984. 21 с.

Орадовская А.Е. Фильтрационное выщелачивание дисперсно распределенного гипса из песчано-глинистых пород // Растворение и выщелачивание горных пород. М.: ВОДГЕО, 1957. С. 46–70.

Орлов Д.С. Активности ионов и солей в почвах и их значение для теории почвообразования и плодородия почв // Биол. науки. 1957. № 10. С. 95–106.

Орлов Д.С. Теоретические и прикладные проблемы химии гумусовых веществ // Итоги науки и техники. Сер. Почвоведение и агрохимия. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 2. С. 58–132.

Орлов Д.С. Активности ионов и диссоциации катионсодержащих компонентов почвенного поглощающего комплекса // Проблемы диагностики и мелиорации солонцов. Новочеркасск, 1980. С. 62–73.

Орлов Д.С. Физическая химия и проблемы почвоведения // Почвоведение. 1986. № 11. С. 6–14.

Остапенко Н.С., Петрова З.М. Исследование механизмов переноса электролита через почвенные диафрагмы под действием перепада концентраций // Моделирование процессов энерго-массообмена на мелиорируемых землях. Л.: АФИ ВАСХНИЛ, 1985. С. 42–47.

Остряков А.Н. Несколько опытов вытеснения из почвы растворов жидкостью // Учен. зап. Казанск. ун-та. 1912. № 6/7. С. 1–45.

Пакишина С.М. Передвижение солей в почве // М.: Наука, 1980. 120 с.

Панин П.С. Процессы солеотдачи в промываемых толщах почв. Новосибирск.: Наука, 1968. 303 с.

Парамонова В.И. Обмен ионов калия и аммония в почвах // Коллоид. журн. 1938. Т. 4. С. 651–656.

Пачепская Л.Б., Пачепский Я.А. Вычислительные эксперименты с моделями на ЭВМ // Биол. науки. 1989. № 12. С. 97–106.

Пачепская Л.Б., Пачепский Я.А., Моргунов Е.Г. Использование методов теории размерностей для анализа изменения

почвенно-мелиоративных условий при орошении // Почвоведение. 1977. № 12. С. 130–138.

Пачепский Я.А. Миграция и аккумуляция химических соединений в почвах как объект применения системного анализа // Теория, методология и практика системных исследований. М.: ВНИИСИ. 1984. С. 80–83.

Пачепский Я.А. Осмотическое давление почвенных растворов аридных и семиаридных областей // Плодородие почв и продуктивность агроценозов. Пушино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1986 а. С. 74–80.

Пачепский Я.А. К расчету толщины двойного электрического слоя между взаимодействующими поверхностями в присутствии в растворе хлоридов натрия и кальция. М., 1986б. 5 с. Рукопись Деп. в ВИНТИ 28. 10.87, № 7583–В87.

Пачепский Я.А. Закономерности и модели водной миграции ионов в почвах аридных и семиаридных областей: Автореф. дис. . . д-ра биол. наук. М., 1987. 32 с.

Пачепский Я.А. Влияние состава почвенных растворов и обменных катионов на водоудерживание и влагопроводность почв // Почвоведение. 1989. № 3. с. 53–65.

Пачепский А.Я., Мироненко Е.В. Нахождение константы кинетики денитрификации по данным о миграции нитратов в почвенных колонках // Агрохимия. 1982. № 11, с. 35–43.

Пачепский Я.А., Мироненко Е.В., Галуилин Р.В., Соколов М.С. Статистические модели динамики содержания пестицидов и их метаболитов в почвах. Пушино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1982. 45 с. (Экомодель; Вып. 8).

Пачепский Я.А., Мироненко Е.В., Морсун Е.Г., Понизовский А.А. Математические модели для описания основных процессов засоления и осолонцевания почв // Моделирование процессов засоления и осолонцевания почв. М.: Наука, 1980. С. 158–209.

Пачепский Я.А., Пачепская Л.Б., Мироненко Е.В., Комаров А.С. Моделирование водно-солевого режима почвогрунтов с использованием ЭВМ. М.: Наука, 1976. 123 с.

Пачепский Я.А., Понизовский А.А. О расчете активностей ионов в почвенных растворах // Почвоведение. 1980. № 1. С. 52–61.

Пачепский Я.А., Понизовский А.А. О построении изотерм ионного обмена

кальция – натрия на почвах // Почвоведение. 1981. № 4. С. 40–48.

Пачепский Я.А., Понизовский А.А. Зависимость плотности почвенных растворов и других природных вод от состава // Почвоведение. 1985. № 1. С. 25–28.

Пинский Д.Л. К вопросу о критериях применимости закона действующих масс для описания ионообменных равновесий на почвах // Тез. докл. V делегатского съезда Всес. о-ва почвоведов. Минск, 1977. Т. 2. С. 65–67.

Пинский Д.Л., Подгорина Л.Т. Об описании изотерм ионообменной сорбции кальция и свинца в модельных экспериментах // Агрохимия. 1986. № 3. С. 78–85.

Платонова Т.К., Пачепский Я.А. Количественные закономерности ионного обмена в почвах. 2. Влияние состава твердой фазы почвы // Агрохимия. 1988а. № 2. С. 48–55.

Платонова Т.К., Пачепский Я.А. Расчет массообменных процессов в промываемых почвах // Почвоведение. 1988б. № 5. С. 64–81.

Поллард Дж. Справочник по вычислительным методам статистики. М.: Финансы и статистика, 1982. 275 с.

Поляк Ю.Г. Вопросы теории машинного моделирования при исследовании надежности систем // Изв. АН СССР. Сер. Энергетика и транспорт. 1976. № 2. С. 81–97.

Полубесова Т.А., Понизовский А.А., Ставинский Я. Применение теории двойного электрического слоя для описания закономерностей формирования нерастворяющей влаги в почвах // Почвоведение, 1989. № 11. С. 68–74.

Полынов Б.Б., Быстров С.В. Об изменении растворов солей, циркулирующих в почвах // Почвоведение. 1932. № 3. С. 298–303.

Поляков Ю.А. Об основных критериях равновесия ионообменных реакций в почвах // Физико-химические свойства почв и методы их исследования. М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 158–187. (Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева; Т. 55).

Понизовский А.А. Исследование растворимости кальцита и гипса в многокомпонентных водно-солевых системах из хлоридов, сульфатов, бикарбонатов кальция, магния, натрия при 25 °С и 0,02 атм СО₂; Автореф. дис. . . канд. хим. наук. М., 1981. 20 с.

Понизовский А.А., Валлес В. Расчет активности ионов кальция в почвенных

растворах черноземов, содержащих органические анионы // Биол. науки. 1988. № 12. С. 24–29.

Понизовский А.А., Иванова С.А., Подгорина Л.Т., Мамедов А.М. Банк данных по катионообменным свойствам почв Мира // Тез. докл. VIII съезда Всес. о-ва почвоведов. Новосибирск, 1989. Т. 2. С. 91.

Понизовский А.А., Лепешков И.Н., Орлова В.Т. Исследование растворимости кальция в водных растворах солей при 25 °C и давлении CO_2 0,02 атм // Журн. неорганич. химии. 1979. Т. 24. С. 3364–3367.

Понизовский А.А., Лепешков И.Н., Орлова В.Т. Экспериментальное исследование и расчет растворимости кальция в системах Ca , $\text{Na} \parallel \text{Cl}$, SO_4 , $\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и Ca , $\text{Mg} \parallel \text{Cl}$, SO_4 , $\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C и давлении CO_2 0,02 атм // Там же. 1980. Т. 25. С. 3130–3137.

Понизовский А.А., Пачепский Я.А. Определение растворимости гипса в пятикомпонентной водно-солевой системе Ca , Mg , $\text{Na} \parallel \text{Cl}$, $\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C расчетным методом // Там же. 1979. Т. 24. С. 161–167.

Понизовский А.А., Пачепский Я.А., Ашмян Т.О. Растворимость гипса и кальция в почвенных растворах, водных вытяжках и фильтратах, полученных при промывании гипсоносных почв // Вестн. МГУ. Сер. 17, Почвоведение. 1983. № 3. С. 58–62.

Понизовский А.А., Пинский Д.Л., Воробьева Л.А. Химические процессы и равновесия в почвах. М.: Изд-во МГУ, 1986. 102 с.

Попова С.И., Пачепский Я.А. Рассоление почв при промывках // Сел. хоз-во Киргизии. 1972. № 5. С. 34–35.

Прохоров В.М., Чай Дань-ин. Зависимость скорости диффузии иона хлора в почве от влажности для двух фракций различного размера // Сб. трудов по агрономической физике. Л.: АФИ ВАСХНИЛ, 1969. Вып. 18. С. 75–81.

Прянишникова А.М. Гидратация катионов и обменные реакции почв // Тр. ВНИИ удобрений, агрохимии и агропочвоведения. М.: Изд-во ВИУА. 1935. Вып. 11. С. 107–111.

Рачинский В.В. Основы общей теории динамики сорбции и хроматографии // Изв. ТСХА. 1959. № 4. С. 187–196.

Редли М., Пачепский Я.А., Мироненко Е.В. Описание миграции ионов в почвенных колонках // Моделирование процессов засоления и осолонцевания

почв. М.: Наука, 1980. С. 210–230.

Рекс Л.М. Возможность прогнозирования переноса солей в почвогрунтах // Материалы научно-технического семинара молодых специалистов-мелиораторов. М., 1969. Т. 1. С. 63–74.

Рекс Л.М., Якиревич А.М. Прогноз изменения минерализации почвенного раствора при промывках на основе математического моделирования // Почвоведение. 1978. № 10. С. 128–136.

Ремезов Н.П. Обменные катионы в почвах СССР // Почвоведение и агрохимия. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1936. С. 77–104.

Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 273 с.

Роде А.А. Система методов исследования в почвоведении. Новосибирск: Наука, 1971. 92 с.

Розанов Б.Г. Генетическая морфология почв. М.: Изд-во МГУ, 1975. 293 с.

Розанов Б.Г., Абдель-Мотталиб М.А. К характеристике ионного обмена между почвенным раствором и поглощающим комплексом в орошаемых почвах // Почвоведение. 1975. № 8. С. 40–46.

Розов Л.П. Мелиоративное почвоведение. М.: Сельхозгиз, 1936. 494 с.

Розов Л.П. Почвенная часть при различных стадиях проектирования орошения // Тр. конф. по почвоведению и физиологии культурных растений. Саратов: Саратовское обл. изд-во, 1937. Т. 1. С. 73–83.

Розов С.Ю. Процессы катионного обмена в черноземах, орошаемых водами различной минерализации: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1986. 24 с.

Ромм Е.С., Рубашкин А.А. Теория электрического двойного слоя на границе оксид – раствор электролита // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. С. 463–470.

Рыжова Л.В. Количественные закономерности обменной адсорбции катионов натрия, кальция и стронция на черноземах, монтмориллоните и гидробиците // Почвоведение. 1973. № 3. С. 27–33.

Савич В.И. Методики комплексной оценки состояния ионов в почве. М.: ТСХА, 1980. 59 с.

Саксена С. Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов. М.: Мир, 1975. 206 с.

Саноян С.В. Поверхностные явления в засоленных почвах и теория капиллярных методов регулирования их вод-

ного и солевого режима: Автореф. дис. . . д-ра биол. наук. М., 1979. 41 с.

Седов Л.И. Методы подбора и размерностей в механике. М.: ГИТТЛ, 1957. 375 с.

Семенов А.Д., Залетов В.Г., Фуксман А.Л., Захарюта В.П., Сюнякова Н.И. Опыт расчета миграционных форм растворенных веществ в природных водах // Гидрохим. материалы. 1968. Т. 47. С. 194–202.

Соколенко Э.А., Зеличенко Е.Н. Термодинамический анализ реакции Гильгарда образования соды в почвах // Почвоведение. 1986. № 11. С. 89–95.

Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионно-обменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 360 с.

Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 240 с.

Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1965. Т. 3. С. 496–550.

Судницын И.И. Закономерности передвижения почвенной влаги. М.: Наука, 1964. 135 с.

Судницын И.И. Водный режим почв и водопотребление растений. М.: Изд-во МГУ, 1979. 254 с.

Теоретические основы процессов засоления и рассоления почв. Алма-Ата: Наука, 1982. 295 с.

Трофимов А.В. К познанию невыделяемой части почвенного раствора // Научно-агроном. журн. 1925. № 10. С. 613–628.

Тулайков Н.М. К вопросу о значении осмотического давления почвенного раствора в жизни растений // Почвоведение. 1913. № 4. С. 71–103.

Фелициант И.Н. Опыт изучения закономерностей капиллярного передвижения воды и растворов солей в слоистых грунтах. Ташкент: Изд-во МСХ УзССР. 1961. 110 с.

Филэт Д., Харгитаи И. Термодинамический анализ процессов катионного обмена в системе почва–раствор // Почвоведение. 1977. № 9. С. 81–91.

Хаскес И.З., Зеленина Т.Н. Энергия адсорбции катионов почвами // Тр. ВНИИ удобрений, агрохимии и агропочвоведения. М.: Изд-во ВИУАА, 1935. Вып. 11. С. 112–128.

Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.

Химмельблау Д. Анализ процессов

статистическими методами. М.: Мир, 1973. 956 с.

Чернов В.А. О диффузии ионов NO_3^- и Cl^- в почве // Тр. ВНИИ удобрений, агрохимии и агропочвоведения. М.: Изд-во ВИУАА, 1935. Вып. 7. С. 51–67.

Чернов В.А. Диффузия иона Cl^- в почве в зависимости от влажности // Сборник авторефератов работ ВНИИ удобрений, агрохимии и агропочвоведения за 1932–1934 гг. М., 1936. С. 314–315.

Чернов В.А. Количественные закономерности диффузии анионов в почвах // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 1939 а. Т. 20. С. 45–69.

Чернов В.А. Обменная адсорбция катионов в почвах // Проблемы сов. почвоведения. М.: Изд-во АН СССР, 1939 б. Сб. 9. С. 13–29.

Чернов В.А., Гридчина В.В. Диффузия смеси анионов в почве // Там же. М.: Изд-во АН СССР, 1939. Сб. 8. С. 35–48.

Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 363 с.

Чуев Ю.В., Михайлов Ю.Б., Кузьмин В.И. Прогнозирование количественных характеристик процессов. М.: Сов. радио, 1975. 398 с.

Шаврыгин П.И. Соотношение между почвенными растворами и водными вытяжками в засоленных почвах // Почвоведение. 1947а. № 3. С. 172–177.

Шаврыгин П.И. Почвенные растворы Центральной Ферганы, их концентрация и солевой состав // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 1947б. Т. 25. С. 83–93.

Шаврыгин П.И. О токсичности концентраций почвенных растворов в Барановской низменности // Почвоведение. 1963. № 1. С. 85–91.

Шаймухаметов М.Ш., Травникова Л.С., Князева Н.В., Березина Н.В. Термодинамика обмена K^+ – Ca^{2+} в известкованной и неизвесткованной дерново-подзолистой почве // Почвоведение. 1986. № 11. С. 30–52.

Шваров Ю.В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе // ДАН СССР. 1976. Т. 229, № 5. С. 1224–1226.

Шеин Е.В. Комплекс полевых исследований физических свойств и процессов в почвах // Почвоведение. 1987. № 2. С. 35–41.

Шошин А.А. К изучению передвижения солей в почве // Изв. Донск. ин-та сел. хоз-ва и мелиорации. 1929. Т. 9. С. 29–40.

Щербаков Р.А. Структурно-функциональное моделирование гидрофизических характеристик почв: Автореф. дис. ... канд. с-х наук. Л., 1985. 27 с.

Щербаков Р.А., Пачепский Я.А., Кузнецов М.Я. Водная миграция ионов и химических соединений в почвах. Движение влаги. Пушкино, 1982. 45 с. (Экология; Вып. 7).

Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир, 1980. Т. 1. 580 с.

Юдина Л.П., Гаврилова Г.К. Определение активности ионов Cl^- , Na^+ и Ca^{2+} потенциометрическим методом и расчет их концентраций // Почвоведение. 1977. № 5. С. 144–150.

Abd-el-Aziz M.H., Taylor S.A. Simultaneous flow of water and salt through unsaturated porous media: I. Rate equation//Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1965. Vol. 29. P. 141–143.

Adams F. Ionic concentrations and activities in soil solutions//Ibid. 1971. Vol. 35. P. 420–426.

Appelt H., Holtzclaw K., Pratt P.F. Effect of anion exclusion on the movement of chloride through soils//Ibid. 1975. Vol. 39. P. 264–267.

Aylmore L.A.G., Karim M. Leaching of fertilizer ions in soil columns//Trans. IX Intern. Congr. ISSS. Adelaide, 1968. Vol. 1. P. 743–752.

Babcock K.L., Schulz R.K. Effect of anions on the sodium-calcium exchange in soils//Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1963. Vol. 27. P. 630–632.

Bache B.W., Sharp G.S. Soluble polymeric hydroxylaluminium ions in acid soils//J. Soil Sci. 1976. Vol. 27. P. 167–174.

Balba A.M., Balba A. Effect of anion composition of the solution phase on cation exchange reactions//International symposium of new development in the field of salt affected soils. Cairo, 1975. P. 361–367.

Barrow N.J. Reaction of anions and cations with variable charge soils//Adv. Agron. 1985. Vol. 38. P. 183–230.

Barrow N.J., Bowden J.W., Posner A.M., Quirk J.P. An objective method for fitting models of ion adsorption on variable charge surfaces//Austral. J. Soil Res. 1980. Vol. 18. P. 34–41.

Bell R., George Y. Dissociation of

thallous and Ca sulfate at different temperatures//Trans. Faraday Soc. 1953. Vol. 49. P. 619–632.

Bennet A.C., Adams F. Solubility and solubility product of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous solutions and soil solutions//Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1976. Vol. 40. P. 39–42.

Biggar J.W., Nielsen D.R. Miscible displacement in soils. II. Behaviour of tracers // Ibid. 1962. Vol. 26. P. 125–128.

Boast C.W. Modelling the movement of chemicals in soils by water//Soil Sci. 1972. Vol. 114. P. 224–230.

Bolt G.H. Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer//J. Colloid Sci. 1955. Vol. 10. P. 206–218.

Bolt G.H. The ionic distribution in the diffuse double layer//Soil chemistry. B. Physico-chemical models. Amsterdam; Oxford; N.Y.: Elsevier, 1982. P. 1–26.

Bolt G.H., de Haan F.A.M. Anion exclusion in soil/Ibid. 1982. P. 233–257.

Bolt G.H., van Riemsdijk W.H. Ion adsorption on inorganic variable charge constituents//Ibid. 1982. P. 459–504.

Bouma J. Soil survey interpretation: estimating use-potentials of a clay soil under various moisture regimes//Geoderma. 1981. Vol. 26. P. 165–177.

Bower C.A. Cation exchange equilibria in soils affected by sodium salts//Soil Sci. 1959. Vol. 28. P. 32–35.

Bower C.A., Goertzen F.O. Negative adsorption of salts by soils//Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1955. Vol. 19. P. 147–151.

Box G.E.P., Lucas H.L. Design of experiments in non-linear situations//Biometrika. 1959. Vol. 46. P. 77–90.

Bresler E. Interacting diffuse layers in mixed monovalent ionic systems//Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1972. Vol. 36. P. 891–896.

Bresler E., Mc Neal B.L., Carter D.L. Saline and sodic soils. Principle-dynamics-modelling. B.; Heidelberg; N.Y.: Springer, 1982. 236 p.

Brinkman R. Clay transformations: aspects of equilibrium and kinetics//Soil chemistry. B. Physico-chemical models. Amsterdam; Oxford; N.Y.: Elsevier, 1982. P. 433–458.

Buehrer T.F., Deming J.M. Factors affecting aggregation and permeability of hardspot soils//Soil Sci. 1961. Vol. 92. P. 248–262.

Burd J.S., Martin J.C. Water displacement of soil and the soil solution // J. Agr. Sci. 1923. Vol. 13. P. 265–295.

Cameron D.R., Klute A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model // Water-Resour. Res. 1977. Vol. 13. P. 183–188.

Campbell R.B., Bower C.A., Richards L.A. Change of electrical conductivity with temperature and the relation of osmotic pressure to electrical conductivity and ion concentration for soil extracts // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1948. Vol. 13. P. 66–69.

Charlet L., Sposito G. Monovalent ion adsorption by an oxisol // Soil Sci. Amer. J. 1987. Vol. 51. P. 1155–1160.

Chien S.H., Clayton W.R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soil // Ibid. 1980. Vol. 44. P. 265–268.

Chu S.Y., Sposito G. The thermodynamics of ternary cation exchange systems and subregular model // Ibid. 1981. Vol. 45. P. 1084–1089.

Clarke A.L., Barley K.P. The uptake of nitrogen from soils in relation to solute diffusion // Austral. J. Soil Res. 1968. Vol. 6. P. 79–92.

Coats K.H., Smith B.D. Dead-end pore volume and dispersion in porous media // Soc. Petrol. Eng. J. 1964. Vol. 4. P. 73–84.

Collis George N., Bozeman J.M. A double layer theory for mixed ion system as applied to moisture content of clays under restraint // Austral. J. Soil. Res. 1970. Vol. 8. P. 239–258.

Cogels O. Heterogeneite geometrique des milieux poreux naturels en relation avec leurs proprietes hydrodynamics. Lu-vain: UCL, 1980. 283 p.

Corey J.C., Nielsen D.R., Biggar J.W. Miscible displacement in saturated and unsaturated sandstone // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1963. Vol. 27. P. 258–262.

Corey J.C., Nielsen D.R., Kirkham D. Miscible displacement of nitrate through soil columns // Ibid. 1967. Vol. 31. P. 397–501.

Crist C.L., Hostetler P.B., Siebert R.M. Studies in the system $MgO-SiO_2-CO_2-H_2O$: the activity product constant of sepiolite // Amer. J. Sci. 1973. Vol. 273. P. 65–83.

Cruz-Romero G., Coleman N.T. Reactions among calcium carbonate, carbon dioxide and sodium adsorbents // Soil

Sci. Soc. Amer. Proc. 1974. Vol. 38. P. 738–742.

Dane J.H. Calculation of hydraulic conductivity decreases in the presence of mixed $NaCl-CaCl_2$ solutions // Canad. J. Soil Sci. 1978. Vol. 50. P. 145–152.

Darab K., Czillag J., Pintér I. Elektrolitok szerkezetének vizsgálati modell oldatokban és talajkivonatokban // Agrokém. és talaj. 1977. Köt. 26, N 3/4, Old. 219–250.

Darab K., Redly M. Calcium-nátrium ion kicserélődési adszorpciójának vizsgálata, különös tekintettel a szikes talajok tulajdon ságaira. 1. Vizsgálatok bentonit-nátriumklorid oldat egyen súlyi rendszerekben // Ibid. 1967. Köt. 16, N 4. S. 575–594

Davies C.W. Ion association. L. Butterworth, 1962. 190 p.

Davis L.E. Ionic exchange and statistical thermodynamics. 1. Equilibria in simple exchange systems // J. Colloid Sci. 1950. Vol. 5. P. 71–79.

Day P.R., Forsythe W.M. Hydrodynamics dispersion of solutes in soil moisture stream // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1957. Vol. 21. P. 477–480.

De Haan F.A.M. The interaction of certain inorganic anions adsorption with clays and soils // Agr. Res. Rep. 1965. Vol. 655. P. 1–168.

Droubi A., Fritz B., Tardy Y. Equilibres entre minéraux et solutions. Programmes de calcul appliqués à la prédiction de la salure des sols des doses optimales d'irrigation // Cah. ORSTOM Pédol. 1976. Vol. 14. P. 13–38.

Dunham R.J., Nye P.H. The influence of soil water content of the uptake of ions by roots. II. Chloride uptake and concentration gradients in soils // J. Appl. Ecol. 1974. Vol. 11. P. 581–585.

Dutt G.R. Prediction of the concentration of solutes in soil solutions for soil systems containing gypsum and exchangeable Ca and Mg // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1962. Vol. 26. P. 341–343.

Dutt G.R., Doneen L.D. Prediction the solute composition of the saturation extract for soil undergoing salinization // Ibid. 1963. Vol. 27. P. 627–630.

Dutt G.R., Tanji K.K. Predicting concentration of solutes in water percolated through a column of soil // J. Geophys. Res. 1962. Vol. 67. P. 3437–3439.

Edwards D.G., Quirk J. Repulsion of chloride by montmorillonite // J. Colloid Sci. 1962. Vol. 17. P. 872–882.

Eigen M. Determination of general and specific ion interaction in solutions: Interaction in ionic solutions // Discuss. Faraday Soc. 1957. N 24. P. 25–36.

Elprince A. Salt budget of oasis // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1986. Vol. 50. P. 671–676.

Elprince A.M., Day P.R. Fitting solute breakthrough equations to data using two adjustable parameters // Ibid. 1977. Vol. 41. P. 39–41.

Elprince A.M., Vanselow A.P., Sposito G. Heterovalent, ternary cation exchange equilibria: $\text{NH}_4^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{La}^{3+}$ exchange on montmorillonite // Ibid. 1980. Vol. 44. P. 964–969.

Elrashidi M.A., Lindsay W.L. Solubility relationships of fluorine minerals in soils // Ibid. 1985. Vol. 49. P. 1133–1136.

Erick D.E., French L.K. Miscible displacement patterns on disturbed and undisturbed soil cores // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1966. Vol. 30. P. 153–156.

Emerson W.W., Baker A.C. The comparative effects of exchangeable calcium, magnesium and sodium on some physical properties of redbrown earth subsoils. II. The spontaneous dispersion of aggregates in water // Austral. J. Soil Res. 1973. Vol. 11. P. 151–157.

Guggenheim E.A. Statistical thermodynamic of mixtures with nonzero energy of mixing // Proc. Roy. Soc. London. A. 1944. Vol. 183. P. 203–212.

Hamid K.S., Moustafa M.A. Dispersion as an index of relative conductivity in salt-affected soils of the Sudan // Geoderma. 1975. Vol. 14. P. 107–114.

Harmen K. Behaviour of heavy metals in soils // Agr. Res. Rep. 1977. N 886. 148 p.

Harmen K. Theories of cation adsorption by soil constituents: discrete-site models // Soil chemistry. B. Physico-chemical models. Amsterdam; Oxford: N.Y.: Elsevier, 1982. P. 77–140.

Eugster H.P., Harvie Ch.E., Weare J.H. Mineral equilibria in six-component seawater system $\text{Na}-\text{K}-\text{Mg}-\text{Ca}-\text{SO}_4-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ at 25 °C // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. Vol. 44. P. 1335–1347.

Felhendler R., Shainberg I., Frenkel H. Displacement and hydraulic conductivity of soils in mixed solution // Тр. X Междунар. конгр. почвоведов. М.: Наука, 1974. Т. 1. С. 103–112.

Filep G. Egyszerűsített modell a talaj oldható sói kilúgozásának és felhalmo-

zódásának közelítő számítására // Agro-kém. és talaj. 1974. Köt. 21. Old. 99–115.

Frenkel H., Goertzen J.O., Rhoades J.D. Effect of clay type and content, exchangeable sodium percentage, and electrolyte concentration on clay dispersion and soil hydraulic conductivity // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1978. Vol. 42. P. 32–39.

Gardner W.R., Brooks R.H. A descriptive theory of leaching // Soil Sci. 1957. Vol. 83. P. 295–304.

Garrels R.M., Thomson M.E. A chemical model of sea water at 25 °C and 1 atmosphere total pressure // Amer. J. Sci. 1962. Vol. 260. P. 57–66.

Gheyi H.R., van Bladel R. Calcium-sodium and calcium-magnesium equilibria in some calcareous soils and montmorillonite clay // Agrochimica. 1975. Vol. 19. P. 468–477.

Glas T.K., Klute A., McWhorter D.B. Dissolution and transport of gypsum in soils // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1979. Vol. 43. P. 265–273.

Goldberg S., Traina S.J. Chemical modelling of anion competition on oxides using the constant capacitance model – mixed-ligand approach // Ibid. 1987. Vol. 51. P. 929–932.

Harter R.D., Foster B.B. Computer simulation of phosphorus movement through soil // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1976. Vol. 40. P. 239–242.

Helgeson H.C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressure // Amer. J. Sci. 1969. Vol. 267. P. 729–804.

Hunsaker V.E., Pratt P.F. Calcium-magnesium exchange equilibria in soils // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1977. Vol. 35. P. 151–152.

Hunter W.G., Reiner A.M. Procedure of model distinguishing // Technometrics. 1965. Vol. 7. P. 307–311.

Jury W.A., Frenkel H., Stolzy L.H. Transient changes in the soil-water system from irrigation with saline water // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1978. Vol. 42. P. 579–590.

Kay B.D., Erick D.E. Adsorption and movement of lindane in soils // Soil Sci. 1967. Vol. 104. P. 314–322.

Kemper W.D., Olsen J., de Mooy C.J. Dissolution rate of gypsum in flowing water // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1975. Vol. 39. P. 458–463.

Kemper W.D., Quirk J.P. Ion mobilities and electric charge of external clay surfaces inferred from potential differen-

ces and osmotic flow // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1972. Vol. 36. P. 426–433.

Kemper W.D., Rollins J.B. Osmotic efficiency coefficients across compacted clays // Ibid. 1966. Vol. 30. P. 529–534.

Kielland J. Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 59. P. 1675–1678.

Kirda C., Nielsen D.R., Biggar J.W. Simultaneous transport of chloride and water during infiltration // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1973. Vol. 37. P. 339–345.

Kirkwood J.G. Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special applications to zwitterions // J. Chem. Phys. 1934. Vol. 2. P. 281–304.

Kittick J.A. Free energy of formation of kaolinite from solubility measurements // Amer. Miner. 1966. Vol. 51. P. 1457–1466.

Kittick J.A. Stability of montmorillonites. 1. Belle Fourche and Clay Spur montmorillonites // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1971. Vol. 35. P. 140–145.

Klinkenberg L.J. Pore size distribution of porous media and displacement experiments with miscible liquid // Petrol. Trans. AIME. 1957. Vol. 208. P. 366–369.

Krishnamoorthy C., Overstreet R. Theory of ion-exchange relationships // Soil Sci. 1949. Vol. 68. P. 307–315.

Lagerwerff J.V., Nakayama F.S., Freire M.H. Hydraulic conductivity related to porosity and swelling of soil // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1969. Vol. 33. P. 3–11.

Laudelout H., Thomas H.C. The effect of water activity on ion exchange selectivity // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. P. 339–340.

Leonov A. Modelling and explaining the phosphorus dynamics of Lake Balaton, 1976–1979. Vienna: IIASA, 1985. 65 p.

Letey J., Kemper W.D., Noonan N. The effect of osmotic pressure gradients on water movement in unsaturated soils // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1969. Vol. 33. P. 15–18.

Lewis R.J., Thomas H.C. Adsorption studies of clay minerals // J. Phys. Chem. 1963. Vol. 67. P. 1781–1783.

Lindsay W.L. Chemical equilibria in soils. N.Y., 1979. 449 p.

Lindstrom F.T., Boersma L. A theory of the mass transport of previously distributed chemicals in a water saturated porous media // Soil Sci. 1971. Vol. 111. P. 192–199.

Maas E.V., Hoffman G.J. Crop salt tolerance: evaluation of existing data // J. Irrig. Drain. Div. 1977. Vol. 103. P. 115–134.

McMahon M.A., Thomas G.W. Chloride and tritiated water flow in soil cores // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1974. Vol. 38. P. 727–732.

McNeal B.L. Prediction of the effect of mixed-salt solutions on soil hydraulic conductivity // Ibid. 1968. Vol. 32. P. 190–193.

McNeal B.L., Coleman N.T. Effect of solution composition on soil hydraulic conductivity // Ibid. 1966. Vol. 30. P. 308–312.

McNeal B.L., Norvell W.A., Coleman N.T. Effect of solution composition on the swelling of extracted soil clays // Ibid. 1966. P. 313–317.

Mironenko E.V., Pachepsky Ya.A. Analytical solution for chemical transport with non-equilibrium mass transfer, adsorption and biological transformation // J. Hydrol. 1984. Vol. 70. P. 167–175.

Misra C., Nielsen D.R., Biggar J.W. Nitrogen transformation in soil during leaching // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1974. Vol. 38. P. 289–304.

Müntz A., Gaudechon H. Le mouvement des eaux et sels dans le sol sec // C.r. Acad. sci. 1909. Vol. 148, N 5. P. 253–254.

Naghshineh-Pour B., Kunze G.W., Carson C.D. The effect of electrolyte composition on hydraulic conductivity of certain Texas soils // Soil Sci. 1968. Vol. 106. P. 409–434.

Nakayama F.S. Theoretical considerations of the calcium sulphate–bicarbonate–carbonate interrelation in soil solution // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1969. Vol. 33. P. 668–672.

Nielsen D.R., Biggar J.W. Miscible displacement in soils: I. Experimental information // Ibid. 1961. Vol. 25. P. 1–5.

Norrish K. The swelling of montmorillonite // Discuss. Faraday Soc. 1954. Vol. 18. P. 120–134.

Oster J.D., Frenkel H. The chemistry of the reclamation of sodic with gypsum and lime // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1980. Vol. 44. P. 41–45.

Pachepsky Ya.A., Mironenko E.V., Morgun E.G., Ponizovsky A.A., Pachepskaya L.B. Mathematical model of soil salinization and alkalization processes: Modelling of soil salinization and alkalization // Agrokhém. és talaj. Suppl. 1979. Vol. 28. P. 121–162.

Paul J.L. Influence of soil moisture on chloride uptake by wheat seedlings at low rates of transpiration // *Agrochimica*. 1965. Vol. 9. P. 368–379.

Philip J.R. Diffusion, dead-end pores and linearized absorption in aggregated media // *Austral. J. Soil. Sci.* 1968. Vol. 6. P. 21–81.

Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. 1. Theoretical basis and general equation // *J. Phys. Chem.* 1973. Vol. 77. P. 268–277.

Pitzer K.S. Theory: ion interaction approach // Activity coefficients in aqueous solutions. P.: CRC press, 1979. Vol. 2. P. 157–208.

Ponizovsky A.A., Mironenko E.V., Pachepsky Ya.A. On calculation of ion activity in soil solution of humic horizon // *Geoderma*. 1985. N 36. P. 37–44.

Ponizovsky A.A., Pachepsky Ya.A. Regularities and models of gypsum leaching out of soils // *Proc. Intern. Symp. Solonchaks Soils, Osijek (Yugoslavia)*, June 1988. Osijek, 1988. P. 262–266.

Poonia S.R., Talibudeen O. Sodium-calcium equilibria in salt affected and normal soils // *J. Soil Sci.* 1977. Vol. 28. P. 276–288.

Porter L.K., Kemper W.D., Jackson R.D., Stewart B.A. Chloride diffusion in soils as influenced by moisture content // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1960. Vol. 24. P. 460–463.

Pratt P.F., Whitig L.D., Grover B.L. Effect of pH on the sodium-calcium exchange equilibria in soils // *Ibid.* 1962. Vol. 26. P. 227–230.

Pupisky H., Shainberg I. Salt effects on the hydraulic conductivity of a sandy soil // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1979. Vol. 48. P. 429–433.

Rao P.S.C., Green R.E., Ahuja L.R., Davidson J.M. Evaluation of a capillary bundle model for describing solute dispersion in aggregated soils // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1976. Vol. 40. P. 815–820.

Reardon E.J., Jacobson R.L., Langmuir D. Dissociation constants of CaHCO_3^+ MgHCO_3^+ ion pairs from 10° to 50°C // *Trans. AGU*. 1973. Vol. 54. P. 260–265.

Reardon E.J., Langmuir D. Thermodynamic properties of ion pairs MgCO_3^0 and CaCO_3^0 from 10° to 50° C // *Amer. J. Sci.* 1974. Vol. 277. P. 599–612.

Redly M., Pachepsky Ya.A., Mironenko E.V. Description of ion transport in soil columns: Modelling of soil salinization and alkalization // *Agrókém. és*

talaj. Suppl. 1979. Vol. 28. P. 163–178.

Rhoades J.D., Ingvalson R.D. Macroscopic swelling and hydraulic conductivity properties of four vermiculite soils // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1969. Vol. 33. P. 364–369.

Richburg J.S., Adams F. Solubility and hydrolysis of aluminium in soil solutions and saturated-paste extracts // *Ibid.* 1970. Vol. 34. P. 728–734.

Robbins C.W., Wagenet R.J., Jurinak J.J. A combined salt transport chemical equilibrium model for calcareous and gypsiferous soils // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1980. Vol. 44. P. 1191–1194.

Rose D.A. Hydrodynamic dispersion in porous materials // *Soil Sci.* 1977. Vol. 123. P. 277–283.

Rowell D.L., Martin M.W., Nye P.H. The measurement and mechanism of ion diffusion in soils. III. The effect of moisture content and soil solution // *J. Soil Sci.* 1967. Vol. 18. P. 204–223.

Rowell D.I., Payne D., Ahmad N. The effect of concentration and movement of solutions on the swelling dispersion, and movement of clay in saline and alkali soils // *Ibid.* 1969. Vol. 20. P. 176–188.

Russo D. Simulation of leaching of the gypsiferous sodic desert soil // *Water. Resour. Res.* 1986. Vol. 22. P. 1341–1349.

Russo D., Bresler E. Analysis of the saturated-unsaturated hydraulic conductivity in a mixed Na–Ca soil system // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1977. Vol. 41. P. 706–710.

Russo D., Bresler E. Soil-water relationships as affected by soil solution composition and concentration // *Agrochemicals in soils*. L.: Pergamon press, 1980. P. 287–296.

Schachtschabel P. Untersuchungen über der Sorption der Tonmineralen und organischen Bodenkolloide und die Bestimmung des Anteils dieser Kolloide an der Sorption im Boden // *Kolloid-Beih.* 1940. Bd. 51. S. 199–276.

Schnitzer M., Hanson E.H. Organometallic interactions in soils. 8. An evaluation of methods for determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes // *Soil Sci.* 1970. Vol. 109. P. 33–340.

Schofield R.K. Calculation of surface areas from measurements of negative adsorption // *Nature*. 1947. Vol. 160. P. 408–410.

Scopp J., Warrick A.W. A two-phase model for the miscible displacement of reactive solutes in soils // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1974. Vol. 38. P. 545-550.

Seyfried M.S., Rao P.S.C. Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil: preferential flow effects // Ibid. 1987. Vol. 51. P. 1434-1444.

Shainberg I., Kaizerman A. Kinetics of the formation and breakdown of Camontmorillonite tactoids // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1969. Vol. 33. P. 547-551.

Sheta T.H., Gorban G.R., Dufey J.E., Laudelout H. Sodium-calcium exchange in Nile Delta soils: single values for Vanse-low and Gaines-Thomas selectivity coefficients // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1981. Vol. 45. P. 749-753.

Shulthess C.P., Sparks D.L. Two-site model for aluminium oxide with mass balanced competitive pH + salt/salt dependent reactions // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1987. Vol. 51. P. 1136-1144.

Sillen G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. L.: Chem. Soc., 1971. 25 p.

Singer A. Dissolution of two Australian palygorskites in dilute acids // Clays and Clay Miner. 1977. Vol. 25. P. 125-130.

Soil chemistry. B. Physico-Chemical models // Ed. G.H. Bolt. Amsterdam; Oxford; N.Y.: Elsevier Sci. Pub. Company, 1982. 527 p.

Sparks D.L. Ion activities: and historical and theoretical overview // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1984. Vol. 48. P. 514-518.

Sparks D.L., Jardine P.M. Thermodynamic of potassium exchange in soil using a kinetic approach // Ibid. 1981. Vol. 45. P. 1094-1099.

Sposito G. The Gapon and Vanselow selectivity coefficients // Ibid. 1977. Vol. 41. P. 1205-1206.

Sposito G. The thermodynamics of soil solutions. Oxford: Clarendon press, 1981. 185 p.

Sposito G. The surface chemistry of soils. N.Y.: Oxford Univ. press, 1984. 234 p.

Sposito G., Mattigod S.V. On the chemical foundation of sodium adsorption ratio // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1977. Vol. 41. P. 323-329.

Stevenson F.J. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified poten-

tiometric titration method // Soil. Sci. 1966. Vol. 123. P. 10-17

Stumm W., Kummert R., Sigg L. A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces // Croat. chem. acta. 1980. Vol. 53. P. 291-303.

Stumm W., Morgan J.J. Aquatic chemistry. N.Y.: Wiley, 1970. 583 P.

Suarez D.L., Rhoades J.D. The apparent solubility of calcium carbonate in soils // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1982. Vol. 46. P. 716-722.

Sung-Ho Lai, Jurinak J.J. The transport of cation in soil columns at different pore velocities // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1972. Vol. 36. P. 730-735.

Tanji K.K. Solubility of gypsum in aqueous electrolytes as affected by ion association at ionic strength up to 0.15 M and 25°C // Environ. Sci. and Technol. 1969. Vol. 3. P. 656-661.

Tanji K.K., Doneen L.D., Ferry G.V., Ayers R.S. Computer simulation analysis on reclamation of salt affected soils in San Joaquin valley, California // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1972. Vol. 36. P. 127-133.

Terkeltroub R.W., Babcock K.L. A simple method for predicting of salt movement through soil // Soil Sci. 1971. Vol. 111 P. 182-187.

Thomas G.W., Swoboda A.R. Anion exclusion effects on chloride movement in soils // Ibid. 1970. Vol. 110. P. 163-166.

Thompson A.B. Analeime: free energy from hydrothermal data // Amer. Miner. 1973. Vol. 58. P. 277-286.

Vaidyanathan L.V., Talibudeen O. Rate controlling processes in the release of soil phosphates // J. Soil Sci. 1986. Vol. 19. P. 343-353.

Valles V. PORSAL modele de prévision de la localisation des sels et minéraux dans les micro-sites de la porosité // Sci. sol. 1988. Vol. 26/1. P. 13-28.

Van Breemen N. Calculation of ionic activities in natural waters // Geochim. et cosmochim. acta. 1973. Vol. 37. P. 101-107.

Van de Pol R.M., Wierenga P.J., Nielsen D.R. Solute movement in a field soil // Soil Sci Soc. Amer. J. 1977. Vol. 41. P. 10-13.

Van Genuchten M., Th., Wierenga P.J. Mass transfer studies in sorbing porous media. II. Experimental evaluation with tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$) // Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 1977. Vol. 41. P. 272-218.

Vanselow A.P. Equilibria of the base-exchange reactions on bentonite permutites, soil colloids and zeolites // *Soil Sci.* 1932. Vol. 33. P. 95–113.

White R.E. The influence of macropores on the transport of dissolved and suspended matter through soil // *Adv. Soil. Sci.* 1985. Vol. 3. P. 95–120.

Wilks S.S. To the comparison of accuracy of different models // *Ann. Math. Statist.* 1946. Vol. 17, N 1. P. 257–262.

Williams E.J., Klotz N.H. Interpolation in a series of correlated observations // *Austral. J. Appl. Sci.* 1953. Vol. 4. P. 1–17.

Wollery T.J. Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: the EQ3/6 software package.

Laurence Livermore Laboratory Doc. UCRL-52658. Livermore (Cal.), 1979. 41 p.

Wood J.R. Thermodynamics of brine-salt equilibria. 1. Systems NaCl–KCl–MgCl₂–H₂O and NaCl–MgSO₄–H₂O at 25°C // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1975. Vol. 39. P. 1147–1163.

Yaron B., Thomas G.W. Soil hydraulic conductivity as affected by sodic water // *Water Resour. Res.* 1968. Vol. 4. P. 545–552.

Young S.D., Bache B.W. Aluminium–organic complexation: Formation constants and a speciation model for the soil solution // *J. Soil Sci.* 1985. Vol. 36. P. 261–270.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Общие вопросы математического моделирования в физической химии почв	5
1.1. Место моделирования в исследованиях по физической химии почв	5
1.2. Модели и уровни исследований.	7
1.3. Особенности применения математического моделирования	10
1.4. Применение ЭВМ и эксперименты с моделями	15
Глава 2. Равновесные модели химической термодинамики	21
2.1. Активности ионов и солей в почвенных растворах	24
2.2. Осмотическое давление и активность воды в почвенных растворах	46
2.3. Растворимость малорастворимых солей и минералов в почвах	50
2.4. Модели ионообменных равновесий	64
2.5. Экспериментальные данные о катионообменных равновесиях в почвах.	74
2.6. Комплексные модели равновесного распределения ионов между фазами почв	88
Глава 3. Поверхностные явления и статические распределения заряда.	99
3.1. Модель двойного диффузного электрического слоя.	99
3.2. Отрицательная адсорбция анионов.	105
3.3. Влияние состава почвенных растворов на структуру порового пространства	110
3.4. Изменение заряда поверхности и буферная способность	114
Глава 4. Массоперенос в почвенных растворах	121
4.1. Эволюция представлений о переносе растворенных веществ в почвах	121
4.2. Модели конвективно-дисперсионного переноса.	125
4.3. Комплексные модели массопереноса с массообменом фаз.	146
Заключение.	170
Литература	172

Научное издание

Пачепский Яков Аронович

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ
МОДЕЛИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ
В ПОЧВАХ**

*Утверждено к печати
Институтом почвоведения
и фотосинтеза АН СССР*

Художник *В.Ю. Яковлев*

Художественный редактор *Н.Н. Михайлова*

Технический редактор *Г.П. Каренина*

Корректор *Р.Г. Ухина*

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 46739

Подписано к печати 28.03.90. Т — 03868
Формат 60×90^{1/16}, Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная
Усл.печ.л. 12,0. Усл.кр.-отт. 12,3. Уч.-изд.л. 14,0
Тираж 600 экз. Тип. зак 129
Цена 2 р. 80 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука"

117864 ГСП-7, Москва В-485

Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени

1-я типография издательства "Наука"

1990, Ленинград В-34, 9-я линия, 12