

Соколова Т.А., Трофимов С.Я.

**Сорбционные свойства почв.
Адсорбция. Катионный обмен**

Москва 2009

ББК

Рецензенты:

доктор биологических наук профессор С.Н.Чуков

доктор биологических наук профессор Д.Л.Пинский

Рекомендовано Учебно-методической комиссией факультета почвоведения МГУ им. М.В.Ломоносова в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специальности 020701 и направлению 020700 – «Почвоведение»

Соколова Т.А., Трофимов С.Я.

Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв. – Тула: Гриф и К, 2009. – 172с.

В учебном пособии рассматривается природа сорбционных центров на поверхности органических и минеральных компонентов твердой фазы почв, строение поверхности раздела твердая фаза почвы ↔ почвенный раствор, механизмы поглощения почвами различных соединений, в том числе соединений элементов питания и загрязняющих веществ; дан вывод математических уравнений, используемых при описании процессов адсорбции и катионного обмена.

Указана необходимая литература.

ББК

Соколова Т.А., Трофимов С.Я.,
2009

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Краткий очерк развития представлений о сорбционных свойствах почв. Основные понятия и термины	7
1.1. Краткий очерк развития представлений о сорбционных свойствах почв.....	7
1.2. Понятия и термины, используемые при исследованиях сорбционных свойств почв.....	14
1.3. Емкость катионного обмена в почвах зонального ряда.....	16
Глава 2. Некоторые общие понятия. Функциональные группы на поверхности минеральных и органических компонентов почв	21
2.1. Некоторые общие понятия.....	22
2.2. Функциональные группы на поверхности минеральных частиц.....	24
2.3. Функциональные группы на поверхности органических частиц.....	32
Глава 3. Современные представления о строении поверхности раздела между твердой фазой почвы и почвенным раствором	39
3.1. Типы поверхностных комплексов.....	40
3.2. Строение поверхности раздела между твердыми частицами почвы и почвенным раствором. Заряд поверхности твердых частиц.....	43
3.3. Точка нулевого заряда и другие электрохимические характеристики почв.....	51
3.4. Строение поверхности раздела между твердыми частицами почвы и почвенным раствором в понятиях и терминах коллоидной химии.....	56
Глава 4. Адсорбция и сорбция	64
4.1. Общие положения.....	64
4.2. Типы и уравнения изотерм адсорбции.....	68

4.3. Сорбция с участием специфических и неспецифических органических соединений.....	79
4.4. Адсорбция катионов.....	100
4.5. Адсорбция анионов.....	111
Глава 5. Катионный обмен.....	122
5.1. Общие положения.....	122
5.2. Изотермы обмена.....	127
5.3. Уравнения для расчета коэффициентов селективности при бинарном обмене.....	136
5.4. Изменение коэффициента селективности в зависимости от доли катиона в ППК. Расчет термодинамической константы обмена.....	142
Приложения.....	152
Список основной литературы.....	165

Введение

Учение о сорбционных свойствах почв к настоящему времени сформировалось как один из основных и динамично развивающихся разделов химии почв.

Развивая концепцию экологических функций почв и почвенного покрова, академик Г.В.Добровольский (Добровольский, 2005, Добровольский, Никитин, 1990) отмечает, что сорбционная способность играет важную роль в проявлении почвами общепланетарных и биосферных функций и выделяет самостоятельные «сорбционные функции» почвы.

Б.Г.Розанов (1988) вводит понятие о почве как о «...планетарной геомембране, способной избирательно отражать, поглощать, либо пропускать и трансформировать энергетические и вещественные потоки между внутренними и внешними оболочками Земли ...».

Обладая большой удельной поверхностью, измеряемой десятками квадратных метров на грамм, что соответствует триллионам квадратных километров в масштабе нашей Планеты, почва способна задерживать как твердые частицы, так и коллоидные, и истинно растворенные соединения. Именно поэтому в почвах с промывным водным режимом не происходит быстрого выноса элементов питания из почвенного профиля, и они в том или ином количестве остаются в почве, обеспечивая нормальное функционирование экосистемы. Без преувеличения можно сказать, что поведение в почвах всех элементов питания и их доступность для растений в очень большой степени зависят от сорбционных свойств почвы.

Исследование сорбционных функций почв приобрело особенно большое значение в XX-ом столетии, когда человечество столкнулось с проблемой техногенного загрязнения экосистем, и когда была осознана роль ключевая роль почвы как регулятора потоков большинства загрязняющих веществ в биосфере.

Многочисленными исследованиями было установлено, что сорбционные свойства почвы определяют поведение и в почве, и в ландшафте практически всех химических элементов, включая тяжелые металлы, Al, Mn, радионуклиды и другие соединения, которые в повышенных концентрациях в растворе оказывают токсичное влияние на биоту. От сорбционных свойств почв зависит количество поллютантов, которое может попасть в грунтовые и поверхностные воды и в пищевые цепи. Именно поэтому изучению сорбционных почвенных характеристик уделяется в настоящее время столь большое внимание.

Данное учебное пособие представляет собой расширенный фрагмент курса химии почв, который читается на факультете почвоведения МГУ и в других университетах страны. В учебном пособии авторы на основании анализа отечественной и зарубежной литературы постарались изложить современные представления о сорбционных свойствах почв, причем наибольшее внимание было уделено процессам адсорбции и катионного обмена.

Глава 1. Краткий очерк развития представлений о сорбционных свойствах почв. Основные понятия и термины

1.1. Краткий очерк развития представлений о сорбционных свойствах почв

Способность почв поглощать и удерживать различные соединения была известна людям с давних времен. Еще в трудах Аристотеля (IV век д.н.э.) упоминаются сведения об опреснении морской воды в результате пропускания ее через почву. Об этом явлении в поэтической форме пишет древнеримский философ Тит Лукреций Кар (I век д.н.э.):

«Влага морская становится сладкой и пресной по вкусу
Там, где сквозь толщу земли проникает она в водоемы,
Там под землей свои горькие части вода оставляет».

В конце XV века английский естествоиспытатель Бэкон провел специальные лабораторные опыты по опреснению морской воды путем пропускания ее через почву – вероятно, это было первое экспериментальное исследование поглотительной способности почв (Крупеников, 1981).

Систематическое изучение ионообменной способности почв началось в середине XIX века с опытов британского фермера Томпсона и британского химика Уэя, которые пришли к следующим выводам. (1) При поглощении почвой из раствора K^+ , Na^+ , NH_4^+ в раствор выделяются эквивалентные количества Ca ; (2) почвы неспособны поглощать Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ; (3) поглощение катионов происходит практически мгновенно; (4) почвы способны поглощать гидроксиды и карбонаты без выделения в раствор катионов или анионов; (5) количество поглощенных ионов возрастает при увеличении концентрации солей в растворе; (6) в процессах ионного обмена в почвах важную роль играет глинистая фракция; (7) на поглощение солей существенное влияние оказывают температура и присутствие кислот; (8) фосфаты поглощаются почвами необратимо.

Таким образом, в работах Томпсона и Уэя были сформулированы основные закономерности катионного обмена – эквивалентность обмена и высокая скорость протекающих реакций, что впоследствии было подтверждено многочисленными исследованиями.

Американский исследователь Джонсон в 1859 ввел в употребление термин «обменные основания» (цит. по Пинский, 1997). Этим термином широко пользуются и сейчас, понимая под ним обменные Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ .

В России одним из первых исследователей поглотительной способности почв был А.Н.Сабанин – заведующий кафедрой агрономии Московского Государственного Университета. В его работах начала XX века было предложено выделять химическое, физическое и физико-химическое поглощение почвами различных соединений (цит. по Орлов, 1992).

Целая эпоха в развитии представлений о поглотительной способности почв связана с именем нашего выдающегося соотечественника – академика К.К.Гедройца, который в 1922 году опубликовал книгу «Учение о поглотительной способности почв». К.К.Гедройц выделил 5 видов поглотительной способности почв (Гедройц, 1955).

Механическая поглотительная способность – это свойство почвы задерживать взмученные в фильтрующейся через почву воде частицы, если они превышают определенный размер.

Физическая поглотительная способность обусловлена значительной поверхностной энергией тонкодисперсных частиц, в результате чего на поверхности раздела твердая фаза почвы ↔ раствор изменяется концентрация находящихся в растворе молекул различных веществ вследствие развития сил отталкивания или притяжения между этими молекулами и поверхностью.

Физико-химическую или обменную поглотительную способность почв определяют, как способность почв обменивать некоторую часть находящихся на поверхности частиц катионов на эквивалентное количество катионов, находящихся в растворе. Между катионами твердой фазы почвы и катионами раствора устанавливается равновесие.

Химическая поглотительная способность почв заключается в том, что из катионов и анионов почвенного раствора образуются труднорастворимые соли, они осаждаются из раствора и переходят в твердую фазу почвы.

Биологическая поглотительная способность почв связана с поглощением различных веществ из раствора растениями и микроорганизмами.

Наиболее детально К.К.Гедройцем была изучена физико-химическая или обменная поглотительная способность почв. Он сформулировал понятие о *почвенном поглощающем комплексе* как о совокупности нерастворимых в воде минеральных и органических соединений, находящихся в высокодисперсном состоянии и являющихся носителем поглотительной способности.

К.К.Гедройцем введено представление о важнейшей почвенной характеристике – *емкости поглощения*, как сумме всех поглощенных (или обменных) катионов, которые могут быть вытеснены из данной почвы, причем эта величина рассматривается как постоянная для данной почвы.

К.К.Гедройц был одним из первых исследователей, обративших внимание на разную энергию связи обменных катионов с почвенным поглощающим комплексом. Он установил, что энергия поглощения для катионов возрастает с увеличением их валентности, а при равной валентности – с возрастанием атомной массы.

В монографии К.К.Гедройца приведены величины емкости поглощения и состав обменных катионов в ряде почв, наиболее широко распространенных на территории нашей страны – подзолистых, черноземных, солонцах и некоторых других. Особое внимание уделено развитию в солонцах неблагоприятных водно-физических свойств под влиянием обменного натрия.

Основные положения, разработанные К.К.Гедройцем в области изучения поглотительной способности почв, полностью сохранили свое научное и практическое значение в настоящее время.

К 30-40 годам прошлого века относятся работы известного шведского ученого С.Э.Маттсона, который впервые сформулировал представления о наличии среди почвенных коллоидов частиц с постоянным положительным,

постоянным отрицательным зарядом и с переменным зарядом, который может изменяться в зависимости от рН окружающего раствора. Частицы с переменным зарядом С.Э.Маттсон назвал амфолитоидами.

Примерно в те же годы в СССР известными исследователями в области изучения катионного обмена Б.П.Никольским и Е.Н.Гапоном были предложены оригинальные уравнения для расчета коэффициента селективности в реакциях бинарного обмена. Уравнение коэффициента селективности обмена Гапона для пары $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Na}$ до сих пор широко используется в разных странах мира в целях оценки и прогноза развития в почвах солонцеватости в зависимости от соотношения активностей этих катионов в растворе или в поливной воде. Еще одно широко применяемое до настоящего времени уравнение для расчета коэффициента селективности было предложено американским исследователем Вэнслоу в 1932 году.

В 40-50 годах прошлого столетия глубокие экспериментальные работы по изучению реакций катионного обмена были выполнены нашим соотечественником И.Н.Антиповым-Каратаевым. Им была экспериментально показана гетерогенность обменных позиций на образцах почв и монтмориллоновых глин, которая по-разному проявлялась в отношении разных катионов.

В 1947г. вышла в свет монография В.А.Чернова «О природе почвенной кислотности», которая на многие десятилетия определила развитие этой области знаний в большинстве стран мира. В.А.Чернов экспериментально доказал, что в минеральных почвенных горизонтах основным источником обменной кислотности является обменный алюминий, и что в почвенном поглощающем комплексе алюминий может быть представлен не только катионом Al^{3+} , но и гидроксокомплексами разной основности и с разной величиной заряда.

К концу 50-ых годов прошлого века относятся работы профессора Московского Государственного Университета Н.П.Ремезова, в которых он рассмотрел закономерные изменения состава обменных катионов и величин емкости катионного обмена в профилях почв зонального ряда. Для почв зо-

нального ряда им были также получены кривые непрерывного потенциометрического титрования почвенных суспензий. Эти кривые проанализированы с точки зрения присутствия в них коллоидных частиц с положительным и отрицательным зарядами (Ремезов, 1989).

В 1957г. американскими исследователями Гейнсом и Томасом было предложено уравнение для расчета коэффициента селективности, которое широко используется и в настоящее время.

Во второй половине прошлого столетия и в начале XXI-ого века учение о сорбционных свойствах почв и их поглотительной способности во многих странах мира стало ведущим разделом химии почв. Это было связано с резко усилившимся техногенным влиянием на почву, которое в ряде регионов земного шара привело к загрязнению почв тяжелыми металлами, мышьяком, радионуклидами, различными компонентами кислотной и основной природы, нефтепродуктами. Еще одним стимулом к развитию этой области знаний стал переход в экономически развитых странах к интенсивным системам ведения сельского хозяйства, позволяющим получать очень высокие урожаи сельскохозяйственных культур, но одновременно требующим внесения высоких доз удобрений, мелиорантов, стимуляторов роста и пестицидов. В результате во многих регионах возникла проблема загрязнения почв мышьяком, хлор-органическими и другими химическими соединениями.

Для прогноза, миграции, трансформации и аккумуляции в почвах и ландшафтах различных соединений, которые, начиная с определенного уровня концентрации, способны оказывать негативное влияние на биоту, необходимо было получение возможно более полной информации о сорбционных свойствах почв.

В связи с этим началось углубленное изучение природы сорбционных центров, приуроченных к наиболее химически активным функциональным группам на органическом веществе почвы и на глинистых минералах. Из фундаментальных исследований по структуре и сорбционным свойствам органического вещества почв, проведенных в нашей стране, широкую извест-

ность и международное признание получили работы И.В.Тюрина (1937), М.М.Кононовой (1963), Л.Н.Александровой (1980) и Д.С.Орлова (1974, 1990 и др.). Исследования сорбционных свойств глинистых минералов в почвах связаны с именами Н.И.Горбунова (1963, 1974, 1978), Э.А.Корнблюма (1972, 1978 и др.), Б.П.Градусова (1976 и др.), Н.П.Чижиковой (1991 и др.).

За рубежом авторами экспериментальных исследований и обобщений существующих знаний о сорбционных свойствах органических веществ были Шнитцер (Schnitzer, 1978), Стефенсон (Stevenson, 1994) и другие исследователи. Наиболее известные работы второй половины прошлого века по сорбционным свойствам глинистых минералов в почвах принадлежат американскому исследователю Джексону (Jackson, 1965, 1968 и др.). Обобщение существующей информации по этой проблеме можно найти в вышедшей в 2002 году в США монографии «Soil Mineralogy with Environmental Application» под редакцией Диксона и Шульце (Dixon, Schultze, 2002).

В последние десятилетия особенное внимание уделялось исследованию реакций и проходящих на границе раздела твердой, жидкой и газообразной фаз почв.

Фундаментальные теоретические разработки в этой области знаний были выполнены американскими исследователями – профессором университета Беркли в штате Калифорния Гаррисоном Спозито, профессором университета в штате Делавер Доналдом Спарксом, и профессором Цюрихского университета Вернером Штаммом.

В работах Гаррисона Спозито (Sposito, 1984, 1989, 1996 и др.) в наиболее полной форме изложены представления о различных типах функциональных групп на поверхности органических и минеральных компонентов почв и широко использованы достижения коллоидной химии, в частности – теория двойного слоя для описания и количественной характеристики процессов, проходящих на поверхности раздела твердая фаза почвы ↔ почвенный раствор. С позиций химии координационных соединений уточнен ряд понятий, связанных с электрохимическими свойствами почв, такими, как

точка нулевого заряда, точка нулевого чистого протонного заряда, точка нулевого солевого эффекта и др.

Доналд Спаркс (Sparks, 1989, 1999 и др.) известен как автор обобщающей монографии по кинетике почвенно-химических процессов, причем объектом его экспериментальных исследований были процессы поглощения и десорбции различных соединений на почвенных образцах. В его работах последних десятилетий можно найти удачные примеры применения в химии почв наиболее современных методов исследования – синхротронной техники в различных вариантах – микрофлюоресценции, микродифракции, анализа рентгеновских спектров вблизи края полосы поглощения, расширенного анализа тонкой структуры спектров поглощения. Использование этих методов дает возможность получить наиболее полную информацию о строении различных комплексных соединений, образующихся на поверхности твердых частиц почв.

Работы Вернера Штамма (Stumm, Morgan, 1981, Stumm, 1992 и др.) базируются на теории химии координационных соединений. Процессы адсорбции и катионного обмена в его работах рассматриваются как реакции образования комплексов на поверхности твердых частиц. Штаммом создана стройная теория, касающаяся механизма и кинетики растворения минералов в процессе выветривания и почвообразования под влиянием двух основных факторов – протона и ряда органических лигандов. На примере процессов растворения оксидов металлов экспериментально доказано, что скорость растворения зависит от концентрации на поверхности минерала протонированных комплексов и/или комплексов с органическими лигандами.

Еще одним направлением в исследовании сорбционных свойств почв и процессов, происходящих на поверхности раздела твердая фаза почвы ↔ почвенный раствор, которое быстро и динамично развивается в последние десятилетия, является математическое моделирование этих процессов. Хорошо известны различные версии таких почвенно-геохимических моделей, как GEOCHEM, MINTEQ и ряда других, которые дают возможность количе-

ственно описать участие отдельных компонентов почвенного раствора в процессах осаждения-растворения, адсорбции-десорбции и обмена при взаимодействии с твердой фазой почвы. Многочисленные примеры такого рода моделей можно найти в работах Спозито, Спаркса, Штамма и других авторов.

В нашей стране первые математических модели, описывающих систему твердая фаза почвы ↔ раствор, адаптированные преимущественно для засоленных почв, были созданы Е.В.Мироненко (Мироненко и др., 1981) и Я.А.Пачепским (1990). В настоящее время это направление успешно развивается на кафедре физики и мелиорации почв факультета почвоведения МГУ под руководством профессора Е.В.Шеина.

1.2. Понятия и термины, используемые при исследованиях сорбционных свойств почв.

Из предыдущего раздела следует, что уже к 30-ым годам прошлого столетия в разделе науки о сорбционных свойствах почв сформировался определенный понятийно-терминологический аппарат, которым мы пользуемся и в настоящее время, хотя некоторые понятия были дополнены и уточнены в ходе последующих исследований (см. главы 3 и 4).

Были также разработаны методы определения главных сорбционных почвенных характеристик. Несмотря на то, что принципы, лежащие в основе этих методов, в целом единообразны, конкретные методики, используемые представителями разных школ в разных странах мира, могут существенно различаться.

Под *почвенным поглощающим комплексом* (ППК) понимают всю совокупность органических, минеральных и органо-минеральных почвенных компонентов, которые представлены тонкодисперсными частицами и являются носителями поглотительной способности. В соответствии с определением в ППК входят также обменные катионы, находящиеся на сорбционных центрах носителей. Главными составными частями ППК являются органическое вещество, глинистые минералы и органо-минеральные соединения,

представленные илистой фракцией, т.е. частицами < 1 мкм по принятой в нашей стране шкале Н.А.Качинского и < 2 мкм по шкале Аттерберга, принятой в большинстве зарубежных стран (Шеин, 2005).

Обменные (поглощенные) катионы – это катионы, которые могут быть вытеснены из ППК в эквивалентном количестве катионом нейтральной соли. *Обменными основаниями* называют обменные Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . К обменным катионам, кроме обменных оснований, относят, прежде всего, также обменные H^+ , Al^{3+} , аквагидрокомплексы Al разной основности и Mn^{2+} .

Важнейшей характеристикой ППК является *емкость катионного обмена* (ЕКО) или *емкость поглощения*. В предыдущем разделе отмечалось, что К.К.Гедройц рассматривал эту характеристику как общую сумму обменных катионов, которые можно вытеснить из данной почвы, и считал, что каждый почвенный образец характеризуется постоянной величиной ЕКО. В последующие годы было показано, что ЕКО в общем случае не является постоянной величиной, она зависит от рН, ионной силы раствора и вытесняющего катиона. Поэтому это понятие было уточнено, и под ЕКО в настоящее время мы понимаем общее количество катионов, которое может быть вытеснено в раствор из единицы массы почвы катионом соли определенного состава в стандартных условиях. ЕКО выражают в миллимолях эквивалентов, т.е. в миллимолях заряда на единицу массы почвы (Воробьева, 1998).

Различают несколько видов ЕКО.

ЕКО стандартную определяют при заданном стандартном значении рН вытесняющего раствора, равном 6,5 (Воробьева, 1998). В качестве катиона-вытеснителя при определении стандартной и других видов ЕКО используют Ba^{2+} , обрабатывая почву раствором BaCl_2 , забуференным до рН 6,5. Такой прием определения ЕКО позволяет сравнивать результаты, полученные для разных почв, горизонтов, вариантов опыта и т.д., но далеко не всегда дает истинные величины ЕКО, свойственные данной почве в реальных природных условиях.

ЕКО реальную (эффективную) определяют при обработке почвы небуферными растворами солей или, с некоторым приближением, по сумме вытесненных из ППК обменных катионов или по сумме обменных оснований и обменной кислотности. Наиболее точные результаты можно получить, вытесняя обменные катионы барием из раствора $BaCl_2$, предварительно забуференного до значения рН, свойственного данной почве.

ЕКО дифференциальную определяют следующим образом. Раствор соли, содержащей вытесняющий катион, забуферивают до рН 6,5 и до рН 8,2 и определяют ЕКО при обоих значениях рН вытесняющего раствора. После этого вычитают из величины ЕКО, определенной при рН 8,2, значение ЕКО, определенное при рН 6,5, и полученную разность делят на разницу в величинах рН, т.е. на 1,7. В зависимости от целей исследования, можно подобрать и другие значения рН раствора соли, содержащего вытесняющий катион, но в любом случае значения ЕКО, определенные в условиях более щелочной среды, будут выше, чем определенные при более низких значениях рН. Эта разница объясняется тем, что в условиях более кислой реакции большая часть функциональных групп на органическом веществе и на глинистых минералах находится в протонированном состоянии и не участвует в реакциях катионного обмена.

В зарубежных странах часто определяют как самостоятельный показатель *полную ЕКО* при рН 8,2. Эта величина рН свойственна равновесной жидкой фазе водной суспензии почвы, полностью насыщенной кальцием и содержащей $CaCO_3$ в твердой фазе.

1.3. Емкость катионного обмена в почвах зонального ряда

Многочисленными экспериментальными исследованиями показано, что ЕКО почв зависит от содержания в них органического вещества и от содержания и минералогического состава илистой фракции. Хорошо известно, что из почвенных компонентов самыми высокими значениями ЕКО обладают

гумусовые вещества, но на их сорбционные свойства большое влияние оказывают условия среды: эта величина возрастает от 40-120 ммоль экв/100 г при рН 2,5 до 150-370 ммоль экв/100 г при рН 8 (Орлов, 1992). В целом ЕКО органических веществ в несколько раз выше, чем минеральных компонентов, поэтому в почвах, богатых гумусом, именно органическое вещество определяет величину ЕКО. Только в кислых почвах, насыщенных Al, эта закономерность может нарушаться, т.к. Al дает с органическим веществом прочные комплексы, из которых он далеко не полностью вытесняется ионом Ba^{2+} при обработке образца раствором $BaCl_2$.

В целом ЕКО глинистых минералов ниже, чем ЕКО органических веществ и варьирует в довольно широких пределах: наиболее высокие значения свойственным минералам группы вермикулита и монтмориллонита – соответственно 120-180 и 80-120 ммоль экв/100г, самые низкие значения присущи каолиниту – единицы ммоль экв/100 г минерала. Иллиты и хлориты занимают промежуточное положение – их ЕКО не превышает первых десятков ммоль экв/100 г (Горбунов, 1978, Соколова и др., 2005).

Довольно высокой величиной ЕКО характеризуются тонкодисперсные гидроксиды Fe и Al, но эти соединения являются амфолитоидами, поэтому их ЕКО практически целиком зависит от рН, а в условиях кислой среды поверхность частиц гидроксидов Fe и Al приобретает положительный заряд и, соответственно, способность к поглощению анионов.

Гумусовые вещества и аморфные соединения Fe и Al могут формировать пленки на поверхности глинистых минералов и агрегатов, частично блокируя сорбционные центры и снижая ЕКО, поэтому емкость катионного обмена каждого почвенного образца в общем случае нельзя рассматривать как сумму величин ЕКО отдельных почвенных компонентов. При прочих равных условиях ЕКО возрастает с увеличением рН, содержания гумуса и с увеличением количества илистой фракции и монтмориллонитовых и вермикулитовых минералов в ее составе.

Таблица 1.1. Емкость катионного обмена в различных почвах (составлено по следующим литературным источникам: «Почвы европейского ...», 1989, «Почвы сосновых лесов...», 1978, «Черноземы...», 1978, Попова, 1990, Зверева и Игнатенко, 1983, Ремезов, 1989, Минкин и др., 1986)

Почва, регион	Горизонт, глубина, см	ЕКО, смоль экв/кг
Тундровая глеевая суглинистая, остров Вайгач	АО (6-12)	46,1
	ABg (12-17)	13,0
	Ghx1 (18-28)	11,2
	Ghx2 (29-39)	10,4
	BCgh (45-55)	12,09
Слабодерново-подзолистая суглинистая, республика Коми	O (0-4)	35,6
	AE (4-6)	10,0
	E (6-14)	5,5
	EB (14-25)	6,5
	EB' (25-36)	14,6
	B1 (40-50)	23,7
	B2t (65-75)	26,6
	B3 (90-100)	27,0
Подзол иллювиально-железистый на песке, Карелия	BC (130-140)	27,8
	O1 (0-2)	64,71
	O2 (2-3)	66,31
	E (3-7)	7,06
	Bf1 (7-15)	6,03
	Bf2 (30-40)	5,60
Серая лесная суглинистая, Воронежская область	BC (90-100)	4,68
	O (0-2)	154,7
	AO (2-7)	50,9
	A1 (7-14)	39,7
	AE (16-24)	25,2
Чернозем типичный на лессовидном суглинке, Башкортостан	B1 (45-67)	34,8
	A p ca (0-20)	34,0
	A1 ca (32-42)	27,0
	AB1ca (54-64)	22,0
	B2 ca (68-78)	18,0
	B3 ca (95-105)	19,0
Слитая почва глинистая, Болгария	BC ca (150-160)	18,0
	A1 (0-22)	53,5
	A1' (22-50)	54,4
	AB (80-104)	52,3
Каштановая легкосуглинистая, Минусинск, Красноярский край	Cк (100-130)	49,5
	A1ca (0-10)	17,4
	Bca (20-30)	15,7
Солонец лугово-степной тяжелосуглинистый, Ростовская область	B2ca (40-50)	11,4
	AE ca (0-10)	19,5
	B1tca (11-28)	44,23
	B2ca (35-45)	38,41
	Cca (90-100)	24,51

Эти закономерности иллюстрирует табл. 1.1, в которой приведены значения эффективной ЕКО для некоторых почв, имеющих широкое распространение на территории России и других стран. Значения ЕКО рассчитывали как сумму обменных катионов.

Из табл. 1.1 видно, что в тундровых, подзолистых и серых лесных почвах максимальные значения эффективной ЕКО свойственны поверхностным органомогенным горизонтам – подстилкам. Следует иметь в виду, что термины «обменные катионы» и «емкость катионного обмена» в отношении подстилок используется несколько условно, т.к. в этих горизонтах значительная часть органического вещества представлена плохо разложившимся материалом. При воздействии на такой материал раствора соли, содержащей вытесняющий катион, происходит переход в раствор не только собственно обменных катионов, но и катионов из растительных тканей.

В минеральных горизонтах слабо дифференцированной по содержанию ила тундровой глеевой почвы эффективная ЕКО в целом мало изменяется по профилю, несколько снижаясь от горизонта АВg к горизонту Ghx2 параллельно снижению содержания гумуса. В минеральной толще суглинистой подзолистой почвы вслед за ростом содержания илистой фракции, представленной почти целиком глинистым материалом, происходит постепенное увеличение ЕКО от элювиального горизонта Е к горизонту В2t. Песчаный иллювиально-железистый подзол во всех минеральных горизонтах характеризуется более низкими значениями ЕКО по сравнению с суглинистыми подзолистыми почвами вследствие значительно более низкого содержания илистой фракции. В суглинистой серой лесной почве минимальные значения ЕКО свойственны горизонту АЕ, в котором меньше органического вещества, чем в вышележащем горизонте А1, и меньше глинистого материала, чем в нижележащем горизонте В1. В недифференцированных по содержанию ила черноземах и каштановых почвах значения эффективной ЕКО снижаются с глубиной параллельно уменьшению количества гумуса. В резко дифференцированном по илу профиле солонца максимальная величина ЕКО свойственна

горизонту В1tca с наибольшим количеством ила и уменьшается в несколько раз в вышележащем горизонте АЕса, обедненном илистой фракцией.

Самые высокие величины эффективной ЕКО во всех горизонтах профиля наблюдаются в слитой почве, что связано с тяжелыми гранулометрическим составом и с преобладанием минералов монтмориллонитовой группы составом илистой фракции.

Глава 2. Некоторые общие понятия. Функциональные группы на поверхности минеральных и органических компонентов твердой фазы почв

В почве непрерывно происходят процессы взаимодействия и обмена веществом и энергией между твердой, жидкой, газообразной и живой фазами. При этом на поверхности твердых частиц осуществляются реакции сорбции, десорбции и обмена различных классов соединений – ионных, неионных, полярных (гидрофильных) и неполярных (гидрофобных).

Эти реакции, как правило, локализованы: они приурочены к функциональным группам – отдельным участкам поверхности твердых частиц, обладающих определенным составом и наибольшей химической активностью.

Главными носителями функциональных групп в почве являются: (1) глинистые минералы в строгом смысле слова – т.е. тонкодисперсные слоистые силикаты, (2) минералы оксидов и гидроксидов Fe, Al и Mn, (3) специфические и неспецифические органические вещества и (4) органо-минеральные соединения. Все эти компоненты представлены в почвах преимущественно наиболее тонкодисперсным материалом, находящимся в составе илистой (< 1 мкм) или даже коллоидной (< 0,1 мкм) фракций. На поверхности частиц, имеющих более крупные размеры, функциональные группы также присутствуют, но их роль в межфазных взаимодействиях не столь велика, как тонкодисперсного материала, вследствие меньшей поверхности более крупных частиц.

При взаимодействии различных классов соединений с поверхностью твердых почвенных частиц большую роль играют такие характеристики, как кислотные и основные свойства взаимодействующих компонентов по Льюису и величины электроотрицательности химических элементов, участвующих в реакциях.

Поэтому настоящая глава начинается с обсуждения этих важных понятий. Далее рассматриваются основные типы функциональных групп, свой-

ственные поверхностям минеральных и органических почвенных компонентов.

Что касается органо-минеральных соединений, то на их поверхности присутствуют функциональные группы, присущие как минеральным, так и органическим компонентам, но свойства этих групп могут существенно изменяться в результате взаимодействия этих компонентов друг с другом.

2.1. Некоторые общие понятия

«Твердые» и «мягкие» кислоты и основания по Льюису. В соответствии с электронной теорией Льюиса кислота – это вещество, которое может использовать неподеленную пару электронов атома другой молекулы для образования устойчивой электронной группировки одного из своих атомов. Основание по Льюису – это вещество, обладающее неподеленной парой электронов, которая может быть использована для формирования устойчивой электронной группировки другого атома.

В образовании донорно-акцепторной связи между кислотами и основаниями принимает участие наиболее высокая в энергетическом отношении граничная молекулярная орбиталь основания и наиболее низкая молекулярная орбиталь кислоты. При этом любое основание может вступать во взаимодействие с любой кислотой. Одно и то же соединение в зависимости от партнера может выступать в качестве кислоты или основания.

На основании электронной теории Льюиса Пирсоном (Pearson, 1963, 1968) был сформулирован принцип «твердых» и «мягких» кислот и оснований (ТМКО). «Твердые» кислоты – это акцепторы с низкой поляризуемостью, высокой степенью окисленности, низкой энергией свободных граничных орбиталей, высокой плотностью положительного заряда. «Мягкие» кислоты – акцепторы с высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, высокой энергией свободных граничных орбиталей.

«Твердые» основания – это доноры электронов с низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью, низкой энергией занятых граничных

ных орбиталей, высокой плотностью отрицательного заряда. «Мягкие» основания – это доноры с высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, высокой энергией занятых граничных орбиталей, низкими потенциалами ионизации и низкой плотностью заряда.

В таблице 2.1 приведены группы кислот и оснований, которые можно отнести к «твердым», «мягким» или промежуточным в соответствии с принципом ТМКО (Химическая энциклопедия, т. 2, 1990).

Табл. 2.1. «Твердые», «мягкие» и промежуточные кислоты и основания по Льюису (составлено по «Химическая энциклопедия» том 2, 1990 и Essington, 2004)

«Твердые»	«Промежуточные»	«Мягкие»
Кислоты		
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺ , Mn ⁷⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Ga ³⁺ , Cr ³⁺ , Ln ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , BF ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ , C ₆ H ₅ ⁺ , RCO ⁺ , CO ₂	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , NO ⁺ , R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺	CH ₃ Hg ⁺ , Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Hg ⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ , BH ₃ , Ga(CH ₃) ₃ , R ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺ , RO ⁺ , I ₂ , Br ₂ , ICN, карбены, тринитробензол, хиноны
Основания		
F ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, NH ₃ , RNH ₂ , ROH, RO, R ₂ O, CH ₃ COO ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , O ²⁻ , Cl ⁻	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , Br ⁻	C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , R ₃ P, (RO ₃)P, R ₃ As, RSH, S ₂ O ₃ ²⁻ , S ²⁻ , I ⁻ , RS, SCN, R

Для количественной оценки степени «твердости» или «мягкости» кислоты были предложены 2 показателя. Пирсон (Pearson, 1963, 1968) и Парр и Пирсон (Parr and Pearson, 1983) абсолютную величину «твердости» η_H предлагали рассчитывать по уравнению:

$$\eta_H = \frac{1}{2}(I_A - A_A), \quad (2.1)$$

где I_A – ионный потенциал, A_A – сродство к электрону.

Мизоно (Misono et al., 1967) предложил рассчитывать показатель «мягкости» кислоты по уравнению:

$$\eta_{S,M} = (X_M^2 + \sum X_M + 2X_M \sum I_n^{0,5})/10 \quad (2.2)$$

где X_M – электроотрицательность, I_n – энергия ионизации.

Для понимания и прогноза проходящих в почвах реакций необходимо принимать во внимание, что при сходстве ионной силы раствора твердые

кислоты по Льюису чаще дают комплексы с твердыми основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями. При этом твердые кислоты и основания дают менее прочные внешнесферные комплексы с формированием преимущественно ионных (электростатических) связей. Мягкие кислоты и основания дают главным образом внутрисферные комплексы с участием более прочных ковалентных связей.

В почвенных растворах преобладают твердые кислоты (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} и продукты гидролиза) и твердые основания (H_2O , оксианионы CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-).

Электроотрицательность – это величина, характеризующая способность атома к поляризации ковалентных связей или к присоединению электронов. Если в двухатомной молекуле А-В образующие связь электроны притягиваются к атому В сильнее, чем к атому А, то атом В считается более электроотрицательным, чем А.

При формировании химических связей между двумя атомами роль ковалентных связей будет тем меньше, чем больше разница в величинах электроотрицательности взаимодействующих атомов. Чисто ковалентные связи могут иметь место только при взаимодействии одинаковых атомов. Наиболее электроотрицателен самый легкий из галогенов – F, наименьшая величина электроотрицательности свойственна тяжелым щелочным металлам.

2.2. Функциональные группы на поверхности частиц минералов

Глинистые минералы – источники постоянного и переменного заряда. Глинистые минералы в точном смысле слова, т.е. тонкодисперсные слоистые силикаты, могут быть источником как постоянного, так и переменного поверхностного заряда.

Постоянный заряд свойственен преимущественно трехслойным и четырехслойным глинистым силикатам и связан с проявлением гетеровалент-

ного изоморфизма в кристаллической решетке – изоморфным замещением Si на Al в тетраэдрической сетке и (или) изоморфным замещением Al на Mg в октаэдрах. Поскольку в обоих случаях катион с большей валентностью замещается катионом с меньшей валентностью, возникает дефицит положительного заряда, и возникающий заряд всегда имеет знак (-). Величина постоянного заряда в расчете на элементарную ячейку снижается от 1 в слюдах до 0,8-0,9 в иллитах, 0,7-0,6 в вермикулитах и 0,3-0,5 в минералах группы монтмориллонита (Соколова и др., 2005, Dixon, Weed, 1989, Dixon Schulze, 2002).

При гетеровалентном изоморфизме в октаэдрических позициях заряд слабее и распространяется на 18 кислородов силоксановой поверхности двух тетраэдрических сеток, входящих в состав трехслойного пакета (рис. 2.1.а). Силоксановой поверхностью называется плоскость, проведенная через кислороды, лежащие в основании тетраэдров, формирующих дитригональную тетраэдрическую сетку.

При наличии изоморфного замещения в тетраэдрах заряд локализован на силоксановой поверхности и распространяется на 3 ближайших кислорода (рис. 2.1.б).

При отсутствии изоморфного замещения в кристаллической решетке, например, в каолините, кислороды силоксановой поверхности несут слабый заряд благодаря полярности кислорода, действуя как мягкое основание по Льюису. В результате на силоксановой поверхности могут сорбироваться диполярные молекулы воды и некоторых нейтральных органических веществ.

Глинистые минералы могут быть также источником переменного (зависимого от pH) заряда, который локализован на боковых сколах глинистых кристаллитов. Находящиеся на боковых сколах глинистых кристаллитов гидроксильные группы способны к реакциям протонирования-депротонирования в зависимости от величины pH окружающего раствора.

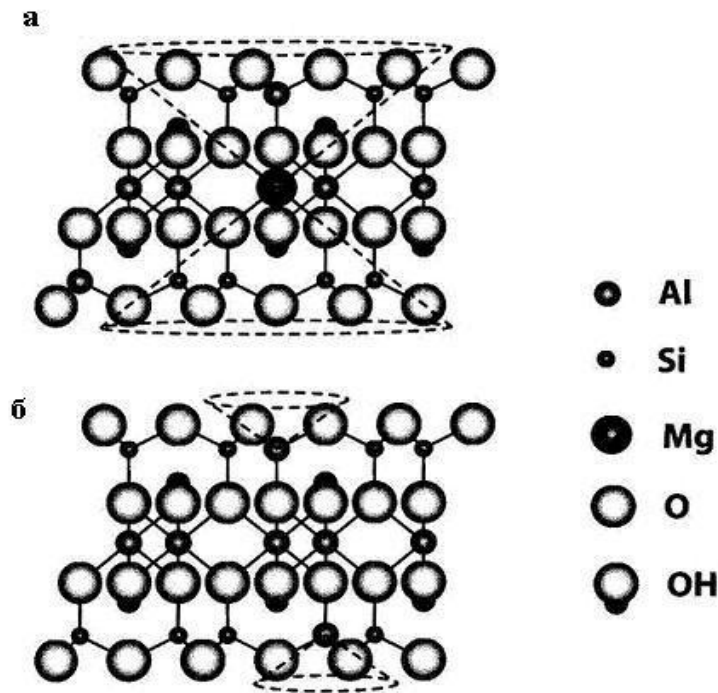


Рис. 2.1. Изоморфное замещение Al на Mg в октаэдрах (а) и Si на Al в тетраэдрах (б) - источники постоянного отрицательного заряда (составлено по Essington, 2004)

Максимальной способностью быть источником зависимого от pH заряда обладают минералы группы каолинита, т.к. гидроксильные группы находятся в вершинах октаэдров, а число октаэдрических сеток на одну сетку тетраэдров в каолините вдвое больше, чем в трехслойных силикатах (1 и 0,5 соответственно).

В условиях сильноокислой реакции на боковых сколах каолинита протонируются не только гидроксильные группы, но и кислороды тетраэдрической сетки, в результате чего формируется положительный заряд, и возрастает способность минерала к электростатической сорбции анионов. В условиях сильнощелочной реакции все возможные позиции оказывается депротонированы, боковые сколы каолинита приобретают отрицательный заряд, и наблюдается максимальная способность к поглощению катионов (рис. 2.2).

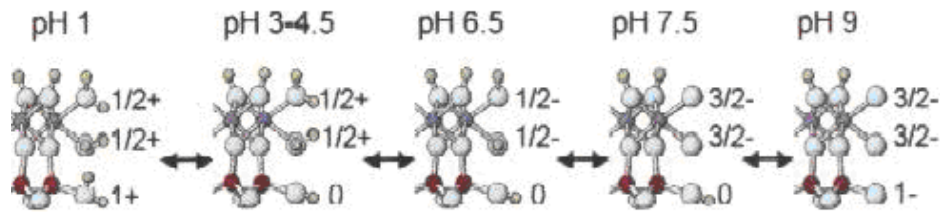


Рис. 2.2. Изменение знака и величины заряда на боковом сколе каолинита в зависимости от pH (составлено по Dixon, Shultze, 2002)

Повышенной способностью к формированию зависимо от pH заряда характеризуются не только каолиниты, но и хлориты, и почвенные хлориты, у которых на боковых сколах количество OH-групп больше, чем у трехслойных силикатов.

Минералы оксидов и гидроксидов Fe, Al, Mn, Si – источники переменного (зависимого от pH) заряда. Группа минералов оксидов и гидроксидов Fe, Al, Mn, Si представлена в почвах разнообразным набором индивидуальных минералов, среди которых наиболее широкое распространение имеет кварц – SiO_2 . Но этот минерал в почвах и рыхлых почвообразующих породах встречается преимущественно в виде довольно крупных частиц песчаного и пылеватого размера, поэтому химическая активность кварца меньше, чем других оксидов и гидроксидов.

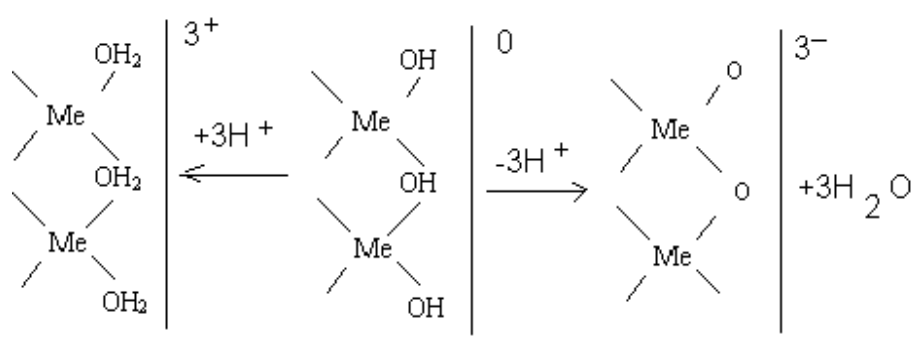
Из минералов гидроксидов Al чаще других в почвах встречается гиббсит – $\text{Al}(\text{OH})_3$, этот минерал приурочен к ферраллитным почвам и латеритным образованиям экваториального пояса (Зонн, Травлеев, 1992). Из минералов оксидов Al в почвах на различных породах в небольших количествах присутствует корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Из минералов гидроксидов Fe наибольшее распространение в почвах имеет гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$), лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$), ферроксигит ($\delta\text{-FeOOH}$), ферригидрит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Оксиды Fe представлены гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнетитом (Fe_3O_4) и маггемитом ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Зонн, 1982, Водяницкий, 2003). Из минералов оксидов Mn чаще других встречается вернадит ($\delta\text{-MnO}_2$).

Минералы оксидов и гидроксидов Fe, Al, Mn и Si сравнительно редко бывают источниками постоянного заряда, связанного с гетеровалентным изоморфизмом, причем этот заряд может иметь знак (+). В частности, описаны случаи изоморфного замещения Fe³⁺ на Ti⁴⁺ в минералах оксидов Fe с образованием изоморфного ряда гематит Fe₂O₃ – ильменит FeTiO₃ (Водяницкий, Добровольский, 1998, Tessens, Zanyah, 1982).

Вместе с тем, эта группа минералов, наряду с аллофанами, имоголитом и органическим веществом, является основным носителем зависящего от pH заряда благодаря наличию на поверхности частиц гидроксильных групп. В минералах гидроксидов Fe, Al и Mn на поверхность выходят структурные гидроксилы, формирующие вместе с металлом и, в некоторых случаях, вместе с кислородом, кристаллическую решетку. В минералах оксидов Fe, Al, Si и Mn на поверхность выходят структурные кислороды, но в водной среде они частично протонированы, т.е. превращены в OH-группы.

Именно находящиеся на поверхности гидроксильные группы являются наиболее химически активными функциональными группами, участвующими в реакциях протонирования-депротонирования и определяющими, поэтому, зависящий от pH заряд поверхности. В схематичной форме механизм формирования заряда можно представить себе следующим образом:



Из схемы видно, что в условиях кислой среды поверхность оксидов и гидроксидов протонирована и имеет заряд (+), в условиях щелочной среды гидроксильные группы депротонированы, и поверхность приобретает отрицательный заряд. При определенном значении pH поверхность не имеет заряда (см. раздел 3.2). Свойство отдельных компонентов твердой фазы почв

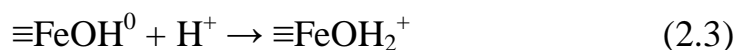
изменять заряд поверхности в зависимости от pH внешнего раствора впервые было описано Маттсоном (1934) и называется *амфотерностью* или *амфолитойдностью*. Плотность способных к реакциям протонирования-депротонирования гидроксильных групп на поверхности минералов оксидов и гидроксидов металлов измеряется единицами и первыми десятками на nm^2 (табл. 2.2).

Табл. 2.2. Плотность поверхностных гидроксильных групп для некоторых минералов оксидов и гидроксидов металлов (составлено по Sparks, 1999)

Минерал	Число поверхностных гидроксильных групп на 1 nm^2
$\alpha\text{-FeOOH}$	2,6-16,8
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5-22
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	2-12
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2-12
$\text{SiO}_2(\text{am})$	4,5-12

Не все поверхностные гидроксильные группы минералов оксидов и гидроксидов обладают равной способностью к присоединению и отдаче протона. Из рис. 2.3 видно, что на поверхности гетита имеется 3 типа гидроксильных групп: группы типа А (терминальные) – координированные с одним ионом Fe^{3+} , группы типа В – координированы с тремя ионами металла и группы типа С – координированы с двумя ионами Fe^{3+} . Группы типа В и С при реальных значениях pH почвенного раствора обычно не вступают в реакцию депротонирования.

При оценке кислотной силы терминальных гидроксильных групп используют два методологических подхода (Essington, 2004). В соответствии с первым подходом для описания реакций протонирования-депротонирования функциональных групп минеральных поверхностей используют *метод двух констант*. Он основан на предположении, что положительный и отрицательный заряды возникают в результате двух реакций протолиза:



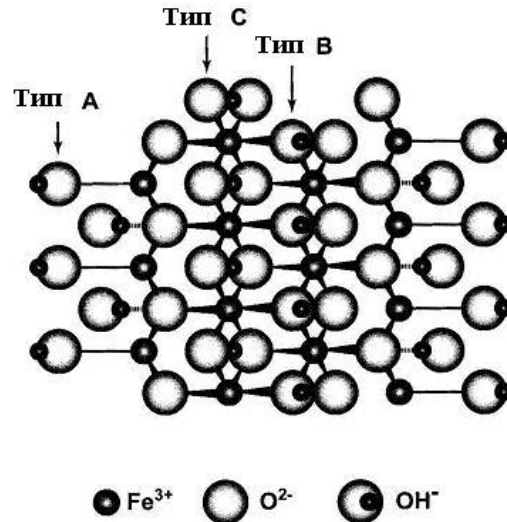


Рис. 2.3. Три типа функциональных OH-групп на поверхности гетита: (А) - координированные с одним Fe³⁺; (Б) - координированные с двумя Fe³⁺; (В) - координированные с тремя Fe³⁺. (Составлено по Essington, 2004)

Реакция (2.3) описывается константой устойчивости (K_+), равной $10^{6,2}$, которая представляет собой величину, обратную константе диссоциации ($K_+ = 1/K_{s,1}$). Это значит, что при рН 6,2 количество $\equiv\text{FeOH}_2^+$ равно $\equiv\text{FeOH}^0$ (значком \equiv обозначается поверхность твердой фазы).

Вторая реакция, в результате которой на поверхности развивается отрицательный заряд, характеризуется константой $K_- = 1/K_{s,2} = 10^{-11,8}$. Это значит, что при рН 11,8 количество $\equiv\text{FeO}^-$ равно $\equiv\text{FeOH}^0$.

В соответствии со вторым методологическим подходом используют *метод одной константы*, при этом реакцию записывают как:



В этом случае $K_{s,H} = 10^{-8,5}$, т.е. при рН 8,5 количество $\equiv\text{FeOH}_2^{+0,5}$ равно количеству $\equiv\text{FeOH}^{-0,5}$.

Значения $\text{p}K_{s,1}$, $\text{p}K_{s,2}$ и $\text{p}K_{s,H}$ для минералов оксидов и гидроксидов Si, Fe, Al и Mn зависят от валентности катиона, с которым OH-группа координирована, т.е. кислотность OH-групп зависит от силы связи катион – кислород (S_{M-O}), от электроотрицательности катиона и расстояния M-OH (табл. 2.3). При прочих равных условиях кислотность OH-групп повышается (значения констант снижаются) с увеличением валентности катиона, с повыше-

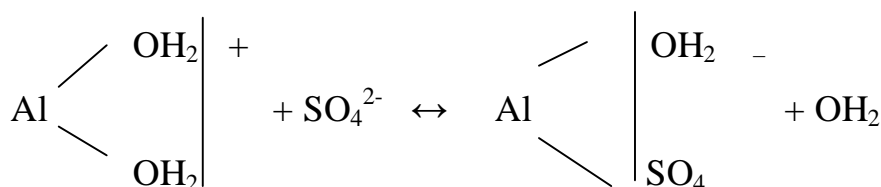
нием электроотрицательности (EN_M), твердости по Льюису и силы связи катион-кислород.

Таблица 2.3. Значения $pK_{S,1}$, $pK_{S,2}$ и $pK_{S,H}$ для некоторых минералов оксидов Si, Al и Mn (составлено по Essington, 2004)

Минерал	Валентность	S_{M-O}	S/r_{M-OH}	η_M	EN_M	$pK_{S,1}$	$pK_{S,2}$	$pK_{S,H}$
Кварц SiO_2	IV	+1	3,818	3,38	1,90	-1,2	7,2	3,0
Вернадит $\delta-MnO_2$	IV	+2/3	2,300	3,72	1,55	0,16	7,36	3,76
Корунд Al_2O_3	III	+1/2	1,711	2,77	1,61	6,1	11,8	8,95

Например, у кварца сила связи металла с кислородом выше, чем у корунда, связь более ковалентная, и бóльшая величина S/r_{M-OH} (сила связи, деленная на расстояние M-OH и бóльшая твердость (η_M)). Поэтому атом Si более прочно удерживает электроны, поляризуя в большей степени атомы кислорода, и группа $\equiv SiOH^0$ обладает более сильнокислотными свойствами по сравнению с группой $Al(OH)_2^{+0,5}$. Функциональная группа $\equiv SiOH_2^+$, которая теоретически обладала бы еще более сильнокислотными свойствами, в природе не существует.

В протонированных терминальных поверхностных функциональных группах, таких как $AlOH_2^{+0,5}$ и $FeOH_2^{+0,5}$, структурный катион фактически связан с молекулами воды, и эти группы могут быть записаны как $Al^{+0,5}-OH_2$ и $Fe^{+0,5}-OH_2$, причем молекулы воды могут быть вытеснены другими лигандами, присутствующими в растворе. Например, в условиях кислой среды сульфат замещает молекулу воды с поверхности положительно заряженной частицы по схеме:



2.3. Функциональные группы на поверхности органических соединений

Среди присутствующих в почвах органических соединений выделяют неспецифические органические соединения и специфические гуминовые вещества. И те, и другие содержат разнообразные функциональные группы разной кислотной силы и поэтому обеспечивают, наряду с другими компонентами, полифункциональность твердой фазы почвы и почвенного раствора (Орлов, 1990, 1992, Stevenson, 1982, Perdue, 1985, Hayes, 1986, Sposito, 1989 и др.).

В группу **неспецифических органических соединений** входят хорошо известные в биохимии вещества, поступающие в почву с разлагающимися растительными и животными остатками и являющиеся преимущественно продуктами функционирования почвенной микробиоты и корневых систем растений. Неспецифические органические вещества представлены широким спектром различных соединений, среди которых в качестве преобладающих компонентов можно назвать лигнин, полисахариды, моносахариды, алифатические и ароматические кислоты и аминокислоты.

В молекулах *лигнина* преобладающими типами функциональных групп являются метоксильные группы $-\text{OCH}_3$, в меньших количествах присутствуют карбоксильные группы $-\text{COOH}$ и фенольные гидроксилы $-\text{OH}$ (рис. 2.4). Молекулы *целлюлозы* также имеют в своем составе OH -группы (рис. 2.5).

Среди растворимых *алифатических* неспецифических низкомолекулярных органических кислот в почвах преобладающими являются кислоты: муравьиная (HCOOH , $\text{pK}_a = 3,8$), уксусная (CH_3COOH , $\text{pK}_a = 4,8$), щавелевая (HOOC-COOH , $\text{pK}_{a1} = 1,3$), винная ($\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)COOH}$, $\text{pK}_{a1} =$

2,89), лимонная ($\text{HOOC-CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{pK}_{a1} = 3,1$) и другие; все они

содержат карбоксильные группы COOH , способные к диссоциации.

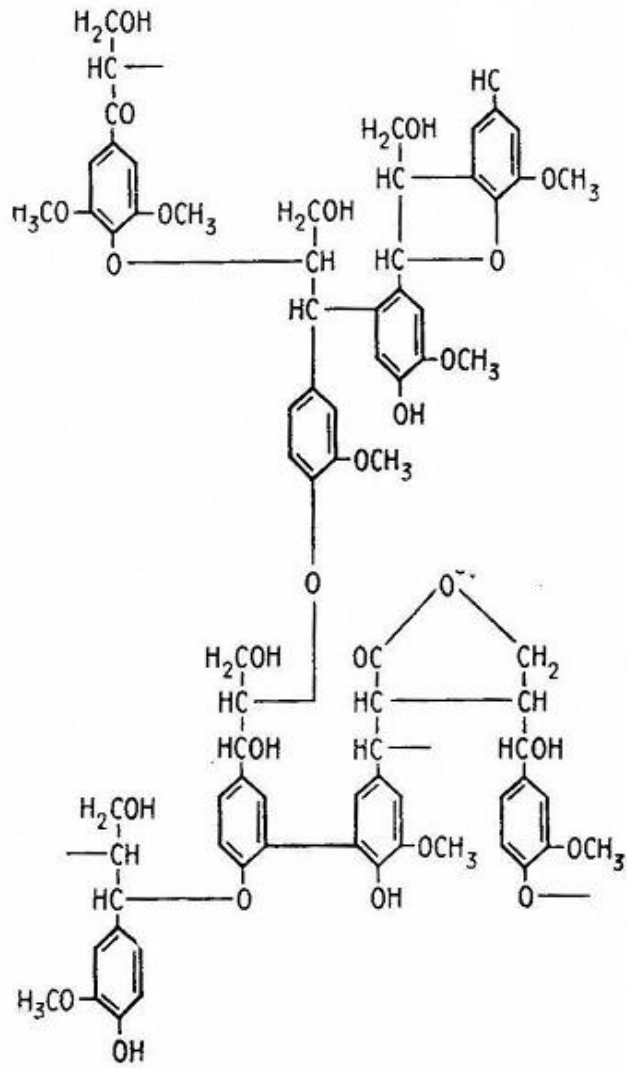


Рис. 2.4. Фрагмент структуры лигнина (составлено по Орлову, 1992)

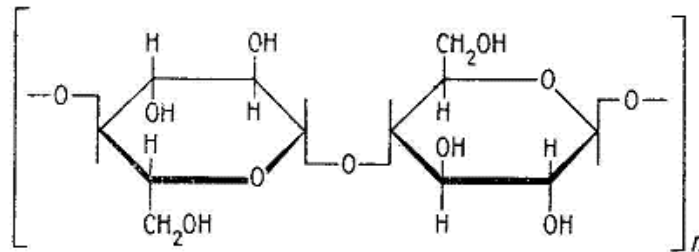
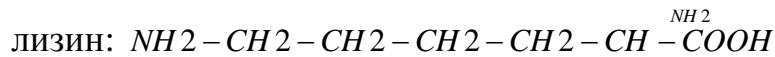
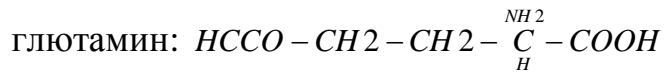
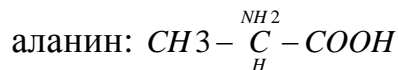
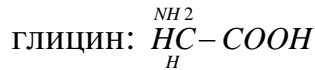


Рис. 2.5. Фрагмент структуры целлюлозы

В почвах присутствуют многочисленные *ароматические кислоты*, содержащие бензольное кольцо, к которому присоединены карбоксильные группы и (или) гидроксилы.

Еще одна группа неспецифических органических соединений в почвах представлена *аминокислотами* с общей формулой $R - \underset{NH_2}{\overset{H}{C}} - COOH$. Наибольшее распространение имеют:



Из приведенных формул следует, что все аминокислоты содержат в своем составе два типа функциональных групп – аминогруппу NH_2 и карбоксильную группу. В составе твердой фазы аминокислоты находятся в форме диполярных цвиттер-ионов, поскольку аминогруппа, имеющая основные свойства, может связывать протон карбоксильной группы. В растворе аминокислоты могут быть *нейтральными* (глицин, аланин) – когда протон, образующийся при диссоциации карбоксильной группы, присоединяется к NH_2 -группе, *кислыми* (аспарагин, глутамин) – содержащими больше карбоксильных групп, чем аминогрупп, и *основными* (аргинин, лизин) – содержащими больше аминогрупп, чем карбоксильных.

Специфические гумусовые вещества – это азотсодержащие высокомолекулярные соединения, представленные преимущественно гумусовыми кислотами – гуминовыми и фульвокислотами – и гумином. Характерными свойствами гумусовых веществ являются их полидисперсность, полифункциональность, анионный характер макромолекул, структурная лабильность. Последняя проявляется в способности молекул образовывать ассоциаты и

менять свою конфигурационное и конформационное состояние в ответ на изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий, ионной силы раствора и других условий.

Наиболее важные функциональные группы в составе гумусовых веществ представлены карбоксильными, карбонильными, метоксильными, аминогруппами, имидазолом (ароматическое кольцо - NH), фенольными гидроксильными (ароматическое кольцо - OH), спиртовыми OH-группами, сульфгидрильными SH-группами, причем преобладающими являются карбоксильные группы и фенольные гидроксилы (рис. 2.6). Меньшую роль играют хиноидные (C=O), и кетонные (C=O) группы (Орлов, 1990, Stevenson, 1994). Значительная часть функциональных групп обладает полярностью и гидрофильностью за счет образования водородных связей с молекулами воды (Sposito, 1989).

Как видно из таблицы 2.4, содержание различных типов функциональных групп в препаратах гуминовых и фульвокислот варьирует в очень широких пределах, что можно объяснить не только различием в свойствах почв, из которых выделялись препараты гумусовых кислот, но и отсутствием единой методики их выделения и очистки. В среднем фульвокислоты по сравнению с гуминовыми кислотами характеризуются бóльшим содержанием карбоксильных групп и спиртовых OH-групп и, в связи с этим, – бóльшим общим содержанием функциональных групп.

Табл. 2.4. Содержание (в смоль/кг) некоторых функциональных групп в гуминовых и фульвокислотах из различных почвенных типов (составлено по Stevenson, 1994)

Функциональные группы	Гуминовые кислоты		Фульвокислоты	
	Средние значения	Лимиты	Средние значения	Лимиты
Карбоксильные	360	150-570	820	520-1120
Фенольные OH	390	210-570	300	30-570
Спиртовые OH	260	20-490	610	260-950
Карбонильные	290	10-560	270	120-420
Метоксильные	60	30-80	80	30-120

Различные функциональные группы гумусовых веществ обладают очень разной кислотной силой и, соответственно, – титруются в широком диапазоне значений pH. Одни и те же функциональные группы гумусовых веществ могут быть носителями положительного или отрицательного заряда – в зависимости от pH окружающего раствора, как это видно из схемы на рис. 2.6.

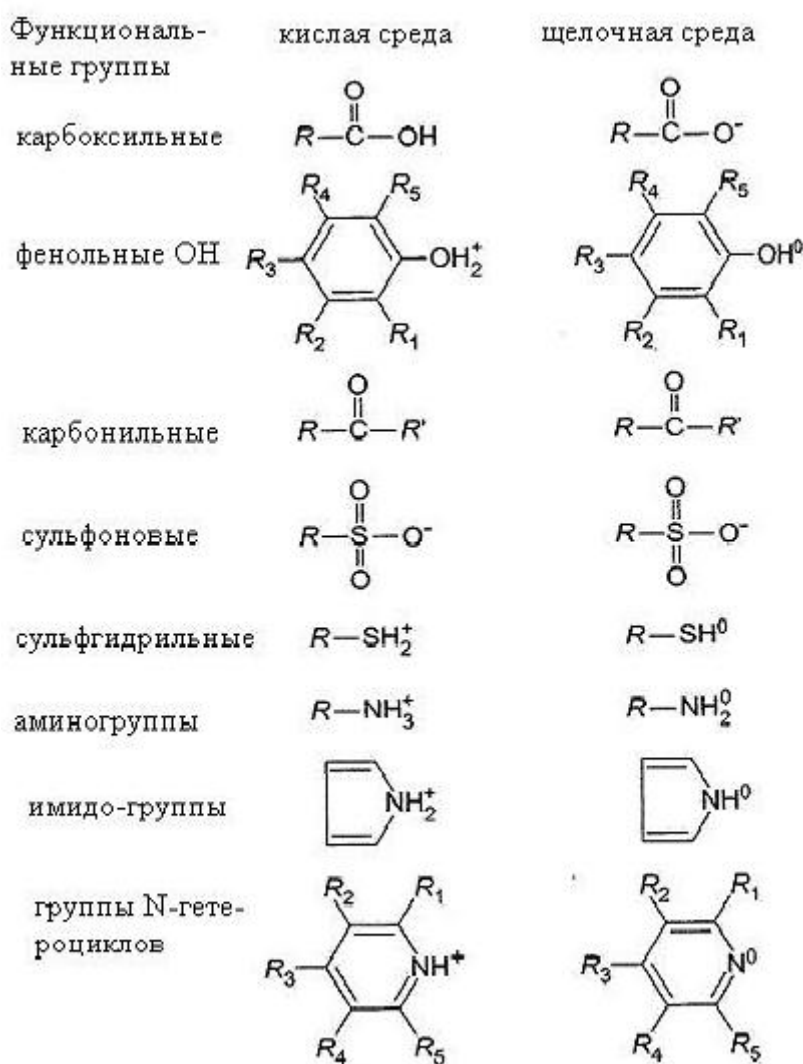


Рис. 2.6. Функциональные группы органических веществ – источник зависимо от pH заряда (составлено по Essington, 2004)

Точное определение констант диссоциации отдельных типов функциональных групп встречает ряд трудностей, связанных не только с разнообразием и полифункциональностью гумусовых соединений. При определении констант по результатам потенциометрического титрования в процессе титрования может изменяться конфигурационное и конформационное состояние

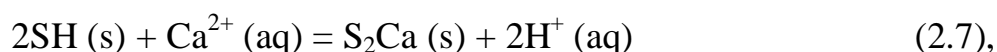
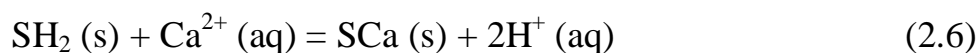
гумусовых кислот в связи с изменением рН и ионной силы раствора. Кроме того, полученные величины констант зависят от числа функциональных групп в молекуле, от их электростатического взаимодействия друг с другом, от наличия ионов Al на функциональных группах и от других факторов (Орлов, 1990, Sposito, Holtsclaw, 1977 и др.).

Обобщение массового литературного материала по константам диссоциации преобладающих в гумусовых веществах типах функциональных групп (Орлов, 1990, Perdue, 1985, Hayes, 1987, Senesi, Loffredo, 1998) позволяет заключить, что основная часть карбоксильных групп характеризуется значениями pK_a 4-5, а основная часть фенольных гидроксидов – значениями pK_a от 10 до 11.

Построенные гистограммы частот встречаемости значений констант диссоциации обнаруживают распределение, близкое к Гауссовскому, но, вместе с тем, показывают, что в отдельных случаях константы обеих типов функциональных групп могут варьировать в очень широких пределах. В частности, гидроксиды в замещенных фенолах могут обладать значительно более сильнокислотными свойствами, и значения их pK_a опускаются до 8 и ниже в зависимости от состава и положения замещающих компонентов.

Влияние различных функциональных групп на сорбционные свойства органического вещества почв во многом определяется их сродством к протону. Карбоксильные группы характеризуются относительно низким сродством к протону, поэтому они часто имеют отрицательный заряд и способны к поглощению катионов. Фенольные гидроксиды, сульфгидрильные группы, амино-, и имидогруппы имеют высокое сродство к протону и поэтому проявляют способность к поглощению анионов. Карбонильная группа, как правило, не ионизируется и слабо взаимодействует с компонентами раствора.

Реакции катионного обмена на функциональных группах гумусовых веществ обычно записывают двумя разными способами:



где обозначения (s) и (aq) относятся соответственно к соединениям в твердой и жидкой фазах. В процессе такого рода взаимодействий одновременно происходит много конкурирующих реакций на отдельных фрагментах молекул гумусовых кислот. Поэтому при моделировании реакций катионного обмена оба уравнения применимы только в самом усредненном смысле, т.к. в действительности SH_2 (s) и SCa (s) представляют собой гетерогенную смесь, и ни один из способов записи реакций обмена не отражает особенностей молекулярной структуры гумусовых веществ и валентность аниона (Sposito, 1989).

Глава 3. Строение поверхности раздела между твердой фазой почвы и почвенным раствором

В различных средах Земли, том числе и в почвах, за счет высокой степени дисперсности материала, площадь поверхностей раздела между твердой, жидкой и газообразной фазами в масштабе нашей Планеты измеряется триллионами квадратных километров (Stumm, 1992). Наиболее химически активными компонентами этой огромной поверхности являются функциональные группы минеральных, органических и органоминеральных соединений, рассмотренные в главе 2.

Поверхность раздела между твердыми частицами почвы и почвенным раствором («интерфейс») представляет собой не просто плоскость, это – трехмерное пространство, специфическая область, непохожая по своему составу и свойствам ни на твердую частицу, ни на окружающий раствор. Поскольку поверхность частиц почти всегда имеет заряд, на поверхности и вблизи поверхности в пределах этой области в растворе концентрируются ионы металлов и лиганды, принимающие участие в нейтрализации заряда.

Современные представления о строении поверхности раздела между твердыми частицами почвы и почвенным раствором и о механизмах взаимодействия твердой и жидкой фаз почвы базируются на двух методологических подходах.

Первый из них основан на теоретических принципах химии координационных соединений, которые вначале были разработаны для реакций, происходящих в растворах, но в настоящее время широко применяются для описания реакций взаимодействия поверхности твердых частиц с компонентами раствора. При использовании этого подхода реакции взаимодействия твердых частиц почвы с компонентами раствора рассматриваются как процессы образования поверхностных комплексов. Вторым подходом используют принципы и концепции коллоидной химии, лежащие в основе теории двойного электрического слоя.

Указанные подходы не являются альтернативными: они тесно взаимосвязаны, и при интерпретации экспериментальных данных по взаимодействию твердой и жидкой фаз почвы наилучшие результаты получаются при совместном использовании достижений химии координационных соединений и коллоидной химии.

3.1. Типы поверхностных комплексов

При взаимодействии функциональных групп на поверхности твердых частиц почвы с компонентами почвенного раствора формируются комплексы двух типов – *внешнесферные* и *внутрисферные* (рис. 3.1).

При образовании внешнесферных комплексов между поверхностью сорбата и поглощаемым ионом находятся молекулы растворителя, в частности воды, которые препятствуют развитию ковалентных связей. Поэтому ион удерживается на поверхности относительно слабыми электростатическими силами. Такой тип взаимодействия иногда определяют как неспецифическую адсорбцию, к нему же относят значительную часть реакций ионного обмена.

Внешнесферные поверхностные комплексы чаще всего образуют катионы, относящиеся к «твердым» кислотам по Льюису, но не вступающие в реакцию гидролиза в диапазоне значений pH, свойственном большинству почв (например, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), а также некоторые анионы – «твердые» основания по Льюису (например, Cl^- , NO_3^-).

На рис. 3.1 внешнесферные комплексы на поверхности гидроксида металла представлены ионами Na^+ и Cl^- , которые в окружении гидратных оболочек присутствуют вблизи находящихся на поверхности ионов противоположного знака.

При образовании внутрисферных комплексов между центральным ионом и лигандом нет молекул растворителя (воды), что определяет возможность развития прочных ковалентных связей. Образование поверхностных внутрисферных комплексов часто определяется как специфическая адсорбция.

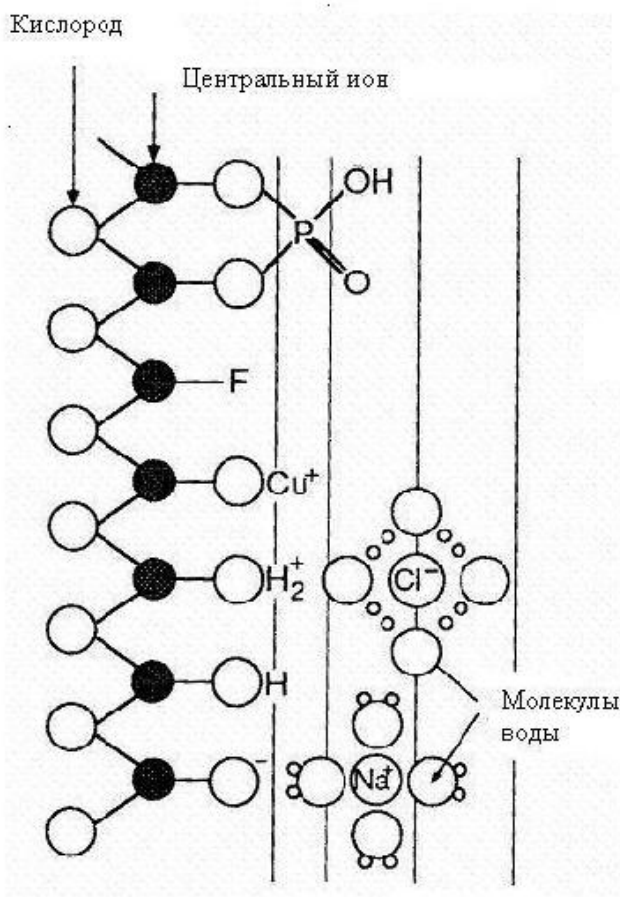


Рис. 3.1. Внутрисферные (фосфат-ион, фторид, Cu) и внешнесферные поверхностные комплексы (Na, Cl).
(Составлено по Stumm, 1992)

Прочность связи возрастает при развитии полидентатных и полиядерных комплексов. Когда формируется полидентатный комплекс, осуществляется связь центрального атома с несколькими функциональными группами лиганда. При образовании полиядерных комплексов несколько структурных ионов металлов вовлекается в образование связей с одним лигандом. При прочих равных условиях монодентатные комплексы образуются при невысокой степени покрытия поверхности адсорбента, а при увеличении степени покрытия начинают преобладать бидентатные комплексы.

На рис. 3.1 внутрисферный бидентатный биядерный комплекс на поверхности гидроксида металла представлен адсорбированным фосфат-ионом; внутрисферные моноядерные монодентатные комплексы представлены ад-

сорбированным ионом Cu^+ , который заместил протон гидроксильной группы, и адсорбированным ионом F^- , который вытеснил поверхностную гидроксильную группу по типу лигандного обмена.

Образование монодентатных комплексов происходит быстро, бидентатных – медленно. Внутрисферные комплексы достаточно устойчивы, и их разложение осуществляется медленно за счет высокой энергии активации. В качестве самой общей закономерности можно отметить, что в образовании внутрисферных комплексов принимают участие металлы, относящиеся преимущественно к «промежуточным» (например, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}), и «мягким» (например, Hg^{2+} , Cd^{2+}) кислоты по Льюису (Essington, 2004).

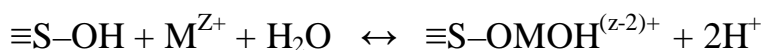
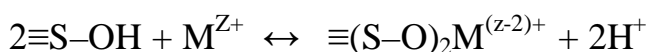
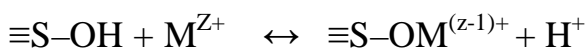
Из этого правила есть некоторые исключения – например, ионы K^+ и Cs^+ относятся к твердым кислотам по Льюису, но на силоксановой поверхности высокозарядных монтмориллонитов и вермикулитов они образуют внутрисферные комплексы. Эта особенность объясняется невысокой плотностью заряда на поверхности этих ионов и близостью диаметра ионов размеру дитригональной пустоты тетраэдрической сетки.

В соответствии с современными представлениями, основанными на принципах химии координационных соединений, главные реакции, протекающие на поверхности частиц в системе твердая фаза \leftrightarrow раствор, приводящие к образованию поверхностных комплексов, могут быть разделены на 4 группы. В схематической форме эти группы выглядят следующим образом (составлено по Stumm, 1992, обозначение $\equiv\text{S}$ относится к твердой поверхности, на ней находится функциональная гидроксильная группа OH):

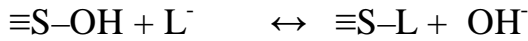
(1) Кислотно-основные равновесия:



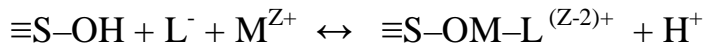
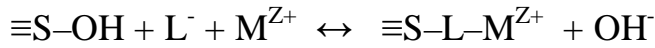
(2) Реакции связывания металлов:



(3) Реакции лигандного обмена:



(4) Реакции образования тройных комплексов с участием металла и лиганда



Все рассмотренные группы реакции относятся к образованию внутрисферных комплексов, т.к. ни в одной из реакции нет молекул воды между твердой поверхностью и металлом или лигандом. Каждая из реакций может быть охарактеризована своей собственной константой равновесия.

Из приведенных схем ясно, что образование поверхностных комплексов может приводить к изменению заряда поверхности и значения рН окружающего раствора.

3.2. Строение поверхности раздела между твердыми частицами почвы и почвенным раствором. Заряд поверхности твердых частиц.

Современные теоретические представления о строении поверхности раздела между твердыми частицами почвы и почвенным раствором были разработаны преимущественно для систем, в которых твердые частицы представлены минералами оксидов и гидроксидов металлов и собственно глинистыми минералами – т.е. тонкодисперсными слоистыми силикатами (Sposito, 1989, Stumm, 1992, Sparks, 1998, Essington, 2004). Можно полагать, что основные положения этой теории справедливы и для систем с участием других минералов, а с некоторыми дополнениями – также для систем с участием органических и органо-минеральных соединений.

Область раздела между поверхностью минерала, имеющего на поверхности гидроксильные группы, и раствором условно можно представить себе как сочетание параллельных плоскостей, расположенных на разном расстоя-

нии от твердой частицы и разделяющих всю область на несколько частей с различными источниками, знаками и величиной зарядов (рис. 3.2).

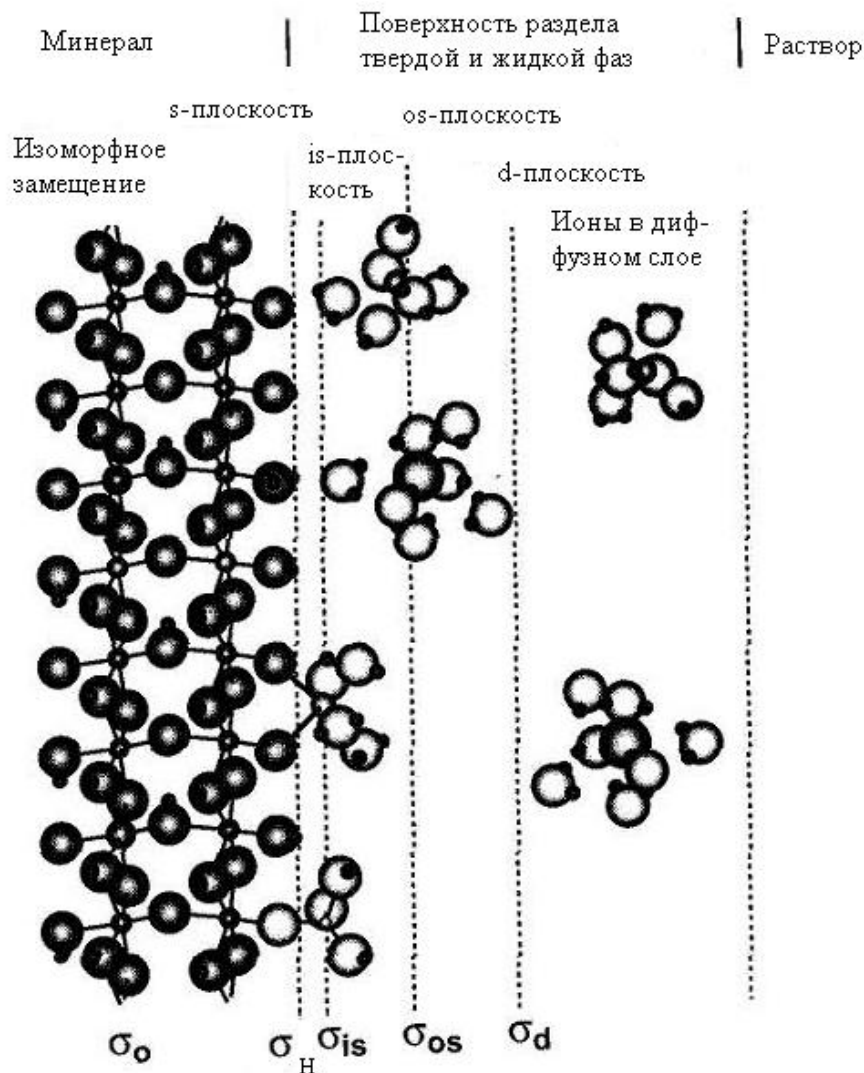


Рис. 3.2. Структура поверхности раздела твердая фаза - раствор и компоненты поверхностного заряда. Пояснения в тексте. (Составлено по Essington, 2004)

Постоянный заряд, обусловленный изоморфным замещением в кристаллической решетке. Кристаллическая решетка многих минералов, прежде всего – трехслойных глинистых минералов, является источником *постоянного заряда*, связанного с изоморфными замещениями в решетке (см. раздел 2.1, глава 2). Этот заряд не зависит от pH, чаще всего имеет знак (-) и обозначается σ_0 . Плотность заряда выражают в кулонах на единицу поверхности и соответственно рассчитывают как:

$$\sigma_0 = \frac{EKO \cdot F}{S} \quad (3.1)$$

где ЕКО – емкость катионного обмена в молях заряда на кг почвы, F – константа Фарадея (96485 кулонов/моль), S – удельная поверхности в м²/кг.

Например, если ЕКО вермикулита составляет 140 смоль/кг, и удельная поверхность минерала равна 650 000 м²/кг, получаем:

$$\sigma_0 = \frac{140 \text{ смоль/кг} \cdot 0,01 \cdot 96485}{650000} = 0,208 \text{ Кл/м}^2$$

Хотя указанная схема расчета является широко распространенной, она содержит некоторую неопределенность, даже в отношении одного отдельно взятого глинистого минерала. В действительности, при определении ЕКО любым из принятых методов получают величину, которая определяется не только постоянным зарядом, но и некоторым количеством зависимых от рН зарядов за счет участия гидроксильных групп на боковых сколах глинистых кристаллитов. Поэтому в подобных расчетах следует использовать величину ЕКО, определенную при рН_{ТНЗ} (см. раздел 3.3).

Зависимый от рН заряд, обусловленный наличием на поверхности протонов и гидроксильных групп. Плоскость, обозначенная на рисунке 3.2 как S -плоскость, проходит через находящиеся на минеральной поверхности гидроксильные группы – источники зависимого от рН заряда, которые могут быть в разной степени депротонированы или протонированы в зависимости от рН окружающего раствора (см. раздел 2.1, глава 2). Поэтому заряд поверхности на плоскости s , который называют *чистым протонным зарядом* и обозначают как σ_H , может быть нулевым, отрицательным или положительным.

Пользуясь понятиями и терминами коллоидной химии, протоны и гидроксильные группы, находящиеся на плоскости s , называют потенциалопределяющими.

Поверхности – носители чистого протонного зависящего от рН заряда – рассматриваются как поверхности *с постоянным потенциалом*, поскольку

количество способных к реакциям протонирования-депротонирования функциональных групп для данного минерала с известной удельной поверхностью является фиксированным.

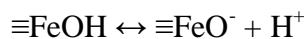
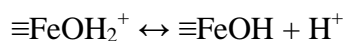
Очевидно, что плотность зависящего от pH заряда на плоскости S может быть описана уравнением:

$$\sigma_H = \frac{F \cdot (q_H^+ - q_{OH}^-)}{S} \quad (3.2)$$

где q_H^+ и q_{OH}^- – плотность протонов и гидроксильных групп соответственно, S – удельная поверхность. Величину зависящего от pH заряда при различных значениях pH и величины констант кислотности поверхностных протонированных (депротонированных) комплексов определяют по результатам кислотно-основного титрования.

Ниже приведен взятый из монографии Штамма (Stumm, 1992) пример таких расчетов для суспензии гетита α -FeOOH в растворе фонового инертного электролита (10^{-1} М NaClO₄), плотность суспензии 6 г/л, удельная поверхность гетита 120 м²/г, общее количество поверхностных функциональных групп, обозначенное как $\equiv\text{FeOHTOT}$, составляет $2 \cdot 10^{-4}$ М/г (значок \equiv здесь и далее относится к находящимся на поверхности соединениям). Титрование проводили растворами HCl и NaOH, величины C_A и C_B – соответственно количество кислоты и основания в М/л, добавляемое в систему при каждом шаге титрования.

Реакции депротонирования по первой и второй ступеням поверхностных гидроксильных групп можно записать следующим образом :



Находящиеся на поверхности группы $\equiv\text{FeOH}_2^+$, $\equiv\text{FeOH}$ и $\equiv\text{FeO}^-$ рассматриваются как поверхностные комплексы, причем первые два комплекса, по аналогии с комплексами в растворе, могут быть охарактеризованы соответствующими константами кислотности.

$$K_{a1}^s = \frac{\{\equiv\text{FeOH}\} \cdot [\text{H}^+]}{\{\equiv\text{FeOH}_2^+\}} \quad (3.3)$$

$$K_{a2}^s = \frac{\{\equiv\text{FeO}^-\} \cdot [\text{H}^+]}{\{\equiv\text{FeOH}\}} \quad (3.4)$$

В уравнениях (3.3) и (3.4) в фигурных скобках показаны активности поверхностных комплексов, в квадратных скобках – активности ионов в растворе. В рамках эксперимента,

проведенного при постоянной ионной силе раствора, принимали, что коэффициент активности одновалентных ионов был равен 1.

Для каждого шага титрования в соответствии с правилом электронейтральности системы справедливо равенство:

$$C_A - C_B + [OH^-] - [H^+] = [\equiv FeOH_2^+] - [\equiv FeO^-],$$

где C_A и C_B – количество добавленной кислоты и основания, выраженное в молях на литр; в квадратных скобках показаны концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе и концентрации комплексов $\equiv FeOH_2^+$ и $\equiv FeO^-$ на поверхности частиц, выраженные в молях на единицу объема раствора. Если необходимо пересчитать результаты в молях на единицу массы, левую часть уравнения делят на навеску минерала, взятую для титрования. По результатам титрования кислотой и основанием можно рассчитать зависимость заряда от pH для каждой точки титрования. На рис. 3.3 показаны кривая титрования (рис.3.3.а) и рассчитанная на основе результатов титрования зависимость от pH чистого протонного заряда Q , выраженного в молях на грамм (рис. 3.3.б).

Из рисунка видно, что при значении pH 7,9 заряд равен 0, т.е. соблюдается равенство:

$$\equiv FeOH_2^+ = \equiv FeO^-$$

Это значение pH соответствует *точке нулевого чистого протонного заряда* (это понятие обсуждается также в следующем разделе главы 3) и сокращенно обозначается $pH_{\text{тнчпз}}$ (английская аббревиатура pH_{PZNPCP}).

При известной величине удельной поверхности s для каждого данного значения pH несложно рассчитать плотность чистого протонного заряда в кулонах на квадратный метр:

$$\sigma_H = Q \cdot F \cdot s^{-1}, \quad (3.5)$$

где Q – заряд в молях на единицу массы, F – число Фарадея, s – удельная поверхность.

Значения констант кислотности поверхностных комплексов рассчитывают, принимая следующие допущения:

$$Q \approx \{\equiv FeOH_2^+\} \text{ при } pH < pH_{\text{тнчпз}}; \quad Q \approx \{\equiv FeO^-\} \text{ при } pH > pH_{\text{тнчпз}}$$

При этом общее количество поверхностных функциональных групп можно представить себе в виде суммы:

$$\equiv FeOHTOT = (\equiv FeOH_2^+ + \equiv FeOH + \equiv FeO^-)$$

Тогда уравнения (3.3) и (3.4) превращаются в:

$$K_{a1}^s = \frac{(\{\equiv FeOHTOT\} - Q)[H^+]}{Q} \text{ при } pH < pH_{\text{тнз}} \quad (3.6)$$

$$K_{a2}^s = \frac{Q[H^+]}{(\{ \equiv FeOHTOT \} - Q)} \text{ при } pH > pH_{ТНЗ} \quad (3.7)$$

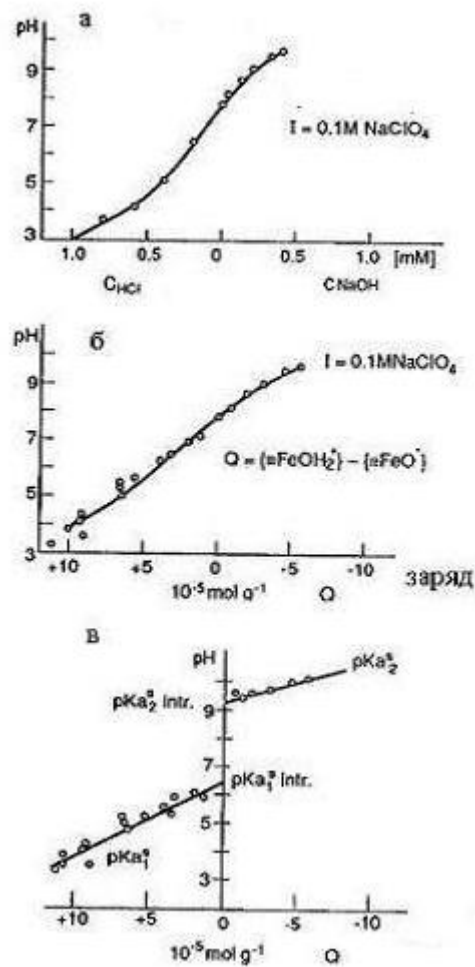


Рис.3.3. Кривая титрования суспензии гетита кислотой и основанием (а), зависимость между величиной заряда и pH, рассчитанная по данным титрования (б) и константы кислотности (в), рассчитанные по уравнениям (3.6) и (3.7). Составлено по Stumm, 1992

По уравнениям (3.6) и (3.7) были рассчитаны условные константы кислотности для каждой точки титрования. Из рис. 3.3.в видно, что значения констант меняются в ходе титрования, поскольку при этом изменяется заряд поверхности, что влияет на кислотность окружающих функциональных групп. Истинные значения констант кислотности могут быть получены только в отсутствии заряда на поверхности, и их можно определить графически путем интерполяции прямой зависимости величин pK от заряда до пересечения с ординатой. Полученные таким способом истинные значения pK_{a1}^s и pK_{a2}^s составили 6,4 и 9,2 соответственно.

Истинное значение $pH_{\text{тчпз}}$ можно найти путем несложных вычислений, логарифмируя уравнения (3.3) и (3.4), и складывая, после логарифмирования, правые и левые части этих уравнений:

$$\begin{aligned} \lg K_{a1}^s + \lg K_{a2}^s &= \\ &= \lg\{\equiv FeOH\} + \lg[H^+] - \lg\{\equiv FeOH_2^+\} + \lg\{\equiv FeO^-\} + \lg[H^+] - \lg\{\equiv FeOH\} \end{aligned}$$

С учетом того, что при значении pH , соответствующем точке нулевого чистого протонного заряда $\{\equiv FeOH_2^+\} = \{\equiv FeO^-\}$, получаем:

$$\begin{aligned} \lg K_{a1}^s + \lg K_{a2}^s &= 2 \lg [H^+] \quad \text{или:} \\ pH_{\text{тчпз}} &= \frac{1}{2}(p K_{a1}^s + p K_{a2}^s) \end{aligned} \quad (3.8)$$

По результатам данного опыта для исследованного гетита:

$$pH_{\text{тчпз}} = \frac{1}{2}(6,4 + 9,2) = 7,8$$

Значения констант кислотности при диссоциации протонов по первой и второй ступеням для некоторых минералов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Значения отрицательного логарифма констант кислотности для некоторых минералов, присутствующих в почвах и почвообразующих породах (составлено по Sahai, Sverjensky, 1997)

Минерал	pK_{a1}^s	pK_{a2}^s
Кварц SiO_2	-1,2	7,2
Аморфный кремнезем SiO_2 n H_2O	-0,7	7,7
Гематит $\alpha\text{-Fe}_2O_3$	5,7	11,3
Гетит $\alpha\text{-FeOOH}$	8,50	9,70

Сумма плотности постоянного заряда и плотности зависимого от pH чистого протонного заряда при фиксированном значении pH на поверхности частицы ($\sigma_0 + \sigma_H$) является функцией степени изоморфного замещения в решетке и количества функциональных групп, способных давать поверхностные комплексы с H^+ и OH^- . Обе характеристики – это свойства, присущие данному минералу, вне зависимости от состава окружающего раствора. Поэтому сумму постоянного заряда и зависимого от pH чистого протонного заряда часто определяют как *истинный поверхностный заряд частицы*.

В нейтрализации заряда частицы принимают участие внутрисферные комплексы, внешнесферные комплексы и ионы, находящиеся в диффузном

слое. Эта часть области раздела является в значительной степени функцией состава окружающего раствора.

Заряд, связанный с наличием внутрисферных комплексов σ_{is} , находится в плоскости, обозначенной как *is*-плоскость на рисунке 3.2. Этот заряд может быть положительным, отрицательным или нулевым. Например, при замещении гидроксильной группы фосфат-ионом поверхность приобретает дополнительный отрицательный заряд, а при замещении протона гидроксильной группы двухвалентным металлом - дополнительный положительный заряд (см. рис. 3.1). Очевидно, что в обоих случаях на поверхности образуются внутрисферные комплексы, т.е. осуществляется специфическая адсорбция.

Заряд, связанный с наличием внешнесферных комплексов σ_{os} , локализован в плоскости, обозначенной как *os*-плоскость на рис. 3.2. Этот заряд также может иметь разный знак и величину. Примерами внешнесферных комплексов являются, например, находящиеся на *os*-плоскости гидратированные катионы Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , а также некоторые анионы. Внешнесферные комплексы отделены от поверхности собственно твердой частицы слоем молекул воды толщиной $\sim 0,3$ нм.

Таким образом, суммарная плотность заряда поверхности частицы σ_p складывается из суммы всех рассмотренных выше компонентов:

$$\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}.$$

Заряд, связанный с наличием ионов в диффузном слое, находятся на внешней стороне плоскости, обозначенной как *d*-плоскость на рис. 3.2. Эти ионы могут иметь как положительный, так и отрицательный заряд и обладают значительно большей подвижностью, чем ионы, формирующие внутри- и внешнесферные комплексы. Вместе с тем, они принимают участие в компенсации заряда поверхности. Ионы в диффузном слое отделены от поверхности частицы слоем молекул воды толщиной $> 0,6$ нм.

Ионы диффузного слоя полностью компенсируют заряд поверхности, сформированный всеми другими слагающими заряд частицы компонентами, и поэтому, в соответствии с правилом электронейтральности: $\sigma_p + \sigma_d = 0$

3.3. Точка нулевого заряда и другие электрохимические характеристики почв

На основе представлений, изложенных в разделе 3.2, поверхность твердой частицы может быть охарактеризована не одной, а несколькими значениями рН точки нулевого заряда, соответствующими отсутствию заряда на той или иной плоскости, показанных на рис. 3.2 (Sposito, 1981, 1984, 1989, Essington, 2004).

Собственно *точка нулевого заряда* рН_{ТНЗ} (английская аббревиатура рН_{ZPC}) – это значение рН, при котором общий чистый заряд поверхности частицы равен 0, т.е. $\sigma_p = 0$, и соответственно – плотность заряда в диффузном слое тоже равна 0. Для некоторых минералов, широко распространенных в почвах и почвообразующих породах, значения рН_{ТНЗ} приведены в табл. 3.2.

Табл. 3.2. Значения рН_{ТНЗ} некоторых минералов почв и почвообразующих пород (составлено по Sverjensky and Sahai, 1996 и Sahai and Sverjensky, 1997)

Минерал	рН _{ТНЗ}
Кварц SiO ₂	2,9
Аморфный кремнезем SiO ₂ n H ₂ O	3,5
Каолинит Al ₄ (OH) ₈ Si ₄ O ₁₀	4,7
Магнетит Fe ₃ O ₄	6,9
Мусковит KAl ₂ (OH) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀]	7,5
Гематит α -Fe ₂ O ₃	8,5
Гиббсит Al(OH) ₃	8,9
Гетит α -FeOOH	9,0

Значение рН точки нулевого заряда – важнейшая электрохимическая характеристика минералов. Очевидно, что при значении рН окружающего раствора, превышающем рН_{ТНЗ}, минерал будет способен к преимущественному поглощению катионов, и что поверхность таких минералов, как гетит и гиббсит (с высокими значениями рН_{ТНЗ}), будет поглощать анионы в широком

диапазоне значений рН. Напротив, если значение рН раствора ниже $pH_{ТНЗ}$, минерал поглощает преимущественно анионы, и такие минералы, как кварц и аморфный SiO_2 и H_2O (с низкими значениями $pH_{ТНЗ}$) проявляют способность к поглощению катионов в широком интервале значений рН.

В связи с этим, наличие в составе твердой фазы почвы минералов с разными значениями $pH_{ТНЗ}$ существенно влияет на процессы поглощения и десорбции химических элементов, присутствующих в почвенных растворах в катионной и анионной формах. В полной мере это положение относится к ионным формам элементов питания и к ионам, присутствующим в токсичных для биоты концентрациях.

Точка нулевого чистого протонного заряда $pH_{ТНЧПЗ}$ (английская аббревиатура – pH_{PZNPC}) – это значение рН, при котором отсутствует заряд на s -плоскости, поскольку равны плотности зарядов протонов и гидроксильных групп, т.е. $q_H = q_{OH}$ и, соответственно, $q_H - q_{OH} = 0$. Величина $pH_{ТНЧПЗ}$ уже была охарактеризована в предыдущем разделе. Очевидно, что $pH_{ТНЧПЗ} = pH_{ТНЗ}$ при отсутствии на поверхности частиц внутри- и внешнесферных комплексов.

Изоэлектрическая точка $pH_{ИЭТ}$ (английская аббревиатура pH_{IEP}) – это значение рН, при котором заряд отсутствует как в кристаллической решетке, так и всех плоскостях, отмеченных на рис. 3.2. Это значит, что при $pH_{ИЭТ}$ $\sigma_0 = \sigma_H = \sigma_{is} = \sigma_{os} = \sigma_d = 0$.

Точка нулевого чистого заряда $pH_{ТНЧЗ}$ (английская аббревиатура pH_{PZNC}) – это значение рН, при котором равны емкости катионного и анионного обмена, т.е. $EKO - EAO = 0$, и, соответственно, отсутствуют неспецифически поглощенные ионы, включая ионы внешнесферных комплексов и ионы в диффузном слое, т.е. $\sigma_{os} + \sigma_d = 0$. При наличии на поверхности внутрисферных комплексов условие, соответствующее $pH_{ТНЧЗ}$, формулируется как $\sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0$. Очевидно, что $pH_{ТНЧЗ} = pH_{ТНЗ}$ при $\sigma_{os} = 0$

Точка нулевого солевого эффекта $pH_{\text{ТНСЭ}}$ (английская аббревиатура pH_{PZSE}) не является в строгом смысле слова точкой нулевого заряда, она представляет собой величину pH , при которой чистый протонный заряд не зависит от ионной силы раствора, т.е. $d\sigma_H/dI = 0$. Параметр $pH_{\text{ТНСЭ}}$ соответствует точке пересечения кривых кислотно-основного титрования исследуемого вещества при проведении титрования на фоне растворов электролита разных концентраций (рис. 3.4). На этом принципе основан наиболее широко распространенный метод определения $pH_{\text{ТНСЭ}}$, который используется, если величина $pH_{\text{ТНСЭ}}$ совпадает со значением $pH_{\text{ТНЧПЗ}}$ (этот вопрос дополнительно обсуждается в разделе 3.4. данной главы).

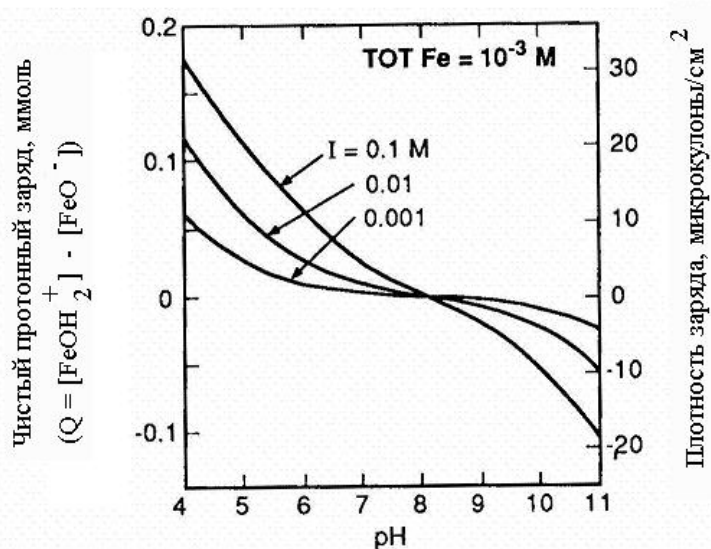


Рис. 3.4. Величина чистого протонного заряда, рассчитанная по кривым титрования суспензии гидроксида Fe на фоне растворов электролита разной концентрации. Плотность суспензии 90 мг/л, $\text{Fe}_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ M}$ (Составлено по Stumm, 1992)

Физический смысл зависимости, изображенной на рис. 3.4, заключается в следующем. Если на поверхности частицы присутствует положительный или отрицательный чистый протонный заряд, величина которого определяется величиной pH раствора, из раствора электролита преимущественно поглощаются анионы или катионы соответственно. При этом, чем больше величина заряда, тем больше будет разница между количеством ионов с проти-

воположными знаками, удерживаемых на поверхности электростатическими силами. Очевидно также, что эта разница будет увеличиваться по мере роста концентрации электролита, которая определяет общее количество положительно и отрицательно заряженных ионов. Поэтому кривые титрования расположены на графике 3.4 таким образом, что при одном и том же значении рН более высокий заряд поверхности соответствует более высокой концентрации электролита во всем диапазоне значений рН, кроме значения рН, равного $pH_{ТНЧПЗ}$.

Если же чистый протонный заряд на поверхности частицы равен 0 при $pH = pH_{ТНЧПЗ}$, и электролит является индифферентным (его катион и анион обладают примерно равным сродством с поверхностью частицы и не образуют внутрисферные комплексы на поверхности частиц), число удерживаемых на поверхности катионов будет приблизительно равно количеству удерживаемых анионов, вне зависимости от их абсолютного количества в растворе, т.е. от концентрации электролита. Поэтому кривые титрования, построенные для растворов электролитов разных концентраций, пересекутся в одной точке, которая соответствует значению $pH_{ТНЧПЗ}$. При этом величины $pH_{ТНЧПЗ}$ и $pH_{ТНСЭ}$ будут совпадать.

Совпадение (или несовпадение) этих величин зависит от состава жидкой и твердой фаз в конкретной системе, в частности – от способности катиона или аниона электролита давать внутрисферные комплексы, а также от наличия в составе твердой фазы почвы носителей постоянного заряда.

Представим себе две системы, в которых одинаковые навески исследуемого компонента почвы находятся в равновесии с двумя растворами одного и того же электролита с разной произвольно выбранной ионной силой I_1 и I_2 , и что в обеих системах установилось одинаковое значение рН, соответствующее $pH_{ТНЗ}$ (Sposito, 1981).

Тогда равенство

$$(\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d)_1 = (\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d)_2 = 0$$

превращается в:

$$(\sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os})_1 = (\sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os})_2,$$

поскольку значения $\sigma_{01} = \sigma_{02}$ (в двух системах были взяты равные количества одного и того же вещества) и $\sigma_{d1} = \sigma_{d2}$ (по условию задачи в обеих системах значение рН соответствует рН_{ТНЗ}).

Очевидно, что равенство чистых протонных зарядов в двух системах теоретически может быть достигнуто только при полном отсутствии как внешне-, так и внутрисферных поверхностных комплексов. В реальных системах при помещении любого из компонентов почвы в раствор электролита полное отсутствие поверхностных комплексов невозможно. Вместе с тем, при соответствующем подборе электролита достигается равенство:

$$(\sigma_H + \sigma_{os})_1 = (\sigma_H + \sigma_{os})_2$$

При этом электролит, который определяют как индифферентный, как отмечалось выше, должен отвечать следующим условиям: 1) он не должен содержать ионы, образующие внутрисферные поверхностные комплексы с исследуемым веществом; 2) входящие в состав электролита катионы и анионы должны обладать близким химическим сродством с сорбционными центрами поверхности, одинаковой валентностью и близкими ионными радиусами в гидратированном состоянии. Таким требованиям в наибольшей степени удовлетворяют растворы NaCl и NaNO₃, при использовании которых можно обеспечить независимость плотности заряда внешнесферных комплексов от концентрации электролита – т.е. от ионной силы раствора. Очевидно, что при этом будут соблюдаться равенства $\sigma_{os1} = \sigma_{os2}$ и, соответственно, $\sigma_{H1} = \sigma_{H2}$, и кривые титрования пересекутся в одной точке, соответствующей точке нулевого чистого протонного заряда и точке нулевого заряда, т.е. $\sigma_{p1} = \sigma_{p2}$ (рис. 3.5А), т.е. в этом случае рН_{ТНСЭ} = рН_{ТНЧПЗ} = рН_{ТНЗ}.

Если в растворе фонового электролита содержатся ионы, дающие внутрисферные комплексы с поверхностью исследуемого вещества, равенство $(\sigma_H + \sigma_{os})_1 = (\sigma_H + \sigma_{os})_2$ не обеспечивается, поскольку плотность заряда внутрисферных комплексов всегда зависит от ионной силы раствора. В этом случае кривые титрования, полученные при разных ионных силах фонового элек-

тролита, пересекаются в точке, расположенной ниже линии нулевого заряда, и $pH_{ТНСЭ} \neq pH_{ТНЧПЗ} \neq pH_{ТНЗ}$ (рис. 3.5Б).

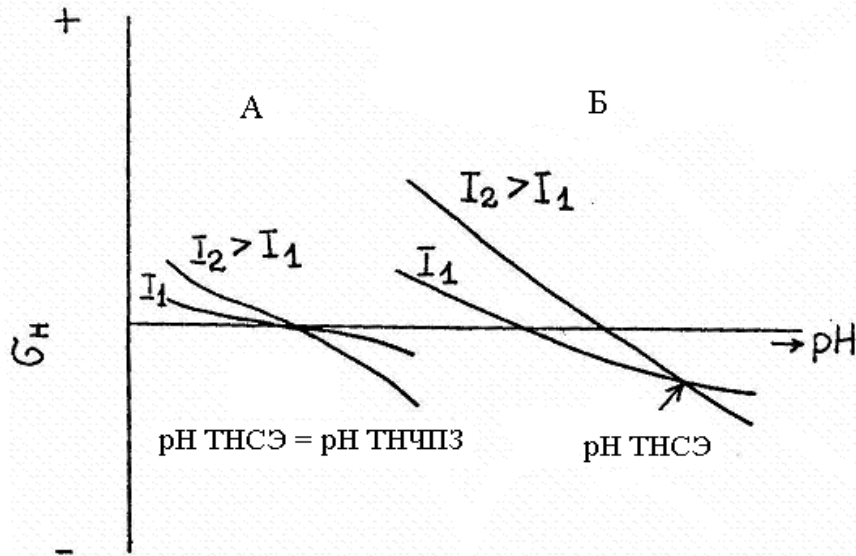
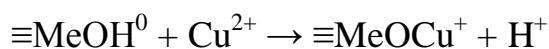


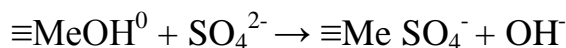
Рис. 3.5. Зависимость заряда поверхности от pH при титровании суспензий почвы в растворе индифферентного электролита (А) и в растворе электролита, содержащего специфически сорбируемые ионы (Б). (Составлено по Sposito, 1981)

Образование поверхностных внутрисферных комплексов, т.е. специфическая адсорбция катионов и анионов, оказывает существенное влияние на значение $pH_{ТНЗ}$. При специфической адсорбции двухвалентных катионов, замещающих протон гидроксильных групп, часть сорбционных центров теряет способность к поглощению протона, приобретая положительный заряд по схеме:



Поэтому нулевой баланс протонов и гидроксильных групп на поверхности достигается при более низкой активности протона в растворе, и значение $pH_{ТНЗ}$ смещается в область более высоких величин.

При специфическом поглощении анионов, т.е. при вытеснении гидроксильных групп по типу некомпенсированного лигандного обмена на поверхности появляются дополнительные отрицательные заряды по схеме:



При этом нулевой баланс протонов и гидроксильных групп на поверхности наблюдается при более высокой активности протона в растворе, и значение $pH_{ТНЗ}$ смещается в область более низких величин.

3.4. Строение поверхности раздела между твердыми частицами почвы и почвенным раствором в понятиях и терминах коллоидной химии

Приложение теории двойного электрического слоя – одного из основополагающих принципов коллоидной химии – к изучению электрохимических характеристик компонентов твердой фазы почв, так же, как и приложение принципов химии координационных соединений, традиционно развивалось преимущественно для минералов оксидов и гидроксидов металлов. В этих минералах практически нет гетеровалентного изоморфизма – источника независимого от pH постоянного заряда. Из предыдущего раздела ясно, что в таких минералах $\sigma_0 = 0$, и потенциал-определяющими ионами являются только протоны и гидроксильные группы.

Поскольку поверхность имеет заряд, вызывающий притяжение ионов противоположного знака, на границе раздела твердой частицы и раствора возникает электрический потенциал, и формируется двойной электрический слой (ДЭС, английская аббревиатура EDL, но в английской литературе применяются и другие обозначения). ДЭС состоит из слоя потенциал-определяющих ионов и слоя ионов, компенсирующих заряд.

Величина потенциала на поверхности раздела Ψ_0 определяется разностью между значением pH в реальной системе и значением $pH_{ТНЗ}$ в этой системе:

$$\Psi_0 = \frac{RT \ln 10}{F} (pH_{ТНЗ} - pH) = 0,059 (pH_{ТНЗ} - pH)_{T=298} \quad (3.9),$$

Модель Гельмгольца. Наиболее простая модель ДЭС была предложена Гельмгольцем (Essington, 2004). В соответствии с моделью (рис. 3.6) поверхность твердой частицы характеризуется равномерным распределением отри-

цательного или положительного заряда с плотностью σ_{HO} , который полностью компенсируется ионами противоположного знака с плотностью заряда σ_{isH} , причем потенциал-определяющие и компенсирующие заряд ионы расположены в параллельных друг другу плоскостях. Потенциал поверхности линейно убывает от значения Ψ_0 до нуля в пределах расстояния между этими плоскостями, соответствующего радиусу противоиона.

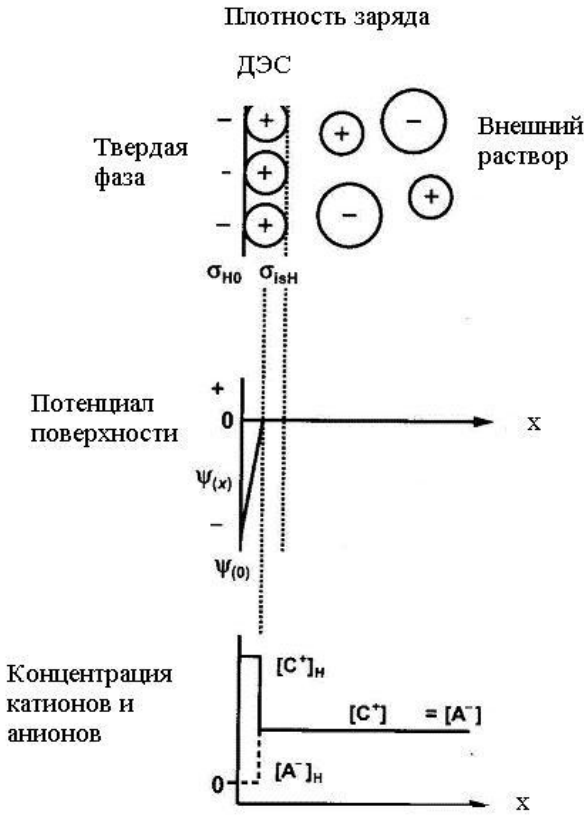


Рис. 3.6. Модель двойного слоя Гельмгольца (Составлено по Essington, 2004)

Концентрация компенсирующих заряд катионов (или анионов, если рассматривается исходно положительно заряженная поверхность) в пределах второго слоя постоянна.

Модель Гельмгольца называют еще моделью с постоянной емкостью, имея в виду, что параллельные друг другу плоскости потенциал-определяющих ионов и противоионов можно рассматривать как конденсатор с емкостью C . Зависимость между зарядом и потенциалом поверхности описывается простым уравнением:

$$\sigma = C\Psi \tag{3.10}$$

В модели Гюи-Чапмена граница раздела между твердой частицей и раствором представляет собой плоскую поверхность с равномерным распределением отрицательного или положительного заряда – так же, как и в модели Гельмгольца, но противоионы подвергаются воздействию противоположно направленных сил электростатического притяжения, и диффузии (рис. 3.7). В результате определенного равновесия между этими силами на границе слоя потенциал-определяющих ионов формируется диффузный слой, в котором могут присутствовать ионы не только противоположного знака, но и того же знака, что и у потенциал-определяющих ионов. В последнем случае концентрация таких ионов в диффузном слое значительно ниже, чем в окружающем растворе за счет сил отталкивания между одноименно заряженными ионами. Концентрация противоионов в пределах диффузного слоя постепенно уменьшается при продвижении от поверхности частицы в окружающий раствор.

Изменение электрического потенциала в зависимости от расстояния x от поверхности описывается нелинейной функцией:

$$\Psi_{(x)} = \Psi_{(d)} = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (3.11)$$

где $\Psi_{(x)} = \Psi_{(d)}$ – потенциал на расстоянии x в пределах диффузного слоя, κ – параметр, равный расстоянию от плоскости противоионов до плоскости, проходящей через центр зарядов в диффузном слое; этот параметр рассчитывают по уравнению:

$$\kappa = ZF \left(\frac{2I(10^3)}{\varepsilon\varepsilon_0 RT} \right)^{0,5} \quad (3.12)$$

где Z – заряд противоиона, F – константа Фарадея (96487К/моль), I – ионная сила раствора (моль/л), ε – диэлектрическая постоянная воды (при 298⁰ К = 78,54К²Дж⁻¹м⁻¹), ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума (8,854*10⁻¹² К²Дж⁻¹м⁻¹), R – газовая постоянная (8,314 Дж моль⁻¹К⁻¹).

Если подставить численные значения констант, получим зависимость величины, обратной κ , от ионной силы и валентности противоиона:

$$\kappa^{-1} = \frac{3,042(10^{-10})}{\sqrt{ZI}} \quad (3.13)$$

где κ^{-1} в метрах, которую иногда не совсем точно определяют как «толщину» диффузного слоя.

Распределение концентрации катионов и анионов в диффузном слое подчиняется уравнению Больцмана:

$$C_x = C_B \exp\left(\frac{-ZF\psi_d}{RT}\right) \quad (3.14)$$

где c_x – концентрация на расстоянии x от поверхности, c_B – концентрация в окружающем растворе.

Подставляя уравнения (3.11) и (3.13) в уравнение (3.14), получаем:

$$C_x = C_B \exp\left(\frac{-ZF\psi_0 \exp(ZI^{0,5} 3,287(10^9)x)}{2,4788(10^3)}\right) \quad (3.15)$$

В модели Гюи-Чапмена зависимость между зарядом и потенциалом поверхности в диффузном слое описывается уравнением:

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2C_0 \varepsilon RT}{\pi}} \sinh \frac{zF\psi_0}{2RT} \quad (3.16)$$

где в дополнение к ранее введенным величинам приняты следующие обозначения: C_0 – концентрация электролита, \sinh – гиперболический синус ($\sinh(y) = \frac{e^{+y} + e^{-y}}{2}$). С учетом уравнений (3.9) и (3.15) можно заключить, что при значении рН, равном рН_{ТНЗ}, правая часть уравнения (3.9) обращается в 0, и, соответственно, правая часть уравнения (3.15) тоже обращается в нуль, т.е. при рН_{ТНЗ} и потенциал поверхности, и заряд поверхности равны 0 вне зависимости от концентрации электролита.

На этой зависимости основан один из наиболее распространенных методов определения рН_{ТНЗ} почв и почвенных компонентов, когда кислотно-основное титрование изучаемого соединения проводят на фоне растворов электролита разных концентраций. Точка пересечения кривых находится на линии, соответствующей чистому нулевому заряду частиц, как это показано на рис. 3.5.А.

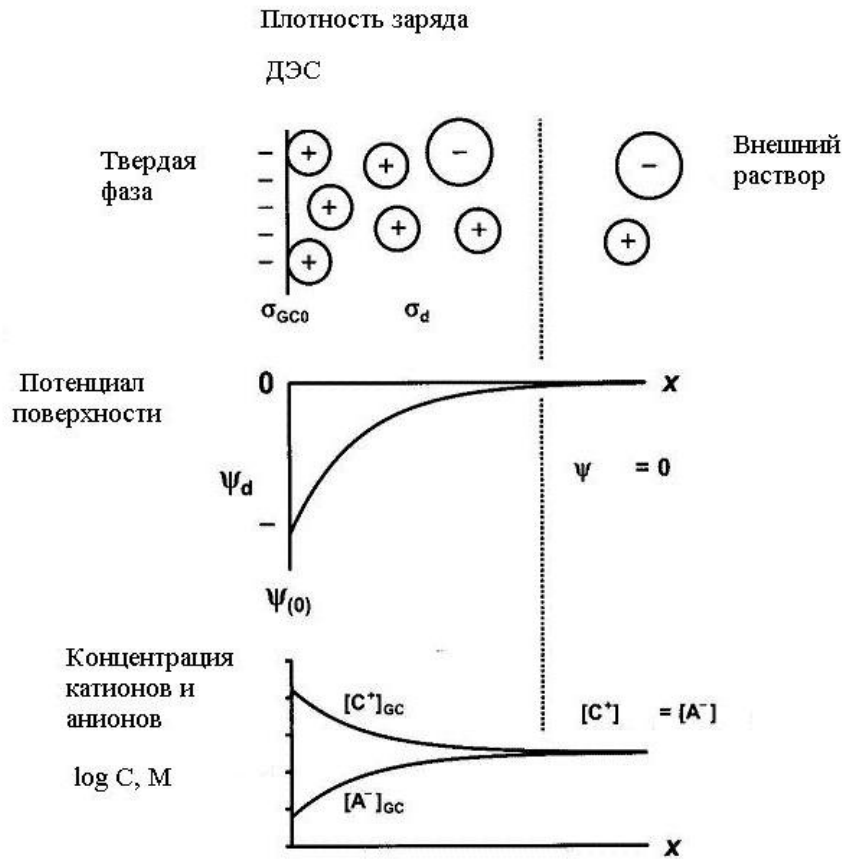


Рис. 3.7. Модель двойного слоя Гюн-Чапмена. (Составлено по Essington, 2004)

На рис. 3.8 показаны параметр κ и изменение концентраций катионов и анионов в пределах диффузного слоя, рассчитанное по уравнению (3.15) для одновалентных и двухвалентных ионов при разных ионных силах раствора.

Из рисунка видно, что толщина диффузного слоя и параметр κ^{-1} в соответствии с уравнениями (3.12) и (3.13) находится в обратной линейной зависимости от величины заряда противоиона и в обратной зависимости от корня квадратного из ионной силы раствора. Это значит, что толщина диффузного слоя и параметр κ^{-1} будут вдвое больше для одновалентных катионов по сравнению с двухвалентными, и что при снижении ионной силы раствора в 100 раз эти показатели возрастут в 10 раз.

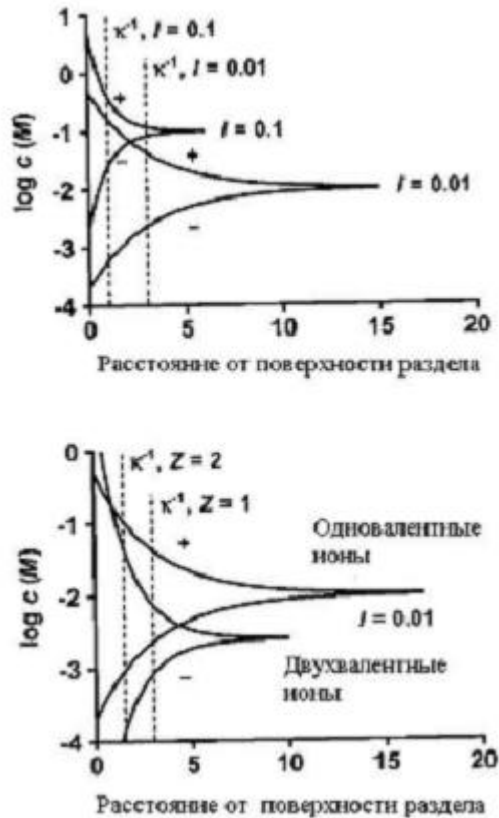


Рис. 3.8. Зависимость параметра κ и концентрации катионов и анионов от расстояния от поверхности раздела при разных ионных силах. (Составлено по Essington, 2004)

Модель Штерна представляет собой сочетание подходов Гельмгольца и Гюи-Чапмена (рис. 3.9) к описанию строения поверхности раздела коллоидной частицы и окружающего раствора. В соответствии с моделью на заряженной поверхности потенциал-определяющих ионов находится слой плотно упакованных противоионов с постоянной концентрацией, как это предполагает модель Гельмгольца. Далее следует диффузный слой Гюи-Чапмена. Уравнения, описывающие изменение концентраций катионов и анионов в пределах плотноупакованного и диффузного слоев, взяты соответственно из моделей Гельмгольца и Гюи-Чапмена.

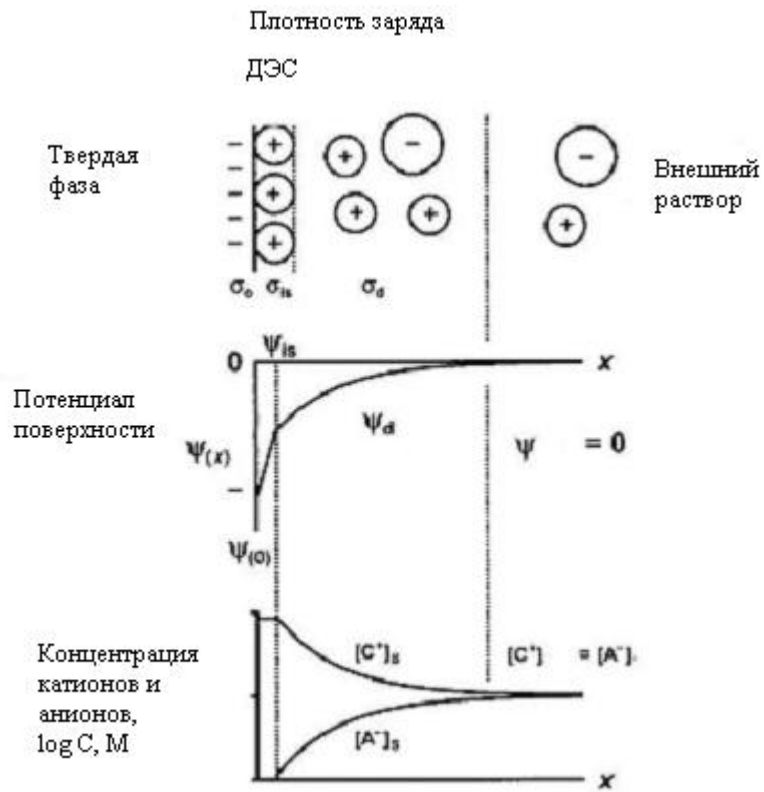


Рис. 3.9. Модель тройного слоя Штерна (составлено по Essington, 2004)

Глава 4. Адсорбция и сорбция

4.1. Общие положения

Адсорбцию определяют как процесс аккумуляции вещества на границе раздела фаз. Адсорбция отличается от процесса осаждения вещества из раствора тем, что в последнем случае формируется трехмерная молекулярная структура на поверхности твердых фаз или в виде самостоятельных частиц.

Процесс адсорбции протекает с участием различных типов взаимодействий: (1) при *химических* взаимодействиях развиваются ковалентные, водородные и координационные связи; (2) *электростатические* взаимодействия происходят по типу ион-ион и ион-диполь; (3) *физические* взаимодействия включают диполь-дипольные и некоторые другие типы взаимодействий (Israelashvili, 1985, цит. по Пинский, 1997). При этом специфическая адсорбция осуществляется в плотной части двойного электрического слоя, она происходит с участием ковалентных и координационных связей, действующих на короткие расстояния, и по этому типу взаимодействий формируются внутрисферные комплексы. Неспецифическая адсорбция обусловлена преимущественно кулоновскими силами, действующими на относительно большие расстояния, и по этому типу взаимодействий формируются внешнесферные комплексы на поверхности частиц и в диффузном слое.

Еще одним широко распространенным типом взаимодействий являются *гидрофобные* взаимодействия. Они проявляются в отношении адсорбции неионных неполярных соединений в тех случаях, когда энергия водородной связи между молекулами воды оказывается выше, чем энергия связи между молекулами воды и молекулами неполярных соединений. Гидрофобные взаимодействия обеспечиваются относительно слабыми и короткодействующими силами Ван дер Ваальса.

Способность почв и почвенных компонентов к адсорбции различных соединений является важнейшим почвенным свойством – она контролирует

возможность миграции в почвах и сопредельных средах элементов питания растений и загрязняющих веществ, присутствующих в почвенных растворах в форме истинных или коллоидных растворов.

Реакции адсорбции и десорбции протонов на поверхности определенных компонентов твердой фазы почвы тесно связаны с кислотно-основным состоянием почвы, они приводят к изменению заряда поверхности и, соответственно – к изменению способности поглощать другие растворенные соединения.

Таким образом, процессы адсорбции самым существенным образом влияют на основные функции почвы – ее плодородие и защитные экологические функции.

К настоящему времени наиболее детально исследованы процессы адсорбции, происходящие на границе раздела твердая фаза почвы – почвенный раствор. Результаты исследований по этой проблеме содержатся в большом количестве экспериментальных работ и обобщены в ряде монографий и учебников по химии почв (Орлов, 1992, Sposito, 1984, 1989, Stumm, 1992, Sparks, 1998, Essington, 2004 и др.).

Современные представления об адсорбции газов на поверхности твердых частиц почвы и при взаимодействии с почвенным раствором нашли отражение в недавно опубликованной монографии А.В.Смагина (2005).

Основная проблема, возникающая при изучении процесса адсорбции веществ почвами и при разработке соответствующих математических моделей, связана с поликомпонентностью и полидисперсностью почвы, которые приводят к энергетической и стерической гетерогенности сорбционных центров на поверхности твердых частиц. При попытках решить эту проблему применяются два методологических подхода – механистический и полуэмпирический (Sparks, 1999, Essington, 2004).

При использовании механистического подхода почву рассматривают как смесь определенных компонентов, для каждого из которых разрабатываются модели адсорбции различных соединений, исходя из теоретических

принципов химии координационных соединений и (или) теории двойного электрического слоя. Однако, при экстраполяции результатов, полученных для отдельных почвенных компонентов, на почву в целом не всегда обеспечивается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных, вследствие взаимодействия между отдельными компонентами, которое может существенно изменять их сорбционные характеристики.

Реализация полуэмпирического подхода предполагает использование в качестве теоретической основы закона действия масс и баланса масс, но не обязательно требует точного знания механизма процессов адсорбции и десорбции.

В последние десятилетия большой прогресс в изучении процессов адсорбции в почвах был достигнут с применением наиболее современных методов исследования, в частности – синхротронной техники в различных вариантах – микрофлюоресценции (Sutton, Rivers, 1999), микродифракции, анализа рентгеновских спектров вблизи края полосы поглощения, расширенного анализа тонкой структуры спектров поглощения (Тео, 1986). Обзор литературы по использованию этих методов при исследовании адсорбции тяжелых металлов почвами дан в работах Ю.Н.Водяницкого (2005, 2007).

В соответствии с принципами термодинамики, адсорбция – это самопроизвольный процесс, направленный на снижение свободной энергии поверхности раздела и на выравнивание химических потенциалов веществ в объеме системы и на границе раздела фаз. Этот процесс может быть описан уравнением Гиббса (Stumm, 1992):

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\delta\gamma}{\delta \ln a_i} \right)_{T,p} \quad (4.1)$$

где Γ_i – концентрация i -ого компонента на поверхности раздела (моль/м²), γ – поверхностное натяжение на поверхности раздела (Дж/м²), a_i – активность i -ого компонента в жидкой фазе.

Из уравнения (4.1) следует, что вещества, снижающие поверхностное натяжение ($\delta\gamma/\delta \ln a_i < 0$), будут аккумулироваться на границе раздела. Из-

вестно, что электролиты несколько повышают поверхностное натяжение, а большая часть органических молекул, особенно жирные кислоты с длинными алифатическими цепочками, обладают противоположным эффектом.

Амфифильные молекулы на границе раздела фаз ориентируются определенным образом, причем на поверхности раздела вода – воздух они направлены своими гидрофильными группами к воде, а своей гидрофобной составляющей – к воздуху. На границе раздела твердая фаза – раствор ориентация амфифильных молекул зависит от относительного сродства гидрофильных и гидрофобных групп к молекулам растворителя (воды) и к твердой поверхности.

Величина поверхностного натяжения на границе раздела твердой и жидкой фаз не поддается прямому экспериментальному определению. Вместе с тем, показано, что минералы класса оксидов и гидроксидов, в частности кварц, помещенные в водную среду, характеризуется максимальной величиной поверхностного натяжения на границе раздела твердой и жидкой фаз при значении рН, соответствующей точке нулевого заряда. Адсорбция ионов на поверхности частиц кварца приводит к снижению поверхностного натяжения (Parks, 1984, цит. по Stumm, 1992) и, соответственно, к уменьшению поверхностной энергии на границе раздела.

При описании процессов собственно адсорбции пользуются следующими понятиями и терминами. *Адсорбентом* называют твердое вещество, на поверхности которого осуществляется аккумуляция какого-либо соединения из раствора. Вещество, которое накапливается на поверхности раздела фаз, называется *адсорбатом*. Иногда используют еще понятие и термин *адсорбтив* – для определения того или иного соединения, которое присутствует в растворе, и потенциально может аккумуляроваться на границе раздела фаз.

При *абсорбции* взаимодействие между компонентами твердой и жидкой фазами не ограничивается поверхностью раздела, а происходит проникновение вещества из раствора вглубь структуры, т.е. имеет место поглощение во всем объеме этой структуры.

Если при взаимодействии твердой и жидкой фаз в растворе происходит снижение концентрации вещества, но механизм этого процесса остается неизвестным, применяют понятие и термин *сорбция* или *поглощение*. В этом случае твердую фазу определяют как *сорбент* (*поглотитель*), поглощенное вещество – как *сорбат*, а вещество в растворе, которое может быть поглощено – как *сорбтив*.

В заключение следует отметить, что одним из необходимых звеньев процесса адсорбции является вытеснение адсорбатом веществ, ранее находящихся на сорбционных центрах адсорбента, – т.е. реакция обмена.

4.2. Типы и уравнения изотерм адсорбции

Наиболее простым уравнением, которое широко используется при описании процесса адсорбции, является расчет так называемого *коэффициента распределения* K_d , который представляет собой отношение количества поглощенного вещества q (моль·кг⁻¹ или граммы·кг⁻¹) к равновесной концентрации c_{eq} вещества в растворе (моль·л⁻¹ или граммы·л⁻¹). Коэффициент распределения получают по результатам измерений в эксперименте с одной исходной и, соответственно, с одной равновесной концентрацией адсорбата:

$$K_d = \frac{q}{c_{eq}} \quad (4.2)$$

Очевидно, что размерность коэффициента распределения – это единицы объема на единицу массы.

Изотерма адсорбции представляет собой график зависимости количества адсорбированного вещества от равновесной концентрации вещества, построенный по результатам измерений в экспериментах с серией растворов с различными исходными и, соответственно, с различными равновесными концентрациями адсорбата. Изотерму адсорбции получают при фиксированных температуре, давлении и ионной силе раствора.

По Джайлсу (Джайлс и др., 1987, Giles et al., 1974) экспериментально получаемые изотермы адсорбции могут быть отнесены к одному из четырех типов, имеющих разную форму в соответствии с определенными особенностями процесса адсорбции в каждом из случаев (рис. 4.1).

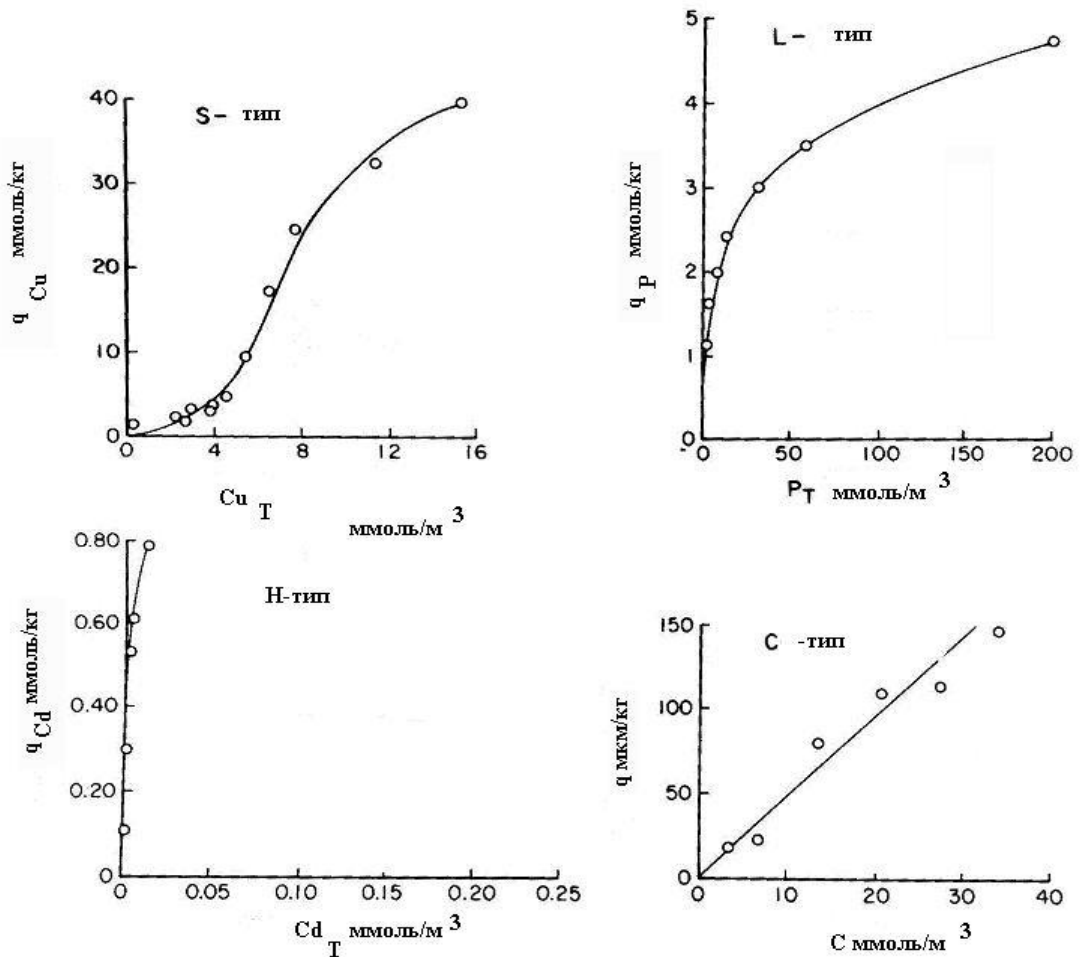


Рис. 4.1. Четыре типа изотерм адсорбции (составлено по Sposito, 1989)

S-форма изотермы (рис. 4.1.а) характеризуется малым наклоном кривой в области малых концентраций; по мере возрастания равновесной концентрации наклон увеличивается. На рис. 4.1.а такую форму имеет изотерма адсорбция Cu^{2+} тяжелосуглинистой почвой из раствора, содержащего, помимо Cu^{2+} , органические лиганды. При малых концентрациях Cu^{2+} основная часть ионов этого металла остается в растворе в виде растворимых комплексов, т.к. сродство с органическими лигандами у ионов Cu^{2+} выше, чем у этого иона с поверхностью почвенных частиц. Поэтому количество адсорбированных почвой ионов относительно невелико. При увеличении концентрации

металла в растворе без возрастания концентрации лигандов способность органического вещества образовывать комплексы с Cu^{2+} оказывается исчерпанной, и ионы металла начинают интенсивно адсорбироваться на поверхности твердой фазы системы. S-форма изотермы адсорбции, особенно при поглощении органических молекул, иногда наблюдается также в тех случаях, когда молекулы адсорбата закрепляются на поверхности адсорбента, и на вновь созданной поверхности продолжается процесс адсорбции.

L-форма изотермы (рис. 4.1.б), чаще других используется при описании экспериментальных результатов в опытах по адсорбции; эта форма свидетельствует о том, что при низких концентрациях адсорбата он имеет относительно высокое химическое сродство с поверхностью адсорбента. По мере заполнения сорбционных центров уменьшается количество незаполненных сорбционных позиций и соответственно – снижается количество адсорбированного вещества. На рис. 4.1.б L-форму имеет изотерма поглощения фосфатов супесчаной почвой.

H-форма изотермы представляет собой частный случай L-формы, но с еще более крутым начальным участком кривой, что свидетельствует об очень высоком сродстве адсорбата к поверхности адсорбента. Такое сродство обычно наблюдается при образовании внутрисферных комплексов или при очень сильном Ван-дер-Ваальсовском взаимодействии. На рис. 4.1.в H-форму имеет изотерма адсорбции Cd^{2+} суглинистой каолинистой почвой при очень низких концентрациях Cd^{2+} в растворе.

C-форма изотермы соответствует прямой линии, наклон которой не изменяется при увеличении равновесной концентрации, пока адсорбат не займет все возможные сорбционные центры. Такой тип изотермы обычно наблюдается при адсорбции неионных и гидрофобных соединений. На рис. 4.1.г показана изотерма адсорбции инсектицида паратиона ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{PS}$) из раствора гексана глинистой почвой.

Экспериментально полученные зависимости количества адсорбата от его равновесной концентрации в растворе аппроксимируют с помощью раз-

личных уравнений, среди которых чаще всего используются уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха, Фрумкина и линейное уравнение адсорбции.

Уравнение Ленгмюра соответствует изотерме L-формы, и первоначально было выведено для описания адсорбции газов на твердой поверхности при следующих допущениях:

- адсорбция осуществляется на определенных сорбционных центрах;
- все сорбционные центры энергетически однородны;
- на поверхности образуется монослой сорбата, причем максимальная адсорбция достигается при заполнении всех сорбционных центров сорбатом;
- в пределах всей поверхности теплота адсорбции одинакова;
- молекулы адсорбата не взаимодействуют друг с другом;
- объем монослоя и энергия адсорбции не зависят от температуры;
- система находится в состоянии равновесия.

Впоследствии уравнение Ленгмюра стали широко использовать для описания адсорбции вещества из раствора на твердой поверхности, в том числе и при описании процесса адсорбции веществ, присутствующих в почвенном растворе, на твердой фазе почв. Это уравнение записывают следующим образом:

$$q = \frac{bK_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (4.3)$$

где величины b и K_L являются константами. В простых физических системах константы имеют определенный физический смысл (рис. 4.2). Параметр b соответствует максимальной адсорбции и имеет размерность такую же, как q ; константу K_L можно определить как меру интенсивности адсорбции, размерность этой величины такая же, как у коэффициента распределения – т.е. единица объема, отнесенная к единице массы адсорбента; произведение $b \cdot K_L$ – это наклон самого начального участка изотермы при $q \rightarrow 0$.

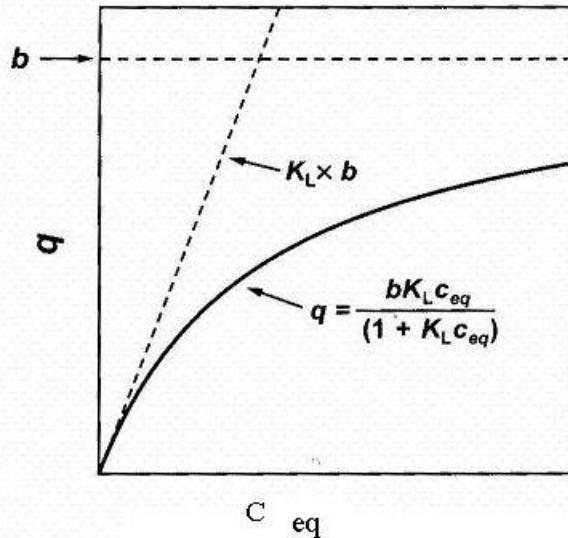
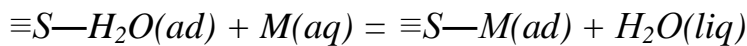


Рис. 4.2. Изотерма Ленгмюра и ее параметры

Уравнение Ленгмюра является термодинамическим и может быть выведено из закона действия масс, что подтверждается следующими несложными расчетами. Пусть $\equiv S-H_2O(ad)$ – сорбционный центр на твердой поверхности с адсорбированными на нем молекулами воды, и $M(aq)$ – адсорбтив, находящийся в растворе. Реакцию адсорбции вещества M на твердой поверхности с одновременным вытеснением в раствор молекул воды с сорбционного центра можно записать следующим образом (Essington, 2004):



Тогда справедливо уравнение для константы равновесия реакции обмена (если обмен осуществляется на одном типе энергетически однородных центров):

$$K_{ex} = \frac{(\equiv S-M)(H_2O)}{(\equiv S-H_2O)(M)} \quad (4.4)$$

При допущении, что активность адсорбированных компонентов равна их мольным долям на поверхности N и что активность адсорбата можно аппроксимировать его концентрацией, получаем:

$$K_{ex} = \frac{(N_{\equiv S-M})(H_2O)}{(N_{\equiv S-H_2O})(C_M)} \quad (4.5)$$

Очевидно, что если на поверхности нет других адсорбатов, кроме M и воды, уравнение (4.5) можно переписать как:

$$K_{ex} = \frac{(N_{\equiv S-M})(H_2O)}{(1 - N_{\equiv S-M})(C_M)} \quad (4.6)$$

Решаем это уравнение в отношении $N_{\equiv S-M}$:

$$N_{\equiv S-M} = \frac{\frac{K_{ex} C_M}{(H_2O)}}{1 + \frac{K_{ex} C_M}{(H_2O)}} \quad (4.7)$$

Принимая, что активность воды равна единице, получаем:

$$N_{\equiv S-M} = \frac{K_{ex} C_M}{1 + K_{ex} C_M} \quad (4.8)$$

Поскольку молярная доля сорбата N представляет собой количество молей адсорбированного вещества n_M , деленное на общее число сорбционных центров $n_{\equiv S}$, т.е. $N = n_M / n_{\equiv S}$, уравнение (4.8) превращается в:

$$n_M = \frac{K_{ex} C_M n_{\equiv S}}{1 + K_{ex} C_M} \quad (4.9)$$

Разделив правую и левую стороны уравнения (4.9) на массу сорбента m , получаем уравнение Ленгмюра:

$$q = \frac{bK_{ex} C_M}{1 + K_{ex} C_M} \quad (4.10),$$

где b - максимальная адсорбция ($n_{\equiv S}/m$), q - количество адсорбированного вещества в молях на единицу массы сорбента в условиях равновесия, C_M - равновесная концентрация c_{eq} , $K_{ex} = K_L$.

Константы уравнения Ленгмюра обычно получают, используя уравнение в линейной форме. Очевидно, что уравнение (4.10) можно записать как:

$$q + qK_L C_{eq} = bK_L C_{eq} \quad (4.11)$$

Делим правую и левую части уравнения (4.11) на C_{eq} ; тогда после перестановки получаем:

$$q/C_{eq} = bK_L - qK_L \quad (4.12)$$

Из уравнения (4.2) следует, что в левой части уравнения (4.12) стоит коэффициент распределения K_d , т.е.

$$K_d = bK_L - qK_L \quad (4.13)$$

Очевидно, что построенный по экспериментальным результатам график зависимости K_d от q , должен отражать обратную линейную зависимость между этими величинами. При этом тангенс угла наклона прямой будет соответствовать константе K_L , а свободный член – произведению bK_L ; величину максимальной адсорбции можно получить, разделив свободный член на константу.

Вывод уравнения Ленгмюра и его линейной формы дополнительно приведен в приложении (1) к главе 4.

Как было отмечено выше, уравнение Ленгмюра адекватно описывает процесс адсорбции только в определенных условиях, которые в отношении реальных систем, не всегда соблюдаются, особенно условие энергетической однородности сорбционных центров. Для описания адсорбции на поверхности окристаллизованных соединений с дискретным распределением различных сорбционных центров по величине константы Ленгмюр предложил уравнение (Пинский, 1997):

$$q = \sum_i \frac{a_i p}{p + b_i} \quad (4.14)$$

где a_i и b_i – соответственно максимальная адсорбция и константа Ленгмюра для i -ой группы сорбционных центров (аналогичные параметрам b и K_{ex} или K_L в уравнениях (4.5) – (4.13)), p – равновесное давление газа (аналог C_{eq} в предыдущих уравнениях). Очевидно, что при непрерывном распределении сорбционных центров уравнение (4.14) превращается в:

$$q = \int_i \frac{ap}{p + b} dS \quad (4.15),$$

где S – поверхность образца. Недостатком этого подхода является то, что интеграл берется по всей поверхности образца без выделения и группировки сорбционных центров по параметру b (Зельдович, 1984, цит. по Пинский, 1997).

Проблема энергетической неоднородности сорбционных центров всегда возникает при описании процесса адсорбции в такой поликомпонентной, полидисперсной и полифункциональной системе, как почва. В некоторых

случаев проблема успешно решается при использовании модели Ленгмюра с двумя типами сорбционных центров, каждый из которых характеризуется своими собственными параметрами b и K_L . Очевидно, что в этом случае будет справедливо равенство:

$$q = \frac{b_1 K_{L1} C_{eq}}{1 + K_{L1} C_{eq}} + \frac{b_2 K_{L2} C_{eq}}{1 + K_{L2} C_{eq}} \quad (4.16),$$

где обозначения 1 и 2 относятся к параметрам первого и второго типов сорбционных центров. При этом график зависимости K_d от q , построенный по экспериментальным результатам, представляет собой ломаную линию, состоящую из двух отрезков с разными углами наклона и разными свободными членами. Графически можно рассчитать любую из четырех констант.

Несмотря на поликомпонентность и полифункциональность твердой фазы почв, уравнение Ленгмюра для одного типа сорбционных центров (уравнение 4.3), в ряде случаев хорошо описывает полученные экспериментально зависимости с высокими значениями коэффициента детерминации, и поэтому оно широко используется в химии почв при изучении адсорбции веществ из раствора на твердой фазе.

Такое совпадение иногда связано с резким доминированием сорбционных центров одного определенного типа или с наличием сорбционных центров с близкими величинами сродства с твердой поверхностью, но может объясняться и совокупным влиянием ряда случайных факторов. Очевидно, что в последнем случае константам не следует придавать точного исходного физического смысла, скорее их можно рассматривать как эмпирические величины, а само уравнение – как уравнение, аппроксимирующее экспериментально полученную изотерму.

В многочисленных экспериментальных работах по адсорбции веществ почвами и почвенными компонентами выявлена тесная зависимость между константами уравнения Ленгмюра и рядом свойств почв. К таким свойствам относятся величина рН, насыщенность основаниями ППК, содержание и минералогический состав илистой фракции, содержание и состав органического

вещества, количество несиликатных соединений Fe и Al и другие, определяющие сорбционные характеристики почв.

Выявление тесных регрессионных зависимостей между константами уравнения Ленгмюра и рядом почвенных показателей также способствовало широкому использованию этого уравнения при описании адсорбции различных веществ в почвах и при прогнозе их миграции в почвах и ландшафтах.

Уравнение Фрейндлиха не имеет такой теоретической термодинамической основы, как уравнение Ленгмюра, хотя в какой-то мере оно отражает представления об энергетической неоднородности сорбционных центров. В целом это уравнение можно рассматривать как эмпирическое и использовать при описании изотерм S-, H- и C- типов. Уравнение Фрейндлиха является степенным и выглядит следующим образом:

$$q = K_F C_{eq}^N \quad (4.17)$$

где q – количества адсорбированного вещества в молях или в единицах массы на единицу массы адсорбента, K_F – константа Фрейндлиха, C_{eq} – равновесная концентрация, N – показатель степени, варьирующий в интервале от 0 до 1. Константы K_F и N – эмпирические, но, как было показано Спозито (Sposito, 1980), величину N можно рассматривать как показатель неоднородности сорбционных центров – она приближается к 0 по мере возрастания неоднородности и стремится к 1 при увеличении их однородности.

Уравнение Фрейндлиха удобно использовать в линейной форме после логарифмирования:

$$\log q = \log K_F + N \log C_{eq} \quad (4.18)$$

Очевидно, что величину N можно определить по тангенсу угла наклона прямой, а $\log K_F$ – как точку пересечения прямой с ординатой.

Уравнение Фрумкина (известное также как уравнение Фрумкина-Фаулера- Гуггенхейма) отличается от других уравнений тем, что при его использовании принимается во внимание возможное взаимодействие между

молекулами адсорбированного вещества (Stumm, 1992). Уравнение записывают следующим образом:

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(-2a\Theta) = B[A] \quad (4.19),$$

где B – константа адсорбции, $[A]$ – равновесная концентрация адсорбтива, a – коэффициент взаимодействия между молекулами адсорбата, Θ – мольная доля поверхности, занятой адсорбатом от общей поверхности адсорбента.

Нетрудно заметить, что уравнение Фрумкина отличается от уравнения Ленгмюра (4.6) введением дополнительного множителя в левой части уравнения, и что при $a = 0$ оба уравнения становятся идентичными друг другу. Если молекулы адсорбата притягиваются друг к другу, $a > 0$, если они отталкиваются друг от друга, $a < 0$.

На рис. 4.3 показаны результаты эксперимента по адсорбции каприловой кислоты ($C_7H_{15}COOH$) на гидрофобной поверхности жидкой ртути при рН 4. (Поверхность жидкой ртути далека по своим свойствам от большинства поверхностей раздела, встречающихся в почвах. Вместе с тем, ее часто используют в качестве модельной гидрофобной поверхности в опытах при изучении процессов адсорбции). На рис. 4.3.а экспериментальные точки нанесены на график, построенный в координатах уравнения (4.6) Ленгмюра после логарифмирования, на рис. 4.3.б те же экспериментальные результаты нанесены на график, соответствующий уравнению Фрумкина после логарифмирования при параметре a , равным 1. Из рисунка видно, что между $[\log \frac{\Theta}{1-\Theta} - \frac{2a\Theta}{\ln 10}]$ и $\log C$ существует прямая линейная зависимость, следовательно, уравнение Фрумкина удовлетворительно аппроксимирует полученные данные.

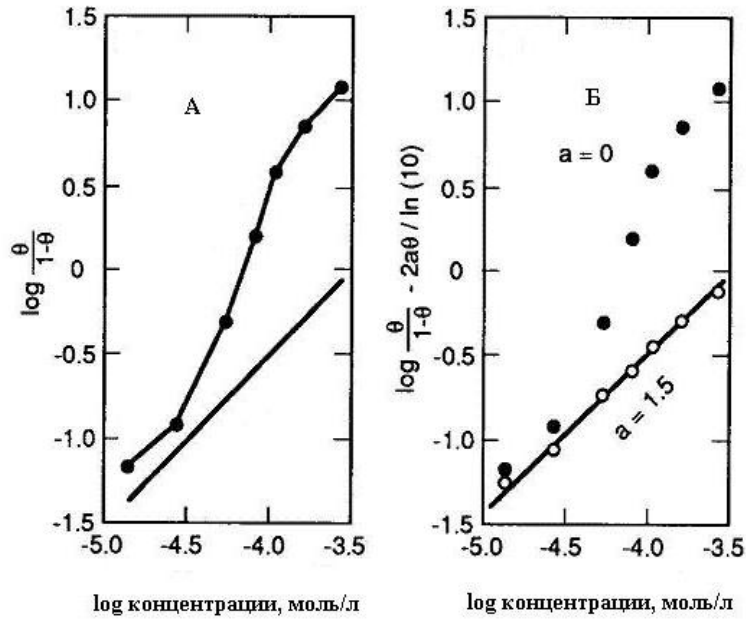


Рис. 4.3. Построенные в логарифмическом масштабе кривые адсорбции каприловой кислоты на гидрофобной поверхности жидкой ртути. Черные точки соответствуют экспериментальным результатам. Прямая линия на графике А соответствует уравнению Ленгмюра. Остальные пояснения в тексте. (Составлено по Stumm, 1992)

Линейное уравнение адсорбции соответствует С-типу изотермы и записывается как:

$$q = K_p C_{eq} \tag{4.20}$$

Эта зависимость аналогична уравнению (4.2) для коэффициента распределения K_d , но в (4.20) для коэффициента K используется несколько иное обозначение – K_p , т.к. линейное уравнение адсорбции иногда относят к так называемой «разделительной» адсорбции, и используют понятие и термин «коэффициент разделения» (в английском языке разделение – «partition», отсюда аббревиатура K_p). Механизм «разделительной» адсорбции иногда рассматривают как «растворение» сорбата в твердой фазе сорбента (Sawhney, Brown, 1989). Очевидно, что уравнение (4.20) аналогично уравнению Фрейндлиха при условии, что $N = 1$. Использование линейного уравнения адсорбции обсуждается также в следующем разделе данной главы.

4.3. Сорбция с участием специфических и неспецифических органических соединений

Изучение процессов сорбции в почвах с участием органических соединений имеет первостепенное значение и развивается в нескольких направлениях.

Во-первых, органическое вещество почв само является уникальным нативным сорбентом, определяющим способность почв обеспечивать высокую буферность в отношении большинства элементов питания и поллютантов. Роль этого сорбента повышается в связи с тем, что даже при низком содержании органического вещества оно может образовывать пленки, покрывающие поверхности минеральных частиц и агрегатов и существенно влиять на их сорбционные характеристики. Анализ и обобщение имеющихся экспериментальных результатов по этой проблеме содержатся в монографиях отечественных и зарубежных специалистов в области изучения органического вещества (Орлов, 1990, Stevenson, 1994 и др.).

Во-вторых, в настоящее время все большее распространение приобретает загрязнение почв органическими соединениями различного происхождения и состава. Известно, что в районах нефтедобычи в твердую и жидкую фазу почв попадает большое количество нефти, нефтепродуктов, полициклических углеводородов и других органических соединений, представляющих экологическую опасность. На землях, вовлеченных в сельскохозяйственное использование, экологический риск связан с загрязнением почв пестицидами, значительная доля которых относится к органическим соединениям. В больших городах и вблизи автомагистралей в почву попадают разнообразные токсичные органические соединения в связи, источником которых является автотранспорт. Широкомасштабные исследования по адсорбции органических соединений почвами и почвенными компонентами выполняется не только почвоведомы, но и химиками, технологами и другими специалистами.

Большое влияние на процессы адсорбции органических соединений оказывают широко варьирующие гидрофильно-гидрофобные свойства органического вещества самих почв и органических соединений, которые поглощаются почвой. Это положение относится в равной мере, как к нативному органическому веществу почв, так и к органическим соединениям антропогенного происхождения в составе твердой фазы почв и почвенного раствора. Среди тех и других широкое распространение имеют амфифильные органические соединения, в состав молекул которых входят гидрофильные ионные фрагменты (карбоксильные и аминогруппы) и гидрофобные компоненты – ароматические кольца и неполярные алкильные цепи.

Адсорбция гидрофобных соединений. Адсорбция гидрофобных соединений на твердой поверхности во многих случаях подчиняется линейному уравнению адсорбции и соответствует С-форме изотермы. При этом, чем меньше растворимость гидрофобного соединения в воде, тем выше значения K_p . Из компонентов твердой фазы почвы наибольшую способность поглощать гидрофобные молекулы проявляет органическое вещество почв, в то время как глинистые минералы, минералы группы оксидов и гидроксидов Fe и Al и величина pH не оказывают существенного влияния на процесс адсорбции. Считается, что гидрофобные соединения могут проникать вглубь молекул органических веществ («растворяться» в них) и удерживаться там силами Ван дер Ваальса. Очевидно, что в этом случае процесс поглощения более правильно определять как абсорбцию, а не как адсорбцию.

Рис. 4.4 иллюстрирует прямую линейную зависимость коэффициента разделения от логарифма содержания органического вещества для некоторых хлор-замещенных ароматических углеводородов при их адсорбции взвешенным материалом грунтовых вод, речными и озерными осадками. Известно, что эти углеводороды часто присутствуют в почвах и сопредельных средах в токсичных для биоты концентрациях.

Поскольку при адсорбции гидрофобных соединений почвами и осадками существует прямая линейная зависимость коэффициента разделения K_p от содержания органического вещества, этот коэффициент принято нормировать по содержанию органического вещества, получая нормированный коэффициент K_{OC} :

$$K_{OC} = \frac{K_p}{f_{OM}} \quad (4.21)$$

где f_{OM} – содержание органического вещества.

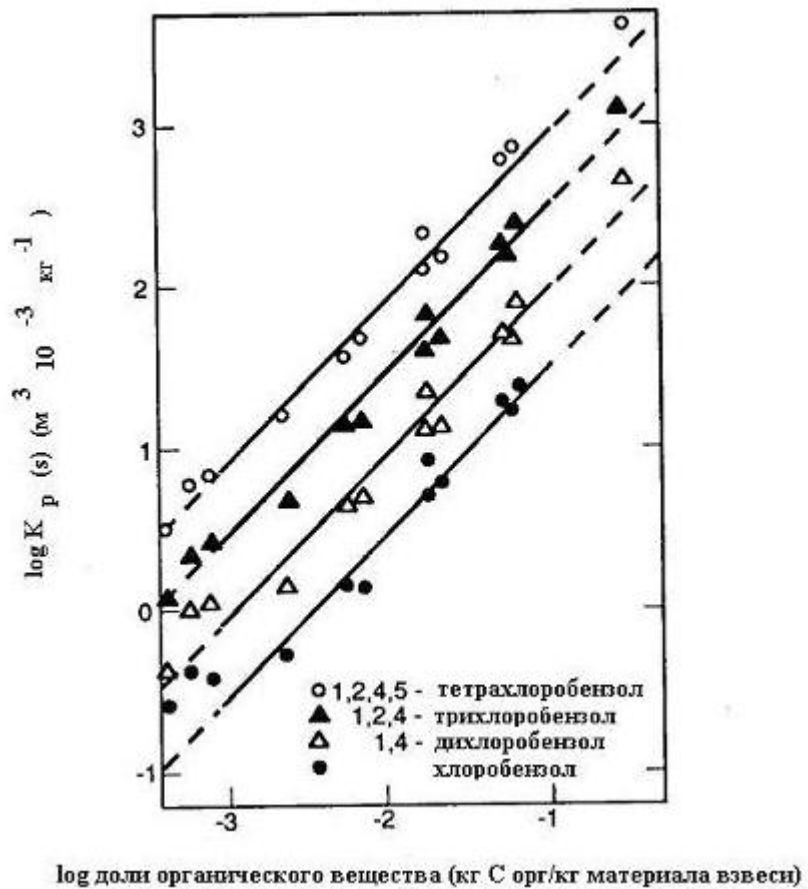


Рис. 4.4. Зависимость \log коэффициента распределения при адсорбции некоторых органических соединений на взвесах грунтовых, речных и озерных вод от содержания в них органического С. Пояснения в тексте. (Составлено по Stumm, 1992)

Гидрофильно-гидрофобные свойства органических соединений оценивают по двум параметрам – растворимости в воде (S_w) и коэффициенту разделения в системе октанол-вода (K_{OW}), причем S_w является мерой гидрофиль-

ности, а K_{OW} – мерой гидрофобности вещества. Коэффициент K_{OW} для определенного соединения рассчитывают как частное от деления величины равновесной концентрации этого соединения в октаноле ($C_8H_{17}OH$) $C_{octanol}$ на величину равновесной концентрации в воде C_{water} :

$$K_{OW} = \frac{C_{octanol}}{C_{water}} \quad (4.22)$$

Очевидно, что возрастание показателя K_{OW} соответствует увеличению степени гидрофобности, и что между этим показателем и растворимостью в воде данного соединения должна существовать обратная зависимость. Эту зависимость обычно представляют в логарифмической форме:

$$\log K_{OW} = a - d \log S_w \quad (4.23)$$

где a и d – эмпирические параметры, индивидуальные для каждого соединения. Рис. 4.5 иллюстрирует такую зависимость для 187 различных органических пестицидов.

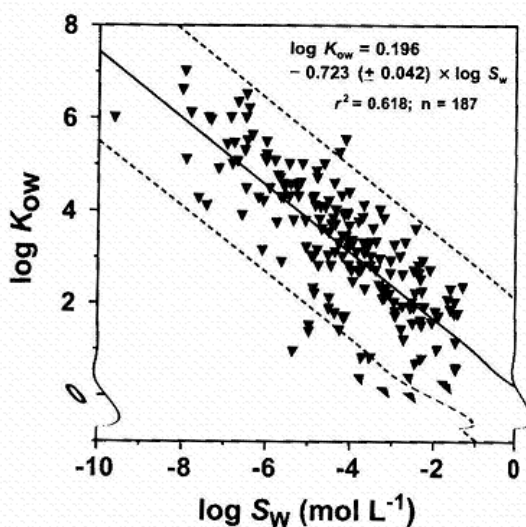


Рис. 4.5. Зависимость \log коэффициента гидрофобности от растворимости для 187 различных органических пестицидов. (Составлено по Essington, 2004)

Адсорбция жирных кислот на гидрофобных и гидрофильных поверхностях. Жирные кислоты характеризуются амфифильностью – в их молекулы входят гидрофобные алифатические цепочки и гидрофильные фрагменты, представленные чаще всего карбоксильными группами.

На адсорбцию жирных кислот на гидрофобных поверхностях существенное влияние оказывает величина рН. Как видно из рис. 4.6, при адсорбции лауриновой ($C_{11}H_{23}COOH$) и каприловой ($C_7H_{15}COOH$) кислот на гидрофобной поверхности жидкой ртути при одной и той же исходной концентрации кислоты в растворе бóльшая степень покрытия поверхности достигается в условиях кислой среды, чем в условиях щелочной среды. При этом процесс адсорбции начинается при более низких исходных концентрациях реагента. Эту закономерность можно объяснить следующим образом. При рН 4 на поверхности адсорбируются целые недиссоциированные молекулы кислот, в то время как при рН 9 фактически осуществляется адсорбция молекул соли, т.к. отрицательно заряженный карбоксилат-анион может передвигаться в сторону поверхности раздела только в сопровождении положительно заряженного иона Na^+ . Наличие положительно заряженного иона препятствует перестройке адсорбированных молекул вблизи поверхности раздела.

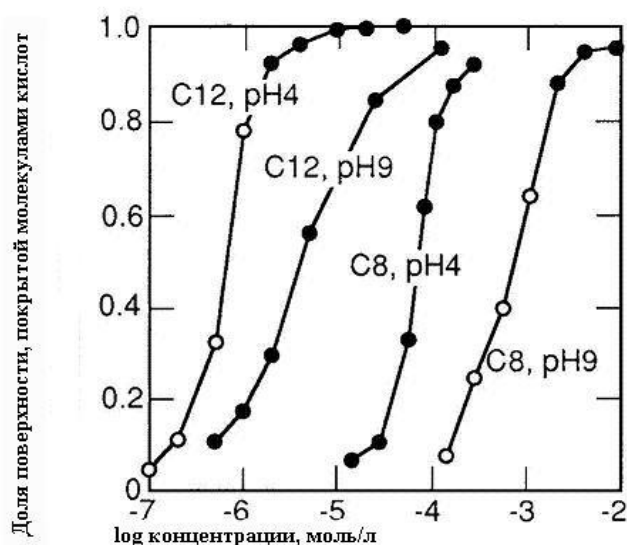


Рис. 4.6. Адсорбция лауриновой (C12) и каприловой (C8) кислот на гидрофобной поверхности жидкой ртути при разных значениях рН. Черные кружки соответствуют условиям равновесия, белые кружки - условиям, когда равновесие не было достигнуто. (Составлено по Stumm, 1992)

Еще одним фактором, влияющим на адсорбцию жирных кислот, является длина алифатических цепочек – с увеличением числа звеньев, т.е. с возрастанием длины цепочек и, следовательно, степени их гидрофобности, адсорбция возрастает. Эту закономерность иллюстрирует рис. 4.7 а, на котором представлена зависимость логарифма константы адсорбции B уравнения

Фрумкина от логарифма коэффициента K_{OW} , (показателя степени гидрофобности) для ряда жирных кислот при их адсорбции на гидрофобной поверхности жидкой ртути. Из рисунка видно, что между указанными величинами наблюдается прямая линейная зависимость. На основании результатов эксперимента, исходя из величин констант адсорбции B , получена линейная регрессионная зависимость между изменением свободной энергии адсорбции и числом атомов углерода n_c в жирных кислотах (Stumm, 1992):

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln B = 0,7 - 3,1n_c \quad (\text{КДж/моль}) \quad (4.24)$$

На рис. 4.7 б эта зависимость представлена в графической форме.

На рис. 4.7 в изображена схема возможного механизма адсорбции жирных кислот на гидрофобной поверхности жидкой ртути. Из схемы видно, что при адсорбции молекулы ориентируются таким образом, что вблизи поверхности оказывается гидрофобная алифатическая цепочка, в то время как гидрофильный фрагмент молекулы, представленный карбоксильной группой, направлен в противоположную сторону. При адсорбции происходит вытеснение молекул воды с поверхности адсорбента.

Совершенно иные закономерности наблюдаются при адсорбции жирных кислот на гидрофильной поверхности оксида алюминия, на которой в водной среде находятся гидроксильные группы. Как видно из рис. 4.7.г, в этом случае молекулы жирных кислот при адсорбции направлены своим гидрофобным фрагментом от поверхности, и механизм адсорбции заключается в формировании поверхностного комплекса с участием гидрофильной карбоксильной группы. При этом величина изменения свободной энергии адсорбции ΔG_{ads} , которая определяется энергией образования поверхностного комплекса, практически не зависит от длины цепочек (рис. 4.7.б) до тех пор, пока число атомов С не достигнет 8. При бóльшей длине цепочек начинают играть роль гидрофобные свойства жирных кислот, и ΔG_{ads} начинает линейно возрастать при увеличении числа атомов С в молекуле.

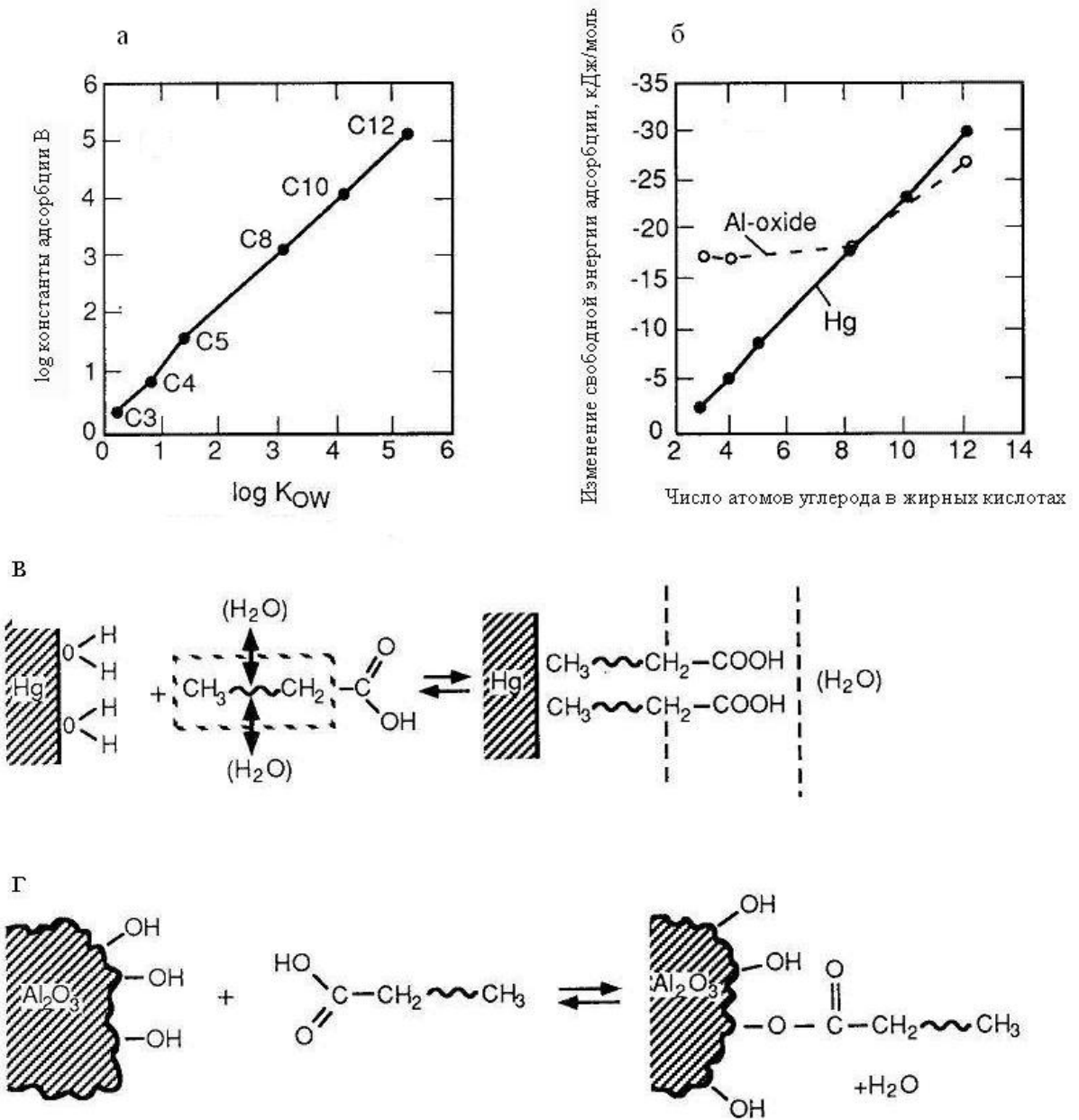


Рис. 4.7. а - зависимость константы В адсорбции жирных кислот на гидрофобной поверхности жидкой ртути от \log коэффициента K_{OW} ; б - зависимость изменения свободной энергии адсорбции от числа атомов С при адсорбции жирных кислот на гидрофобной поверхности и на поверхности оксида Al; в - схема возможного механизма адсорбции жирных кислот на гидрофобной поверхности; г - схема возможного механизма адсорбции жирных кислот на гидрофильной поверхности оксида Al; (составлено по Stumm, 1992)

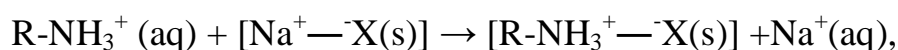
В заключение отметим, что теория «разделительной» адсорбции и соответствующие ей линейное уравнение и коэффициент разделения справедливы, строго говоря, только в отношении органических соединений неполярной гидрофобной природы или в отношении соединений с преобладанием гидрофобных компонентов в молекуле.

Адсорбция полярных, гидрофильных, ионных и сильно растворимых в воде соединений чаще всего удовлетворительно описывается уравнениями Ленгмюра или Фрейндлиха, и соответствующая изотерма адсорбции имеет L-форму.

Особую роль в адсорбции этих соединений играют функциональные группы. Как было показано в главе 2, эти группы в соответствии с значением pK_a могут иметь положительный или отрицательный заряд или быть незаряженными в зависимости от кислотно-основных условий (рис. 2.5).

Ниже приведены некоторые возможные механизмы взаимодействия функциональных групп с компонентами, находящимися на поверхности твердой фазы (Essington, 2004).

Положительно заряженные протонированные функциональные группы (имино- и аминогруппы, азот-содержащие группы гетероциклов) могут вытеснять с обменных позиций одновалентные и двухвалентные катионы и закрепляться на сорбционных центрах по схеме:



где $R-NH_3^+ (aq)$ – органическое соединение в растворе, имеющее аминогруппу, $[Na^+ - X(s)]$ – сорбционный центр на поверхности твердой фазы, имеющий (X) молей заряда, на котором находится обменный натрий.

На рис. 4.8 показана зависимость от pH количества анилина (ароматического амина), адсорбированного монтмориллонитом в K- и Ca-формах. При низких значениях pH адсорбция достигает максимума и примерно соответствует ЕКО монтмориллонита (~ 100 смоль/кг). По мере увеличения pH адсорбция снижается, поскольку уменьшается число протонированных аминогрупп адсорбата, причем количество адсорбированного анилина не зависит от ионной формы монтмориллонита. Последняя закономерность справедлива для органических соединений с относительно небольшим размером молекулы. Соединения с более крупными молекулами способны к вытеснению

двухвалентных катионов с обменных позиций, находящихся только на внешней поверхности монтмориллонита.

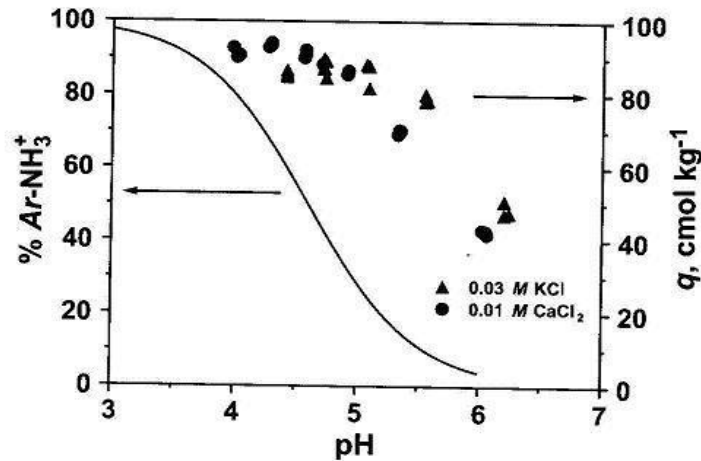
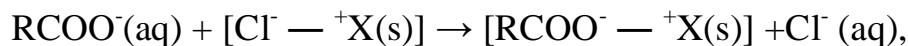


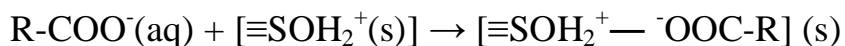
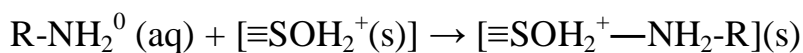
Рис. 4.8. Зависимость от pH количества (смоль/кг) и доли от внесенного (%) аммиака, адсорбированного на К- и Са-формах монтмориллонита на фоне соответственно 0,03 M KCl и 0,01 M CaCl₂ (Составлено по Essington, 2004)

Функциональные группы, имеющие отрицательный заряд, теоретически могут принимать участие в реакциях вытеснения анионов по схеме:



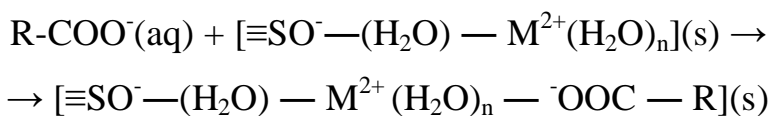
где обозначения (aq) и (s) относятся соответственно к соединениям в растворе и на поверхности твердой фазы. Реально такие реакции в почвах с преобладанием в твердой фазе трехслойных глинистых минералов не имеют широкого распространения, поскольку эти минералы сами являются носителями постоянного отрицательного заряда.

Присутствие в почвах минералов оксидов и гидроксидов Fe и Al оказывает существенное влияние на взаимодействие твердой фазой почвы с функциональными группами растворенных органических веществ. Как было показано в главе 2, эти минералы являются источниками зависимо от pH заряда, и их поверхностные гидроксильные группы могут быть протонированы или депротонированы в зависимости от pH окружающей среды. В этом случае в условиях кислой среды возможна адсорбция нейтральных и отрицательно заряженных функциональных групп по схемам:

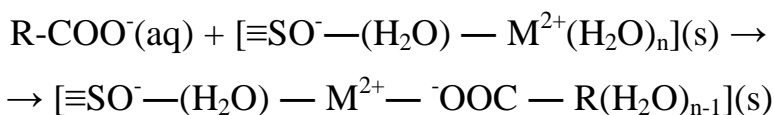


В первом случае адсорбция осуществляется преимущественно с участием водородных связей, во втором случае участвуют водородные связи и электростатическое взаимодействие.

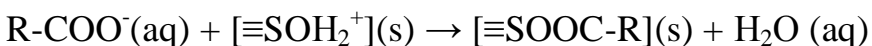
В условиях менее кислой реакции при наличии на поверхности ионов металлов в форме внешнесферных комплексов, возможно образование поверхностных комплексов с участием карбоксильных, спиртовых ОН-, амино- групп и других функциональных по типу формирования мостиковой связи через молекулы воды:



Если металл, дающий на поверхности внешнесферный комплекс, относится к твердой кислоте по Льюису, и функциональная группа органического вещества обладает основными свойствами, она способна вытеснить молекулу воды из гидратной оболочки металла:



В определенном диапазоне значений pH карбоксильные группы имеют отрицательный заряд (если pH системы > pK_a), а поверхностные гидроксильные группы минералов гидроксидов Fe и Al положительный заряд (если pH системы < pH_{ТНЗ}). В этом случае возможно образование прочных внутрисферных комплексов с участием карбоксильных групп:



Реакции такого типа с участием карбоксильных групп специфических и неспецифических органических кислот имеют широкое распространение в почвах и оказывают большое влияние на состав и сорбционные свойства твердой фазы, препятствуя процессам кристаллизации гидроксидов Fe и Al.

Таким образом, адсорбция полярных, ионных и гидрофильных органических соединений на компонентах твердой фазы почв включает участие

функциональных групп этих соединений в различных типах взаимодействий. Наиболее важными из них являются: катионный обмен, анионный обмен, образование мостиковой связи через молекулы воды и через катионы, лигандный обмен, формирование водородной связи и Ван дер Ваальсовского взаимодействия.

Специфика органического вещества почв как сорбента. Органическое вещество почв представляет собой гетерогенную смесь собственно гумусовых веществ, разнообразных неспецифических органических соединений и растительных остатков разной степени разложенности. Значительная часть этих соединений относится к полиэлектролитам и характеризуется полидисперсностью, полифункциональностью, и, как уже отмечалось, наличием в структуре гидрофильных и гидрофобных фрагментов. Наиболее химически активными компонентами органического вещества почв являются функциональные группы, роль которых в процессах сорбции рассмотрена выше.

В главе 2 отмечалось также (см. раздел 2.3), что при взаимодействии гумусовых кислот с катионами одновременно происходит много конкурирующих реакций на отдельных фрагментах молекул гумусовых кислот. Поэтому при моделировании реакций катионного обмена на специфических органических кислотах любые уравнения реакций применимы только в самом усредненном смысле, и ни один из способов записи реакций обмена не отражает особенностей молекулярной структуры гумусовых веществ и валентность аниона.

В последние десятилетия выявлена еще одна специфическая способность органического вещества почв как сорбента: установлено наличие в гумусовых кислотах и гумифицированных растительных остатках двух типов фрагментов, различающихся по свойствам порового пространства (Pignatello, Xing, 1996, Xing, Pignatello, 1996, Xia, Pignatello, 2001). Первый тип имеет более гибкую «резиноподобную» структуру, второй – более жесткую «стек-

лоподобную» структуру (термины взяты из химии полимеров по Xia, Pignatello, 2001).

Предполагается, что первый тип приурочен к фрагментам, состоящим из скоплений коллоидного гелеобразного гумуса. Сорбция ряда органических соединений, на таких фрагментах характеризуется линейным уравнением «разделительной» адсорбции и С-формой изотермы, причем на количество сорбированного вещества не влияет присутствие и концентрация в системе других органических соединений, которые могли бы участвовать в конкурентной сорбции.

Точная информация о том, к каким фрагментам молекул почвенного органического вещества приурочен второй тип с более жесткой организацией порового пространства, пока отсутствует, но предполагается, что они находятся в самой внутренней части молекул почвенного гумуса. В таких фрагментах протекает собственно адсорбция органических веществ по типу L-изотермы, и, соответственно, изотерма описывается уравнениями Лангмюра или Фрейндлиха; при этом возможны конкурентные взаимодействия с другими органическими соединениями, присутствующими в растворе.

Справедливость высказанной гипотезы была подтверждена опытом по сорбции атразина, прометона, цианизина, 5-хлоро-1,3-диметилоксибензола и трихлорэтилена на полимерах с «резиноподобной» (полиэтилен, целлюлоза, хитин) и «стеклоподобной» (поли-2,6-дифенил-р-фениленоксид) структурой и на образцах препарата гуминовой кислоты, торфа и супесчаной почвы с содержанием органического С, равным 1,4% (Xing et al., 1996).

На полимерах с «резиноподобной» структурой все сорбаты давали линейную изотерму сорбции, и при их аппроксимации уравнением Фрейндлиха показатель степени N практически не отличался от 1. В этом случае при одновременном присутствии в растворе нескольких сорбатов не наблюдалось конкурентных взаимодействий между ними.

Во всех остальных образцах изотерма была криволинейной, и для каждого из сорбатов присутствие в растворе других органических соединений

снижало количество поглощенного вещества благодаря конкурентной адсорбции. Для образцов почвы, торфа и препарата гуминовой кислоты изотерма также несколько отличалась от прямолинейной (рис. 4.9), причем экспериментальные результаты по адсорбции органических веществ лучше всего описывались уравнением:

$$S = K_p C + \sum_{i=1}^n \frac{S_i^{\circ} b_i C}{1 + b_i C} \quad (4.25)$$

где S – количество сорбированного вещества. В правой части уравнения первое слагаемое соответствует сорбции на первом типе фрагментов органического вещества с «резиноподобной» структурой. Во втором слагаемом S_i° – максимальная адсорбция, b_i – константа, C – равновесная концентрация. Суммирование проводят по всем типам сорбционных центров с разной энергией связи.

Из рис. 4.9 видно, что основанная на уравнении (4.25) математическая модель адекватно описывает экспериментальные результаты по сорбции атразина торфом и почвой, и что экспериментальная кривая сорбции соответствует сумме первого и второго слагаемых правой части уравнения.

Сорбция органическим веществом почв некоторых компонентов нефти.

Нефть представляет собой сложную смесь жидких углеводородов (УВ), представленных парафинами, нафтенами и ароматическими соединениями, с гетероатомными соединениями, содержащими S, N и O, металлоорганическими соединениями и минеральными солями. При попадании нефти в почву почв каждая из этих групп веществ взаимодействует с твердой, жидкой и газообразной фазами почвы с участием многообразных реакций и механизмов.

В литературе опубликованы результаты ряда экспериментов, в которых моделировали процесс взаимодействия различных компонентов нефти с почвами, богатыми органическим веществом, поскольку именно органическое вещество принимает наиболее активное участие в сорбции различных УВ.

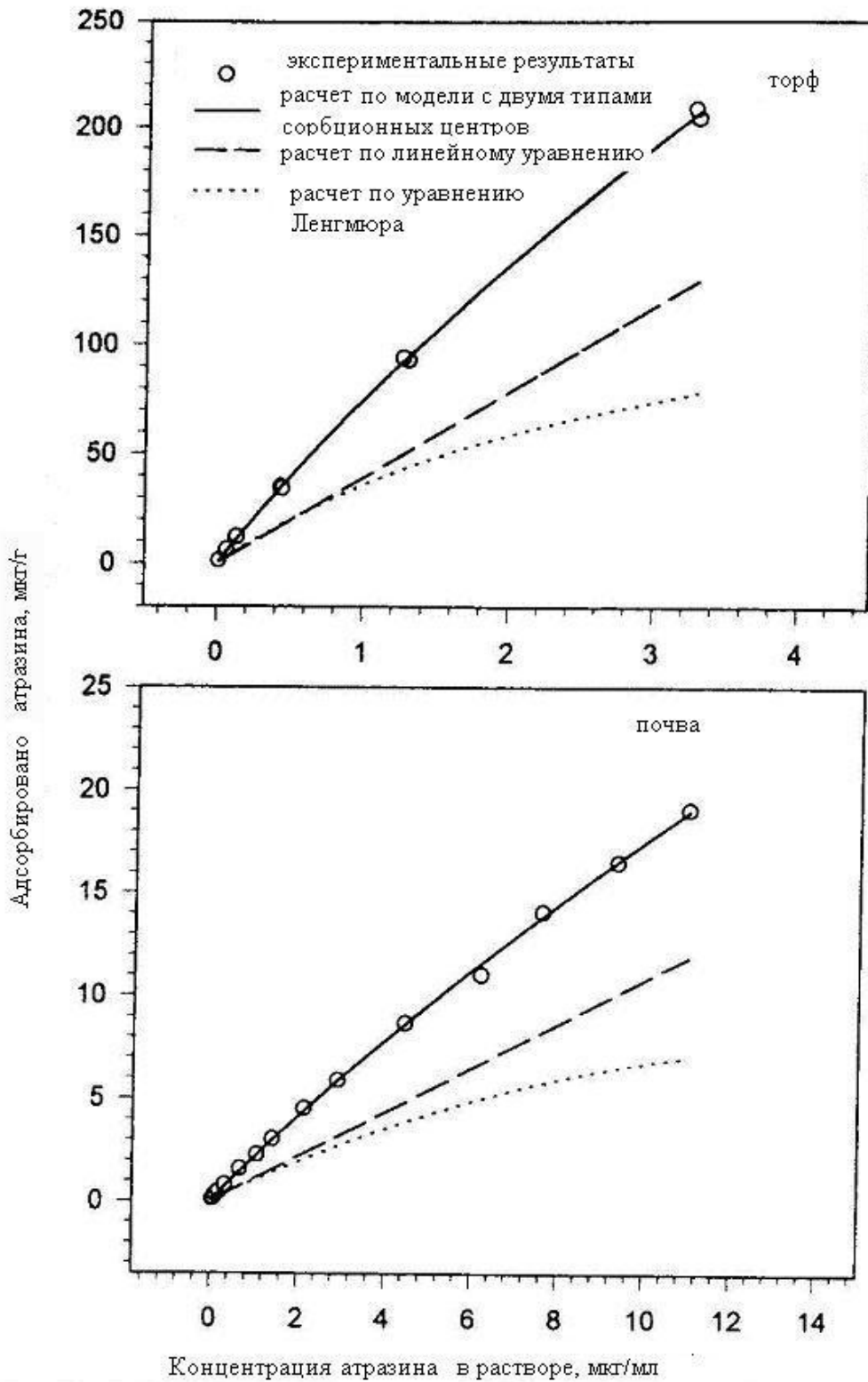


Рис. 4.9. Сорбция атразина образцами торфа и почвы серии Чешир. При расчете по модели с двумя типами сорбционных центров принимали следующие параметры: торф - $K_p = 39,4$ мл/г, $S^0 = 161$ мкг/г, $b = 0,288$ мл/мкг; почва - $K_p = 1,08$ мл/г, $S^0 = 17,2$ мкг/г, $b = 0,064$ мл/мкг (составлено по Xing et al., 1996)

Хотя результаты модельных опытов, выполненных разными исследователями, не вполне сопоставимы из-за различий в методах проведения экспериментов, они дают возможность выявить некоторые общие закономерности в процессах сорбции почвами отдельных компонентов нефти.

В ряде исследований эксперименты по сорбции УВ проводили в условиях взаимодействия абсолютно сухих образцов с УВ в парообразной форме при различных известных отношениях P/P_0 , где P – парциальное давление пара в системе, P_0 – давление того же пара в состоянии насыщения. Преимуществом метода является возможность работать в широком диапазоне парциальных давлений сорбата, вплоть до $P/P_0 = 1$. Таким методом был исследован процесс сорбции некоторых существенных гидрофобных компонентов нефти образцами выщелоченного чернозема (содержание гумуса 7,7%), цеолит-содержащей породы и известняка (Бреус и др., 2003). В качестве сорбатов были взяты насыщенные ациклические УВ (н-октан C_8H_{18} , н-нонан C_9H_{20} , н-декан $C_{10}H_{22}$), алициклический УВ декалин $C_{10}H_{18}$ и ароматический УВ – п-ксилол.

Из рис. 4.10 а,б видно, что изотермы сорбции всех гидрофобных соединений имеют близкую форму: до значений P/P_0 0,4-0,5 эта форма соответствует L-изотерме, после чего начинается резкий подъем. Таким образом, вся изотерма имеет форму, близкую к S-форме по Джайлсу. Очевидно, что уравнениями Ленгмюра или Фрейндлиха может быть описан только начальный участок кривых сорбции. Вся изотерма в целом лучше всего аппроксимируется уравнением БЭТ, широко применяемым для описания сорбции паров воды на твердой фазе почвы в зависимости от относительной влажности воздуха. Начальную часть изотермы рассматривают как соответствующую формированию монослоя сорбата, в то время как при более высоких значениях P/P_0 начинается образование полимолекулярного слоя (Шеин, 2005):

$$V_s = \frac{P}{P_0} \left[\left(\frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \right) \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \right]^{-1} \quad (4.26),$$

где V_s – объем вещества, поглощаемый единицей массы сорбента, V_m – объем монослоя сорбата на единицу массы сорбата, C - константа сорбции, характеризующая энергию взаимодействия сорбат-сорбент.

На рисунках 4.10а и 4.10.б сплошными линиями показаны кривые сорбции УВ, рассчитанные по уравнению (4.26) после предварительного расчета констант V_m и C методом наименьших квадратов. Отклонение экспериментальных результатов от расчетных кривых в области высоких значений P/P_0 можно объяснить неоднородностью сорбционных центров.

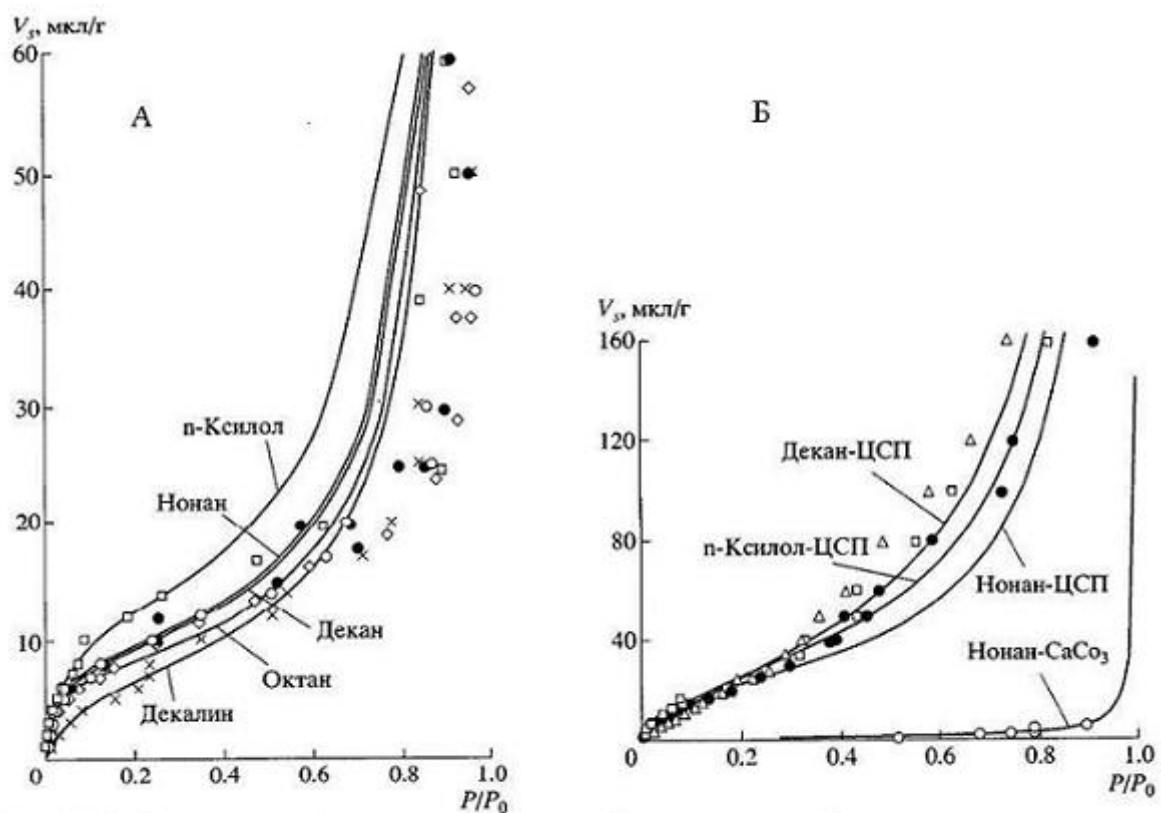


Рис. 4.10. Изотермы сорбции углеводородов на абсолютно сухих образцах выщелоченного чернозема (А) и пород (Б) (ЦСП - цеолит-содержащая порода, СаСО₃ - известняк)
(Составлено по Бреус и др., 2003)

Это положение косвенно подтверждает рис. 4.10.б: для цеолит-содержащей породы различия между расчетными и экспериментальными результатами оказались не столь заметными, как для почвы, в которой разнообразность сорбционных позиций больше связана с совместным присутствием и минеральных компонентов, и органического вещества.

На образце достаточно однородного по своим поверхностным свойствам известняка экспериментальные результаты полностью совпали с расчетной кривой, и количество поглощенных УВ было минимальным.

Значения констант сорбции, объем монослоя и объем сорбированных УВ при $P/P_0 = 0,4$ в уравнении БЭТ мало различались для различных насыщенных ациклических УВ, но снижались в случае сорбции алициклического декалина (табл. 4.1.).

Большое влияние на процесс сорбции оказывала влажность почвы: чем она выше, тем меньше была сорбция черноземом всех исследованных УВ (рис. 4.11, табл. 4.1) при одном и том же отношении P/P_0 . Из рисунка видно,

Табл. 4.1. Значения констант сорбции углеводородов образцами торфа и цеолит-содержащей породы (составлено по И.П.Бреус и др., 2003)

Образец	Сорбат	V_m , мкл/г	C	V_s , мкл/г (при $P/P_0 = 0,4$)
Абсолютно-сухие образцы				
Выщелоченный чернозем	н-октан	7,0	52	11,4
	н-нонан	8,2	47	13,2
	н-декан	7,9	54	12,8
	п-ксилол	11,0	29	17,5
	декалин	6,7	13	10,0
Цеолит-содержащая порода	н-нонан	24	13	35
	н-декан	76	4,4	48
	п-ксилол	62	8	43
Влажность 5%				
Выщелоченный чернозем	н-нонан	1,4	5	1,8
	п-ксилол	1,7	8	2,4
	декалин	2,8	0,9	1,8
Цеолит-содержащая порода	н-нонан	22	0,8	13,1

что уже при влажности почвы, равной 5%, сорбция УВ снижалась в несколько раз, а при влажности 33% – почти прекращалась. При этом при повышении влажности экспериментальные результаты приближались к расчетным кривым – очевидно, находящаяся на поверхности почвенных частиц вода снижала неоднородность сорбционных центров.

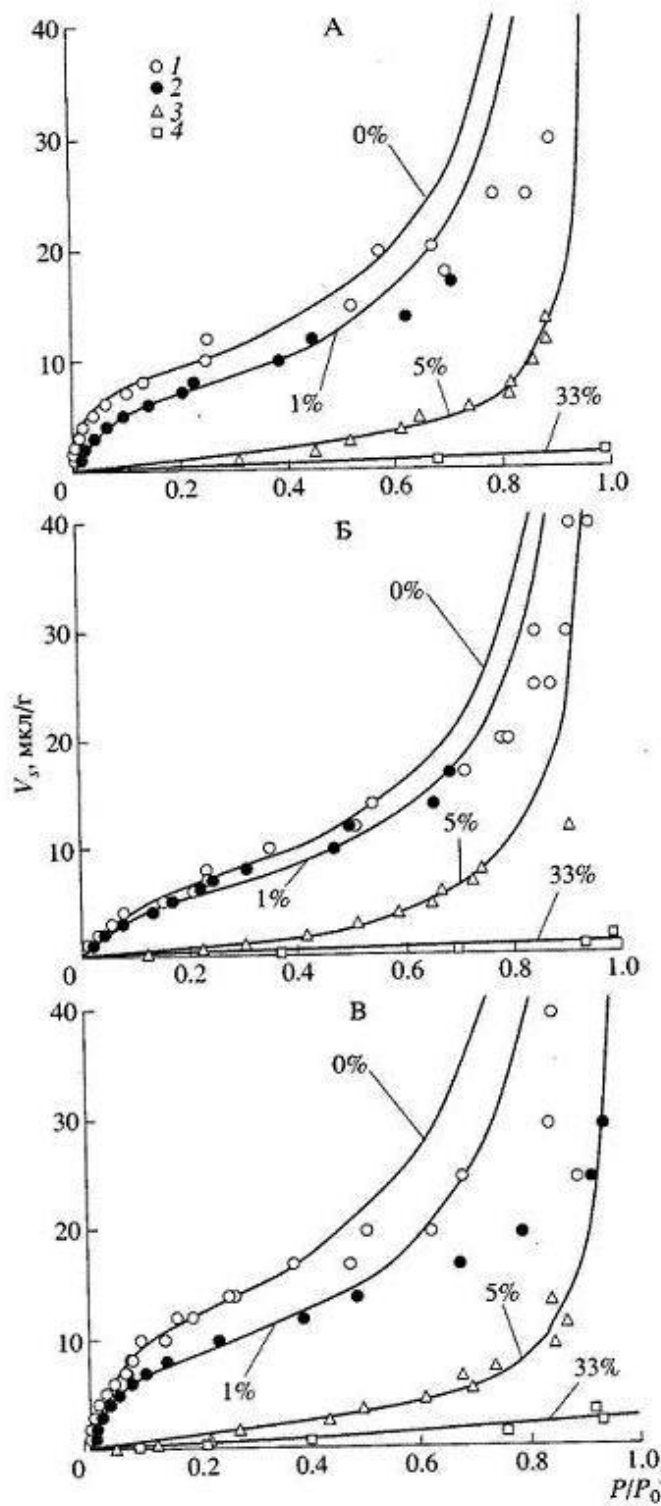


Рис. 4.11. Изотермы сорбции н-нонана (А), декалина (Б) и п-ксилола (В) на выщелоченном черноземе при влажности 0%, 1%, 5% и 33% (Составлено по Бреус и др., 2003)

В некоторых исследованиях сорбцию УВ почвами и почвенными компонентами осуществляли, добавляя определенное количество сорбата в водную суспензию сорбента с известным количеством твердой фазы при известном разбавлении, после чего определяли концентрацию УВ в гексановом экстракте из равновесной жидкой фазы.

При изучении таким методом сорбции бензола, толуола и ксилола образцами чернозема и верхового торфа были получены изотермы, относящиеся к S- типу по Джайлсу, (Моторыкина и др., 2008), так же как и рассмотренные выше изотермы сорбции УВ из газообразной фазы.

Из рис. 4.12 видно, что начальная часть изотермы имеет форму, близкую к L-типу и может быть описана уравнением Ленгмюра. При более высо-

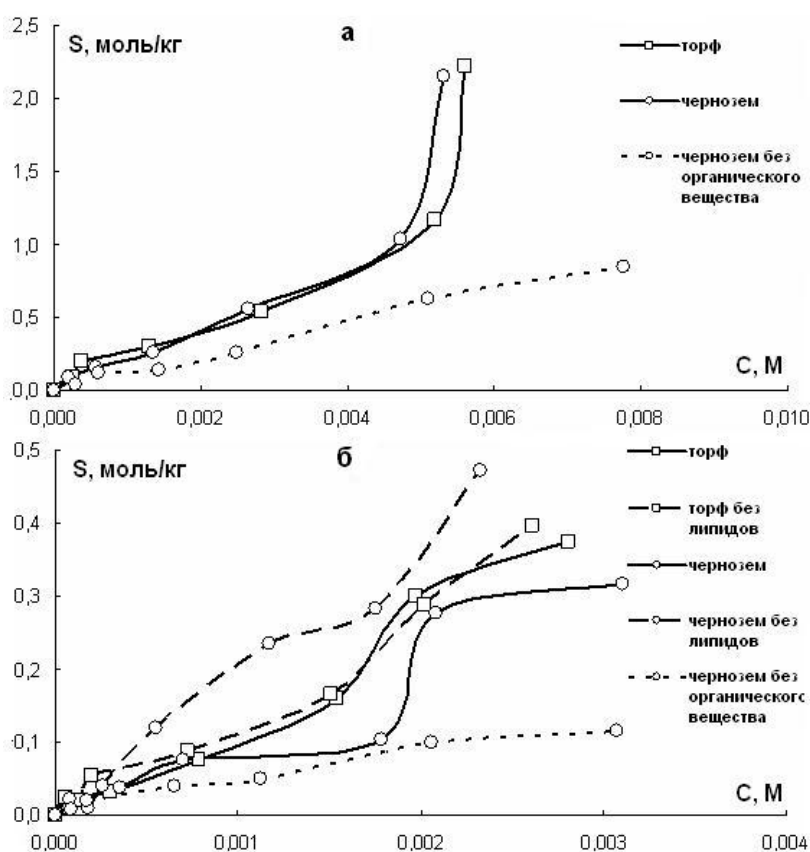


Рис. 4.12. Кривые сорбции бензола (а) и толуола (б) образцами торфа и чернозема. (Составлено по Моторыкиной и др., 2008)

ких равновесных концентрациях кривая приобретает больший наклон, что можно объяснить окончанием образования мономолекулярного слоя сорбата и началом процесса многослойной адсорбции.

Константа уравнения Ленгмюра возрастает от 370 л/моль для бензола до 667 и 2278 л/моль для толуола и ксилола соответственно, что связано с увеличением в этом ряду степени гидрофобности сорбатов. Предварительное удаление органического вещества из образца чернозема с помощью обработки H_2O_2 резко снижает сорбцию ароматических УВ. Удаление липидов незначительно снижает сорбцию УВ торфом, но повышает их сорбцию на образце чернозема (рис. 4.12). Последнюю закономерность можно объяснить тем, что удаление липидов приводит к освобождению дополнительных гидрофобных позиций.

Было установлено также, что при одновременном присутствии в системе трех УВ ксилол подавляет сорбцию бензола и толуола, за счет чего их подвижность в почвах и ландшафтах может возрастать. Наличие конкурентной сорбции между УВ может косвенно свидетельствовать об их закреплении на фрагментах органического вещества с жесткой «стеклоподобной» структурой порового пространства.

Близким методом изучали сорбцию водорастворимой фракции полиароматических УВ – нафталина и β -нафтола на образцах чернозема (содержание С орг. 7,1%), верхового торфа и на препаратах гуминовых и фульвокислот (Васильконов и др., 2008). Установлено, что ГК связывают в несколько раз больше УВ, чем ФК, причем и те, и другие имеют значительно более высокое сродство к нафталину, чем к нафтолу: равновесные концентрации, соответствующие одному и тому же количеству сорбированного УВ, различаются на порядок (рис. 4.13). Эти различия можно объяснить тем, что при сорбции нафталина препаратами ГК и ФК основную роль играют гидрофобные взаимодействия, в то время как при сорбции нафтола определенную роль могут играть более слабые водородные связи между ОН-группой нафтола и полярными функциональными группами ГК и ФК.

Изотермы сорбции нафталина образцом чернозема имеют L-форму и удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра (рис. 4.14), что предполагает относительную однородность сорбционных центров по отношению к сорбату. Изотермы сорбции и нафталина, и нафтола торфом имеют более сложную форму – в области средних концентраций на кривых сорбции появляется выположенный участок, после чего изотерма приобретает больший угол наклона, и в области высоких концентраций вновь выходит на плато. Таким образом, вся изотерма приобретает S-форму. Можно предполагать, что начальная часть изотермы соответствует сорбции УВ на гидрофобных ароматических фрагментах органического вещества, а вторая часть с большим углом наклона – процессу конденсации УВ в микропорах растительных остатков.

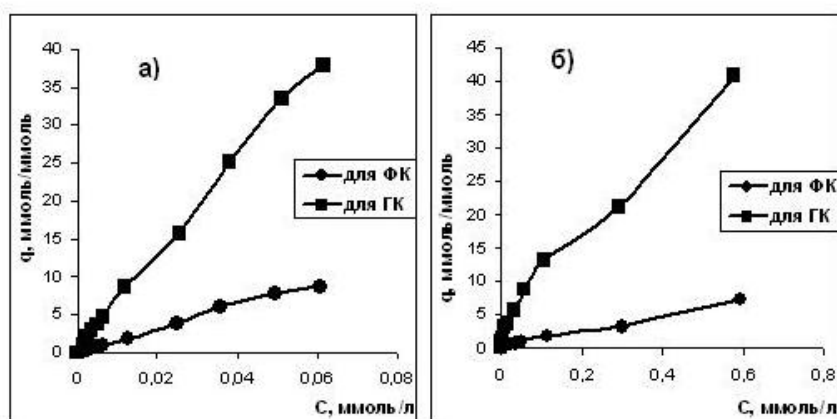


Рис. 4.13. Сорбция нафталина (а) и нафтола (б) гуминовыми и фульвокислотами. (Составлено по Василькову и др., 2008)

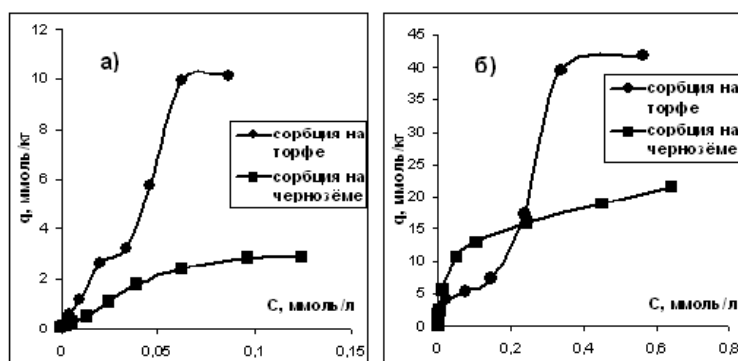


Рис. 4.14. Сорбция нафталина (а) и нафтола (б) на образцах торфа и чернозема. (Составлено по Василькову и др., 2008)

Таким образом, сорбция ациклических, алициклических и ароматических УВ, входящих в состав нефти, органическим веществом почв в широком диапазоне концентраций в большинстве случаев описывается изотермой S-типа и может быть аппроксимирована уравнением БЭТ. Начальный участок изотермы имеет близкую к L- форму и соответствует, видимо, формированию монослоя на относительно однородных сорбционных центрах за счет гидрофобных взаимодействий. Остальная часть изотермы с большим углом наклона, скорее всего, соответствует многослойной сорбции и, возможно, конденсации УВ в порах органического вещества.

4.4. Адсорбция катионов

Адсорбция катионов, т.е. увеличение их концентрации на поверхности почвенных частиц в системе твердая фаза ↔ раствор, может происходить в трех различных формах: в виде внутрисферных комплексов (специфическая адсорбция), в виде внешнесферных комплексов (неспецифическая адсорбция) и в диффузном слое. Этот вопрос обсуждался в главе 3, в частности, в разделе 3.1 рассмотрены возможные типы внутрисферных комплексов металлов на поверхности твердых частиц. На рис. 4.15 видно, что на силоксановой поверхности монтмориллонита внешнесферный комплекс образован гидратированным катионом, а внутрисферный комплекс – катионом, лишенным гидратной оболочки. Показано также наличие катионов в диффузном слое.

В почвоведении при определении обменных катионов традиционно используются методы, основанные на вытеснении катионов из твердой фазы катионом раствора нейтральной соли. При этом в раствор переходят преимущественно ионы, формирующие внешнесферные комплексы и ионы из диффузного слоя, и лишь в незначительной степени – ионы внутрисферных комплексов. *Поэтому собственно обменными катионами правильно называть полностью гидратированные катионы на поверхности почвенных частиц и те катионы, которые при взаимодействии с раствором находятся в диффузном слое* (Sposito, 1989).

Проблемы катионного обмена более подробно обсуждаются в главе 5. В рамках данного раздела рассматриваются некоторые общие закономерности, касающиеся возможных механизмов закрепления катионов на поверхности твердых частиц.

Сила связи катиона с поверхностью твердых частиц возрастает в ряду: катионы в диффузном слое < катионы внешнесферных комплексов < катионы внутрисферных комплексов. Поскольку при образовании внутрисферных комплексов обычно развиваются ковалентные связи, энергия взаимодейст-

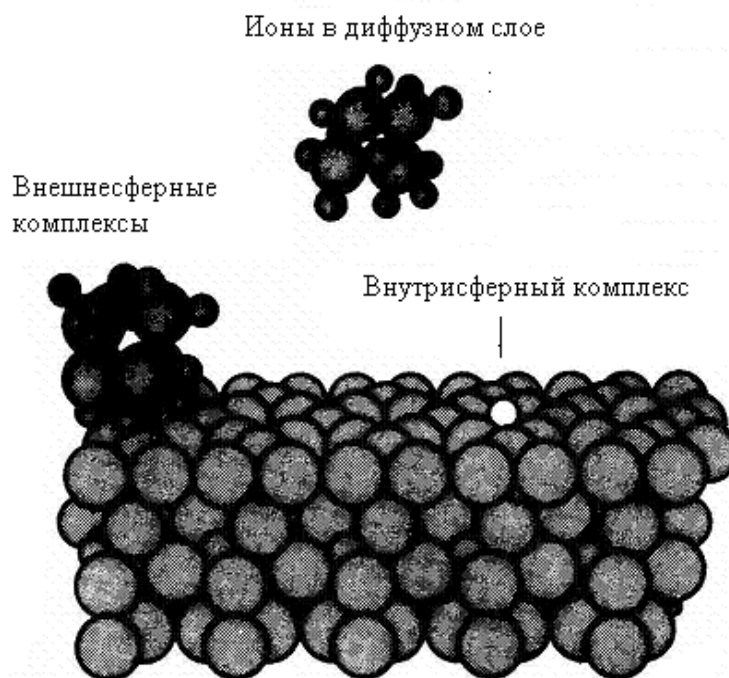
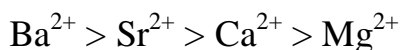


Рис. 4.15. Три типа адсорбции катионов на силоксановой поверхности монтмориллонита (составлено по Sposito, 1989)

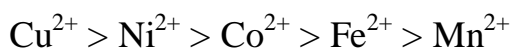
вия и сила связи катиона с поверхностью определяется в основном электронной структурой, как самого катиона, так и атомов и ионов, находящихся на поверхности твердых частиц. Сродство с поверхностью ионов диффузного слоя определяется в основном зарядом и валентностью катиона, т.к. при этом основную роль играют силы электростатического взаимодействия. Энергия связи ионов, формирующих внешнесферные комплексы, помимо валентности, определяется еще и влиянием стерического фактора. Таким образом, прочность связи катиона с поверхностью почвенных частиц возрастает с увеличением его способности давать внутрисферные поверхностные комплексы.

Способность к образованию внутрисферных комплексов при прочих равных условиях возрастает с увеличением ионного радиуса. Эта закономерность объясняется совместным влиянием двух факторов. Во-первых, для катионов одной и той же валентности с увеличением ионного радиуса снижается ионный потенциал Z/R и, соответственно, плотность заряда. Поэтому находящиеся в составе гидратных оболочек катиона молекулы воды становятся менее конкурентно-способными по отношению к поверхностным

функциональным группам на поверхности. Во-вторых, у катионов более крупных размеров электронная конфигурация в большей степени способна к поляризации, необходимой для развития ковалентных связей. В результате сила связи катионов с поверхностью твердых частиц убывает в рядах в соответствии с уменьшением ионного радиуса:



Эта закономерность не выявляется в отношении катионов переходных металлов, для которых справедлив следующий ряд убывания относительного сродства с поверхностью твердых частиц, известный как ряд Ирвинга-Вильямса (Sposito, 1989):



В этом ряду катионов их сродство с поверхностью контролируется не столько величиной ионного радиуса, сколько параметром «мягкости» Мизоно (см. главу 2). Металлы с величиной этого параметра $< 0,25$ являются «твердыми» кислотами по Льюису, они имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость и образуют с функциональными группами поверхности преимущественно более слабые ионные связи. Если величина параметра «мягкости» превышает 0,32, соответствующие металлы обладают высокой поляризуемостью и низкой электроотрицательностью и вступают в более прочную ковалентную связь (см. рис. 4.16).

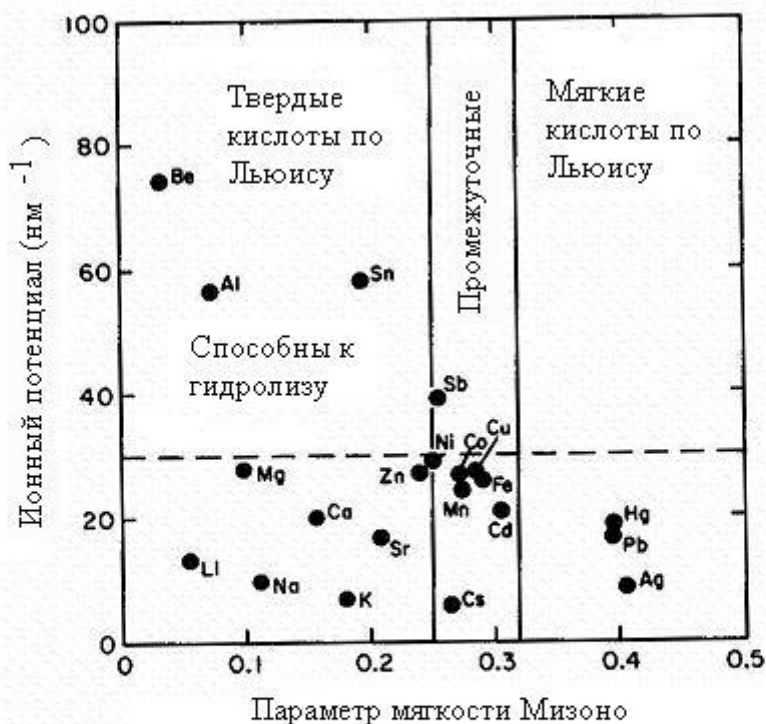


Рис. 4.16. Классификация металлов в соответствии с ионным потенциалом и параметром мягкости Мизоно (составлено по Sposito, 1989)

Из рис. 4.16 видно, что металлы, относящиеся к ряду Ирвинга-Вильямса, занимают промежуточное положение по величине параметра «мягкости» Мизоно. Способность давать ковалентные связи для металлов этого ряда определяется совместным влиянием параметра Мизоно, ионного потенциала и стерических факторов.

Для металлов с относительно низким ионным потенциалом параметру Мизоно в целом соответствует величина пороговой концентрации, выше которой проявляется токсичное действие металла в отношении большинства растительных видов и представителей аквабиоты. Токсичное действие металлов проявляется с самых низких концентраций для наиболее «мягких» кислот и смещается в область более высоких концентраций для более «твердых» по Льюису кислот (табл.4.2).

Табл. 4.2. Последовательность металлов в соответствии с их токсичностью для различных представителей биоты (составлено по Sposito, 1989)

Группы организмов	Ряд металлов по убыванию токсичности
Водоросли	Hg > Cu > Cd > Fe > Cr > Zn > Co > Mn
Высшие растения	Hg > Pb > Cu > Cd > Ni > Zn
Грибы	Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Ni > Pb > Co > Zn > Fe
Фитопланктон	Hg > Cu > Cd > Zn > Pb

Влияние рН на адсорбцию катионов. Количество катионов, которое может адсорбировать твердая фаза почвы из раствора, увеличивается с повышением рН в связи с возрастанием зависящего от рН отрицательного заряда на поверхности частиц. Поэтому влияние кислотно-основных условий на адсорбцию катионов особенно отчетливо проявляется в почвах с высоким содержанием органического вещества и минералов гидроксидов Fe и Al (см. главу 3) – носителей переменного заряда.

При отсутствии влияния лигандов на процесс адсорбции кривая зависимости количества адсорбированного катиона от рН имеет обычно сигмоидальную форму (рис. 4.17). Иногда пользуются показателем, который обозначается как pH_{50} – это величина рН, при которой адсорбируется половина от возможного количества поглощенного катиона. Этот показатель находится в обратной зависимости от прочности связи катиона с твердой фазой почвы.

Влияние процесса гидролиза на адсорбцию катионов почвой не вполне однозначно и в целом недостаточно изучено. Так, при адсорбции Al^{3+} и его гидроксокомплексов $Al(OH)^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$ на глинистых минералах можно отметить действие двух противоположно направленных факторов. Силы электростатического взаимодействия, очевидно, выше в случае адсорбции иона Al^{3+} ; в то же время для гидроксокомплексов Al возможно развитие дополнительных водородных связей между протонами гидроксильных групп гидроксокомплексов и кислородами силоксановой поверхности глинистых минералов. К этому следует добавить, что гидроксокомплексы Al и, возможно, Fe обладают способностью к полимеризации в межпакетных промежут-

ках трехслойных глинистых минералов. В результате формируются полимерные структуры, на силу связи которых с твердой поверхностью большое влияние оказывает стерический фактор.

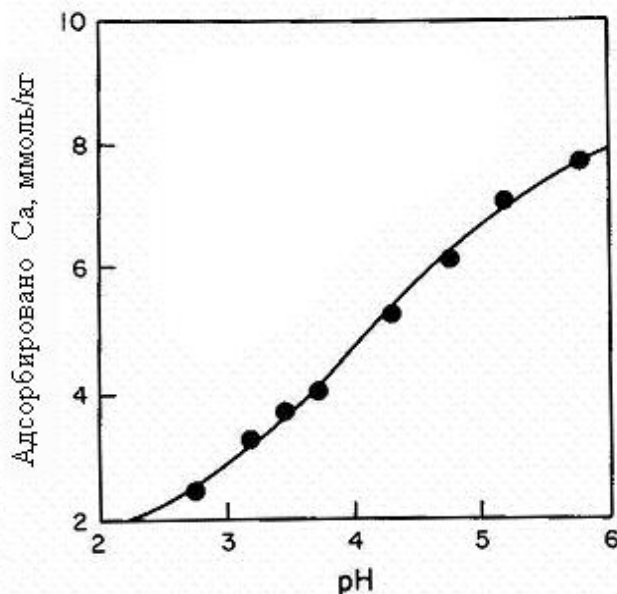


Рис. 4.17. Зависимость количества адсорбированного Ca от pH на почве алтисол (составлено по Sposito, 1989)

Влияние лигандов на адсорбцию катионов проявляется по-разному в зависимости от комплексообразующей способности лиганда в отношении данного катиона и от сродства металла, лиганда и комплекса металл-лиганд с твердой поверхностью. В разделе 4.2 данной главы приведен рисунок 4.1, на котором изображена адсорбция Cu почвой из раствора, содержащего органические лиганды. Отмечено, что изотерма по форме относится к S-типу, хотя при адсорбции меди из растворов солей минеральных кислот обычно наблюдается H-форма изотермы. Указанное различие связано с тем, что при низких концентрациях металла в растворе органические лиганды успешно конкурируют с поверхностными функциональными группами, и сорбция Cu снижается. По мере увеличения концентрации металла наклон изотермы увеличивается, т.к. основная часть лигандов насыщается металлом. Если лиганды об-

ладают слабым сродством, как с поверхностью, так и металлом, они не оказывают существенного влияния на процесс адсорбции.

Принципы математического моделирования процесса адсорбции катионов твердой фазой почвы. При изучении процесса адсорбции катионов на поверхности почвенных частиц широко используются приемы математического моделирования, основанные на принципах химии координационных соединений и на теории двойного слоя. Как уже отмечалось, основная трудность, возникающая при разработке таких математических моделей, связана с поликомпонентностью, полидисперсностью и полифункциональностью твердой фазы почвы.

К настоящему времени математические модели наиболее полно разработаны для описания процесса адсорбции катионов на поверхности минералов оксидов и гидроксидов Fe и Al, поверхностные свойства которых хорошо изучены.

При разработке моделей принимается положение, что изменение стандартной свободной энергии реакции адсорбции ΔG^0_{ads} складывается из двух компонентов – ΔG^0 собственно химической реакции (ΔG^0_{int}) и ΔG^0 кулоновского электростатического взаимодействия (ΔG^0_{coul}):

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta G^0_{int} + \Delta G^0_{coul} \quad (4.27)$$

При этом величина ΔG^0_{coul} изменяется в зависимости от расстояния от поверхности раздела и соответствует энергии, которую нужно затратить для перемещения иона к поверхности против градиента потенциала. Соответственно, константа реакции адсорбции представляет собой произведение двух констант:

$$K_{ads} = K^{int} K_{coul} \quad (4.28)$$

Изменение стандартной свободной энергии кулоновского взаимодействия рассчитывается как:

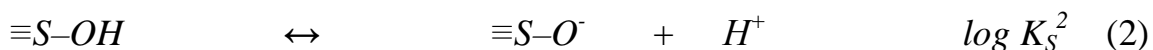
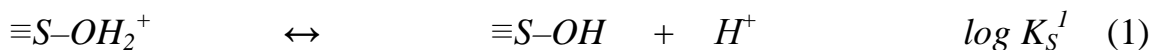
$$\Delta G^0_{coul} = F \Delta Z \Psi_0 \quad (4.29)$$

где F – константа Фарадея, ΔZ – изменение чистого заряда поверхности, Ψ_0 – потенциал поверхности относительно потенциала в растворе. Очевидно, что константа реакции кулоновского взаимодействия равна:

$$K_{coul} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0_{coul}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-F\Delta Z\Psi_0}{RT}\right) \quad (4.30)$$

Теоретические принципы расчета зависимости количества адсорбированных катионов от pH в условиях равновесия. Без учета электростатического взаимодействия эти принципы очень просты и основаны на представлении об адсорбции как о процессе обмена и образования поверхностных комплексов (Stumm, 1992) для условий равновесия. Они разработаны, как уже отмечалось, для поверхностей гидроксидов Fe и Al, но с некоторыми модификациями могут быть использованы для любых носителей сорбционных центров.

Если есть поверхность гидроксида $\equiv S-OH$, а в растворе есть металл Me^{2+} и кислота HA , то в системе будут проходить следующие основные реакции:



Первые 2 реакции представляют собой реакцию протолиза с диссоциацией в раствор одного и двух протонов. Третья и четвертая реакции – это реакции образования поверхностных комплексов с участием металла и лиганда соответственно, поэтому константы равновесия обозначены как K_M^S и K_L^S (верхний индекс S от английского surface – поверхность). Последняя реакция – это реакция диссоциации кислоты.

Очевидно, что общее количество участвующих и не участвующих в реакциях OH-групп на поверхности $\equiv S-OH_{TOT}$ будет представлять собой сумму:

$$\equiv S-OH_{TOT} = [\equiv S-OH_2^+] + [\equiv S-OH] + [\equiv S-O] + [\equiv S-OMe^+]$$

Каждое из слагаемых в правой части этого уравнения можно выразить через константы реакций (1) – (4):

$$\equiv S-OH_{TOT} = \frac{[\equiv S-OH][H^+]}{K_1^S} + \frac{[\equiv S-OH]K_2^S}{[H^+]} + \frac{[\equiv S-OH]K_M^S[Me^{2+}]}{[H^+]}$$

Или:

$$\equiv S-OH_{TOT} = [\equiv S-OH] \left(\frac{[H^+]}{K_1^S} + 1 + \frac{K_2^S}{[H^+]} + \frac{K_M^S[Me^{2+}]}{[H^+]} \right) \quad (4.31)$$

Общее количество металла Me_{TOT} в системе представляет собой сумму ионов металла в растворе и в составе поверхностного комплекса:

$$[Me_{TOT}] = [Me^{2+}] + [\equiv S-OMe^+]$$

Второе слагаемой в правой части уравнение можно выразить через константу реакции (3), тогда получаем:

$$[Me_{TOT}] = [Me^{2+}] + \frac{[Me^{2+}][\equiv S-OH]K_M^S}{[H^+]}$$

Или:

$$[Me_{TOT}] = [Me^{2+}] \left(1 + \frac{K_M^S[\equiv S-OH]}{[H^+]} \right) \quad (4.32)$$

Если известны все константы, исходная концентрация металла и общее количество функциональных гидроксильных групп, то для каждого заданного значения рН можно решить уравнения (4.31) и (4.32) в отношении двух неизвестных – $[Me^{2+}]$ (т.е. количества металла в растворе в условиях равновесия) и $[\equiv S-OH]$ (т.е. количества непротонированных гидроксильных групп в условиях равновесия).

Очевидно, что аналогичные расчеты можно провести в отношении лигандов, исходя из уравнений материального баланса и констант равновесия реакций:

$$\equiv S-OH_{TOT} = [\equiv S-OH_2^+] + [\equiv S-OH] + [\equiv S-O] + [\equiv S-A]$$

$$A_{TOT} = [HA] + [A^-] + [\equiv S-A]$$

На рис. 4.18 и 4.19 представлены графики, построенные по результатам таких расчетов для системы со следующими параметрами: $\log K_1^S = -4$; $\log K_1^S = -9$; $\log K_M^S = -1$; $\log K_L^S = 5$, $\log K_{HA} = -5$; общее исходное количество функциональных OH-групп в системе 10^{-4} М; общее исходное количество металла 10^{-7} М. Расчеты сделаны отдельно для металла и для лиганда.

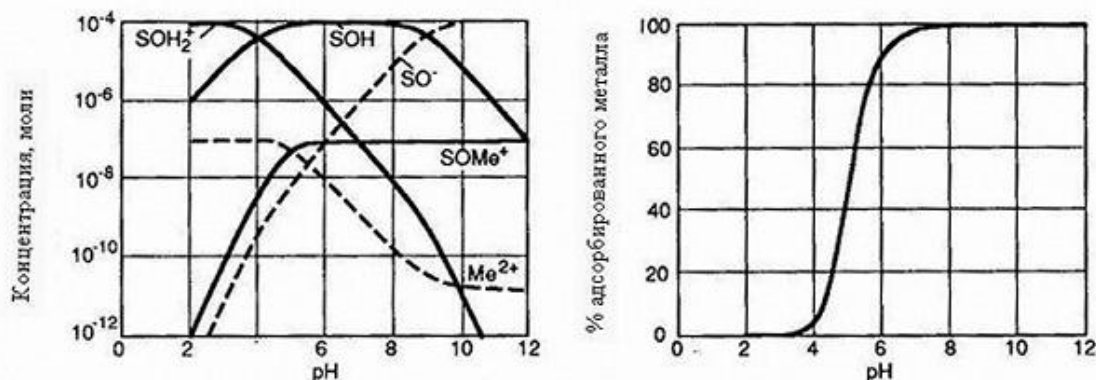


Рис. 4.18. Зависимость от pH количества различных типов поверхностных комплексов, концентрации ионов металла в растворе и процента адсорбированных ионов металла. Пояснения в тексте. (Составлено по Stumm, 1992)

Из рисунка 4.18 видно, что с ростом pH закономерно увеличивается количество металла, адсорбированного на поверхности, и соответственно снижается его концентрация в растворе. Естественно, что с ростом pH возрастает концентрация аниона кислоты (рис. 4.19).

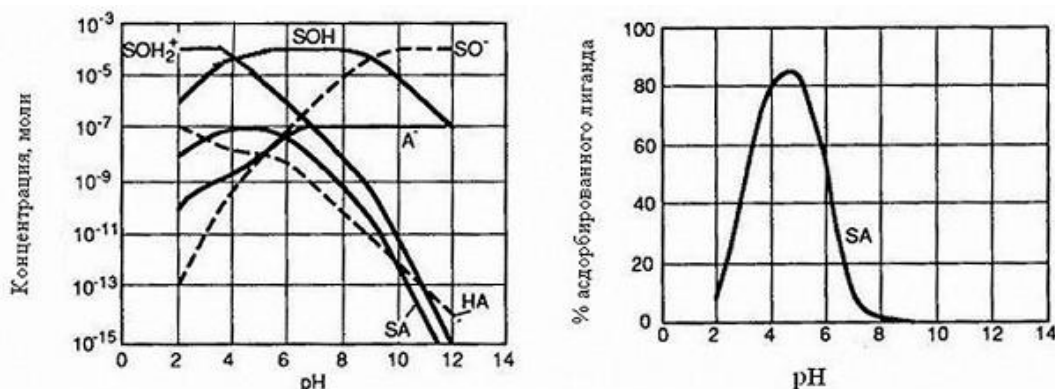


Рис. 4.19. Зависимость от pH различных типов поверхностных комплексов, концентрации ионов металла и лиганда в растворе и процента адсорбированных ионов лиганда при совместной адсорбции лиганда и металла на поверхности гидроксида. Пояснения в тексте. (Составлено по Stumm, 1992)

В приложении 2 к главе 4 в качестве примера приведены математическая модель адсорбции Pb на гидроксиде Al, основанная только на реакции образования поверхностного комплекса без учета кулоновского взаимодействия, и верификация этой модели (Essington, 2004).

4.5. Адсорбция анионов

В почвенном покрове Земли преобладают почвы, которые способны поглощать анионы в меньшей степени, чем катионы, т.к. значительная часть сорбционных центров на глинистых минералах и на органическом веществе почв имеет отрицательный заряд, что затрудняет присоединение анионов к одноименно заряженной поверхности.

В незасоленных незагрязненных почвах преобладающими анионами в почвенном растворе являются бикарбонат-ион и разнообразные анионы неспецифических органических кислот, а также наиболее подвижные фракции фульвокислот (Роде, 1941, Кауричев и др., 1963, 1964 и др.), в меньших концентрациях присутствуют фосфат-, сульфат- и силикат-анионы. В засоленных почвах аридных областей в почвенном растворе в высоких концентрациях содержатся хлорид-анион и сульфат-анион, иногда – борат-анион (Засоленные почвы ..., 2006).

В условиях загрязнения, особенно при выпадении кислых осадков, концентрация большинства анионов неспецифических органических кислот снижается, и в анионной части почвенного раствора начинают преобладать анионы сильных кислот, преимущественно серной и азотной. В ряде случаев до токсичного для биоты уровня может повышаться концентрация в почвенных растворах таких анионов, как арсенаты, селенаты и фториды (Кислые осадки ..., 1999).

Процесс адсорбции анионов оказывает существенное влияние на кислотно-основное состояние почвы и на ее сорбционные характеристики.

Поэтому исследование адсорбции анионов почвами и почвенными компонентами имеет первостепенное значение, позволяя объяснить и прогнозировать поведение в почвах и ландшафтах многих важнейших элементов питания растений и поллютантов.

Механизмы поглощения анионов твердой фазой почвы из раствора могут быть различными. В частности, в отношении фосфат-аниона многократно

показана возможность его осаждения из раствора на поверхности оксидов Al и карбоната Ca в форме индивидуальных кристаллических или аморфных фаз – минералов фосфатов Al и Ca (Robarge, 1999). Известно, что в определенных условиях закрепление в почве сульфат-иона происходит за счет образования гидрокосульфатов алюминия (Nordstrom 1982, Nordstrom, Ball, 1986 и др.). Очевидно, что в этих случаях процесс поглощения анионов следует называть сорбцией, а не адсорбцией.

Вместе с тем, существующий экспериментальный материал по поглощению анионов почвами и почвенными компонентами неопровержимо свидетельствует о том, что процесс собственно адсорбции, т.е. увеличение концентрации сорбата на границе раздела без образования каких-либо новых кристаллических фаз, является ведущим механизмом закрепления анионов.

В соответствии с современными представлениями адсорбция анионов на поверхности твердых частиц рассматривается как образование комплексов на поверхности раздела твердая фаза \leftrightarrow раствор путем лигандного обмена. Так же как и катионы, анионы могут давать внешне- и внутрисферные комплексы и удерживаться в диффузном слое вблизи поверхности раздела. (В разделе 3.1 главы 3 приведены общие схемы реакций образования внутрисферных поверхностных комплексов с участием анионов).

При этом сохраняется та же тенденция, что и в отношении катионов: твердые по Льюису основания при прочих равных условиях дают внешне-сферные, а мягкие по Льюису основания – внутрисферные комплексы. Этому правилу подчиняются, например, такие анионы, как Cl^- и NO_3^- , которые относятся к твердым основаниям по Льюису (см. главу 2), и которые присутствуют в почвенных системах только в форме подвижных гидратированных внешнесферных комплексов в диффузном слое.

Для такого аниона, как Cl^- , известно явление так называемой «отрицательной адсорбции» – когда вблизи поверхности твердых частиц концентрация иона не увеличивается, а снижается. Это явление свойственно почвенным образцам, в которых преобладают глинистые минералы – носители по-

стоянного отрицательного заряда. Поскольку и поверхность минерала, и анион имеют отрицательный заряд, между ними возникают силы отталкивания. В силу того, что Cl^- находится в диффузном слое и отличается подвижностью, он перемещается в растворе в направлении от твердой поверхности.

Прочность связи аниона с поверхностью сорбата контролируется не только параметрами «мягкости» и «твердости» кислот и оснований по Льюису, но и рядом других факторов, из которых наиболее важным является способность сорбата образовывать полидентатные и полиядерные поверхностные комплексы. Такие анионы, как фосфат, борат и карбоксилат, и, в ряде случаев, сульфат обычно образуют на поверхности твердых частиц прочные внутрисферные комплексы и не могут быть вытеснены с поверхности хлорид- или нитрат-анионами.

Совокупное влияние рассмотренных факторов приводит к следующему ряду возрастания прочности связи анионов с твердой фазой почв: $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} \ll \text{PO}_4^{2-} < \text{SiO}_4^{4-}$ (Пинский, 1997). В зависимости от конкретных условий и почвенных свойств этот ряд может несколько видоизменяться, но основные закономерности проявляются всегда: ионы Cl^- и NO_3^- наименее прочно удерживаются почвой, формируя внешнесферные комплексы на границе раздела фаз или в диффузном слое; ионы PO_4^{2-} и SiO_4^{4-} наиболее прочно удерживаются твердой фазой почвы в виде внутрисферных комплексов в плотной части двойного электрического слоя; сульфат-ион занимает в этом отношении промежуточное положение, он может давать и внутри- и внешнесферные комплексы.

Возможные механизмы образования поверхностных внутрисферных комплексов с участием анионов. Реакция адсорбции анионов с образованием поверхностных внутрисферных комплексов на гидроксидах Fe и Al может протекать с участием различных механизмов в зависимости от pH среды и других факторов. На рис. 4.20 представлены 3 возможных сценария адсорбции сульфат-иона на поверхности гидроксида Al (Rajan, 1978).

(1) В условиях кислой среды, когда протонировано наибольшее количество гидроксильных групп, сульфат-ион замещает одну протонированную гидроксильную группу (т.е., фактически – молекулу воды) в координационной сфере Al.

(2) В условиях менее кислой реакции сульфат-ион вытесняет в раствор непротонированную гидроксильную группу.

(3) В условиях еще менее кислой среды сульфат-ион вытесняет в раствор непротонированную гидроксильную группу, образуя биядерный комплекс с двумя центральными атомами Al в виде шестичленного кольца.

Приведенная схема наглядно показывает, что адсорбция анионов осуществляется путем лигандного обмена и может приводить к изменению заряда поверхности и, соответственно, сорбционных свойств поверхности, а также к изменению рН окружающего раствора. В первых двух случаях фрагмент поверхности приобретает дополнительный отрицательный заряд, т.е. дополнительную способность к поглощению катионов. Во втором и третьем случаях будет повышаться значение рН окружающего раствора за счет вытесненных в раствор ОН-групп. Реакция адсорбции сульфатов по третьему механизму приводит к нейтрализации отрицательного заряда фрагмента поверхности.

Влияние адсорбции анионов на сорбционные и электрохимические свойства почв имеет большое практическое значение, особенно в почвах тропических и экваториальных регионов, где гидроксиды Fe и Al составляют значительную часть твердой фазы. В таблице 4.3. представлены данные по изменению ЕКО в образцах почв порядков энтисолов и оксисолов под влиянием внесения больших доз фосфорных удобрений (1830 кг P на гектар за 8 лет).

Табл. 4.3. Влияние внесения фосфатных удобрений на емкость катионного обмена в почвах порядка энтисолов и оксисолов (составлено по Gillman, Fox, 1980)

Глубина, см	ЕКО энтисолов, смоль экв/кг		ЕКО оксисолов, смоль экв/кг	
	контроль	1830 кг/га P	контроль	1830 кг/га P
0-10	10,9	14,4	7,5	8,2

10-20	6,8	6,8	4,2	5,6
20-30	4,2	5,2	3,0	3,0

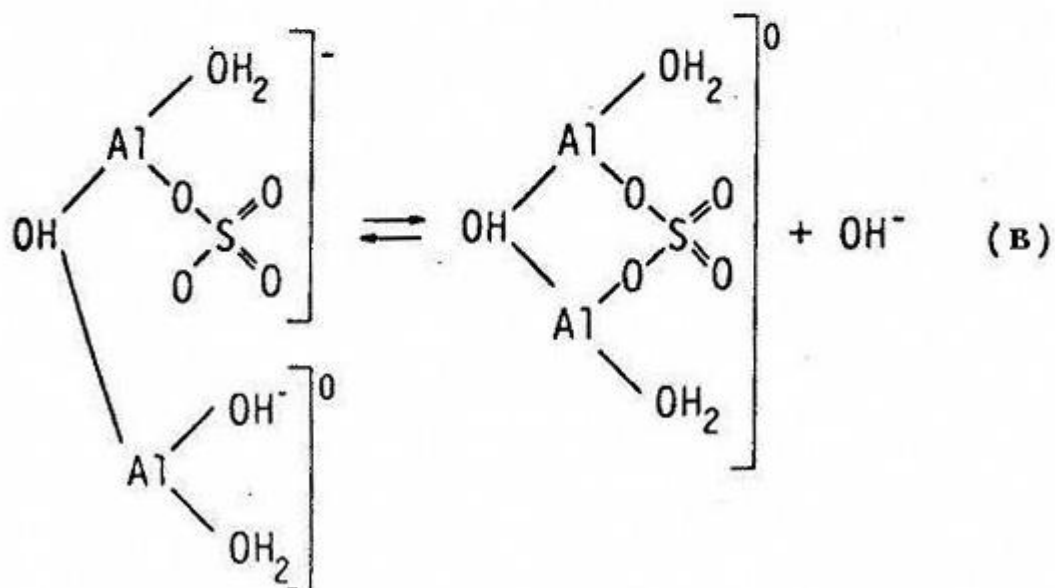
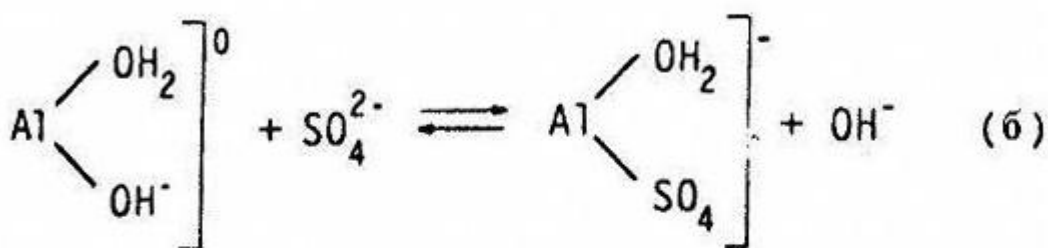
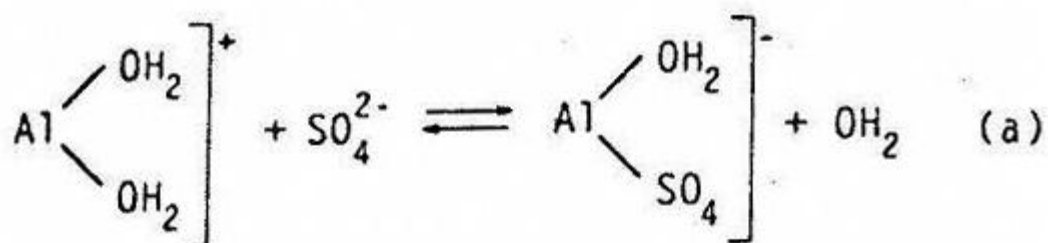


Рис. 4.20. Различные механизмы сорбции сульфат-ионов на гидроксиде Al. (Составлено по Rajan, 1978)

Зависимость адсорбции анионов от pH. Адсорбция анионов снижается с повышением pH, поскольку при этом возрастает отрицательный заряд на зависимых от pH сорбционных центрах. Эта закономерность подтверждается многочисленными экспериментальными результатами и иллюстрируется рис.

4.21, на котором показана зависимость количества сульфат-иона, адсорбированного на поверхности гетита, от концентрации иона в растворе при разных значениях pH.

Вместе с тем, для ряда анионов график зависимости количества адсорбированного аниона от pH имеет более сложную форму (рис. 4.22), т.к. эта зависимость контролируется относительным сродством аниона к протону в растворе и к поверхностной функциональной группе.

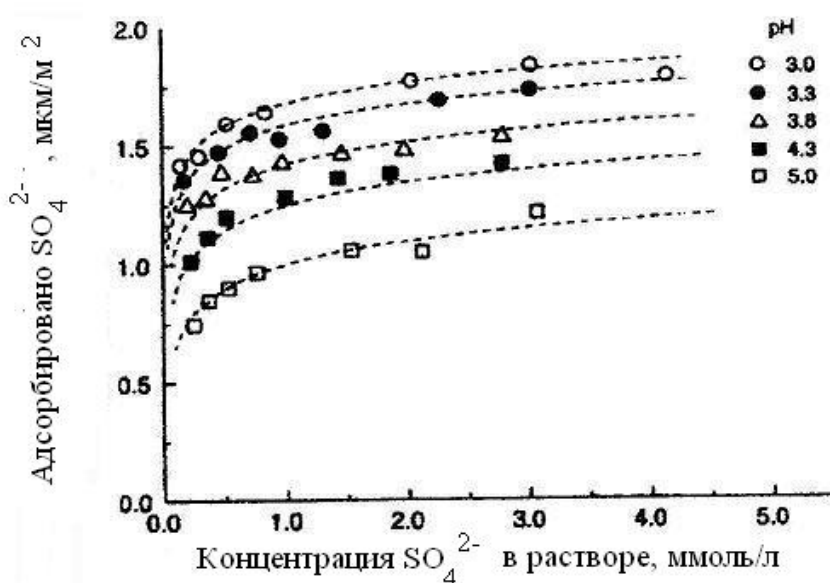


Рис. 4.21. Влияние pH на адсорбцию сульфат-иона гетитом (Составлено по Geelhoed et al., 1997)

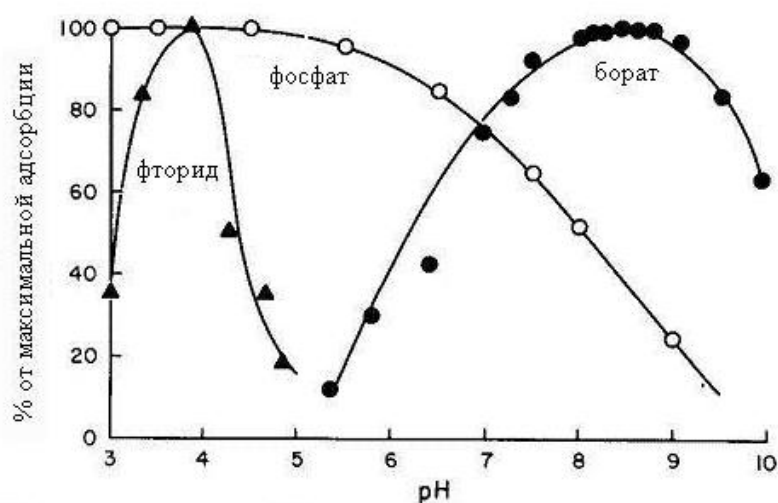


Рис. 4.22. Зависимость от pH количества различных анионов, адсорбированных на поверхности почвы с преобладанием зависимо от pH заряда (составлено по Sposito, 1989)

Из рис. 4.22 видно, что F^- имеет максимальную способность к адсорбции при значениях $pH \sim 4$, борат-ион – при $pH \sim 8-9$. При более низких значениях pH эти анионы находятся в растворе в форме недиссоциированной кислоты. Фосфат-ион адсорбируется минеральной поверхностью в широком интервале значений pH , даже при $pH > pH_{ТНЗ}$, поскольку он дает прочные полидентатные, а иногда и полиядерные комплексы с минеральной поверхностью (рис. 4.23).

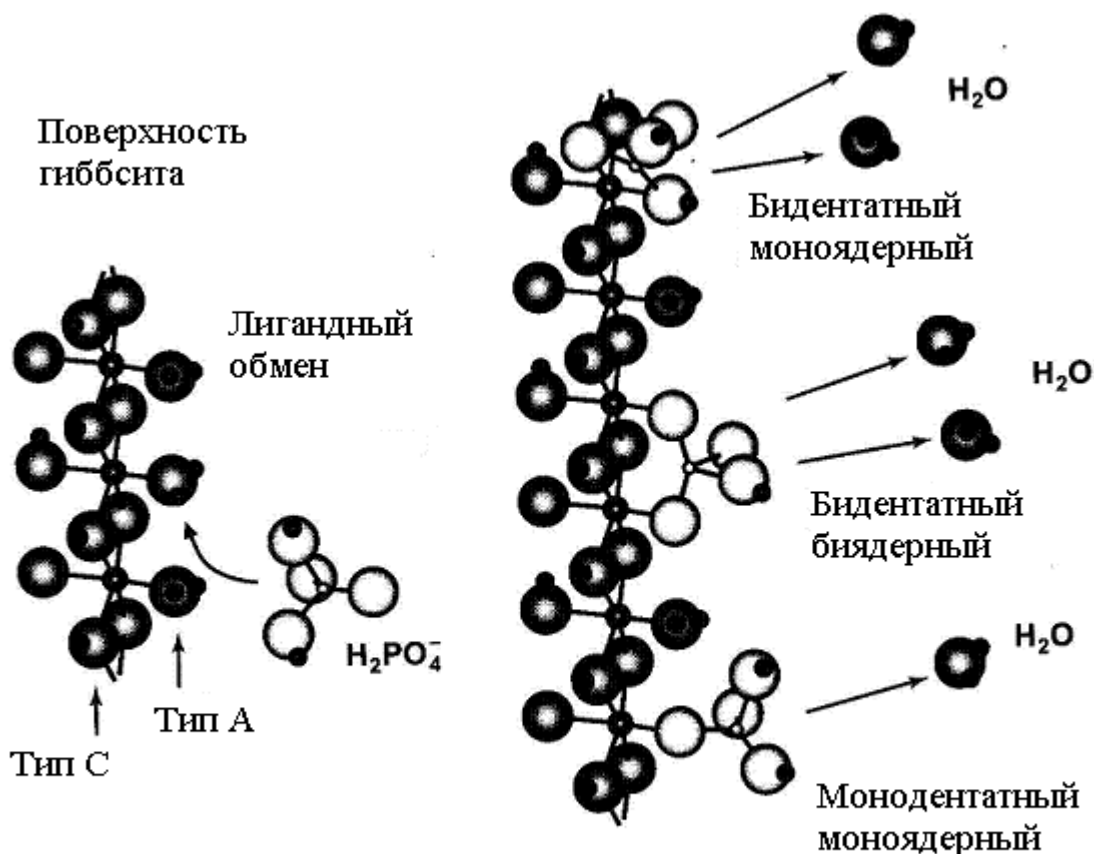


Рис. 4.23. Различные типы комплексов фосфат-ионов на поверхности гиббсита (Составлено по Essington, 2004)

Еще один фактор, который влияет на зависимость количества поглощенных анионов от pH – это возможное растворение носителей зависимых от pH позиций при низких значениях pH . В первую очередь, это положение относится к аморфным тонкодисперсным гидроксидам Fe и Al , которые обладают высокой способностью к сорбции анионов. На рис. рис. 4.24 показана зависимость количества сульфат-иона, поглощенного из раствора иллювиальным горизонтом подзола, от pH . Из рисунка видно, что максимальное ко-

личество сульфатов адсорбируется при $\text{pH} \sim 4$, а в условиях более кислой реакции это количество снижается, причем в ходе опыта установлено, что параллельно в растворе увеличивается содержание Al .

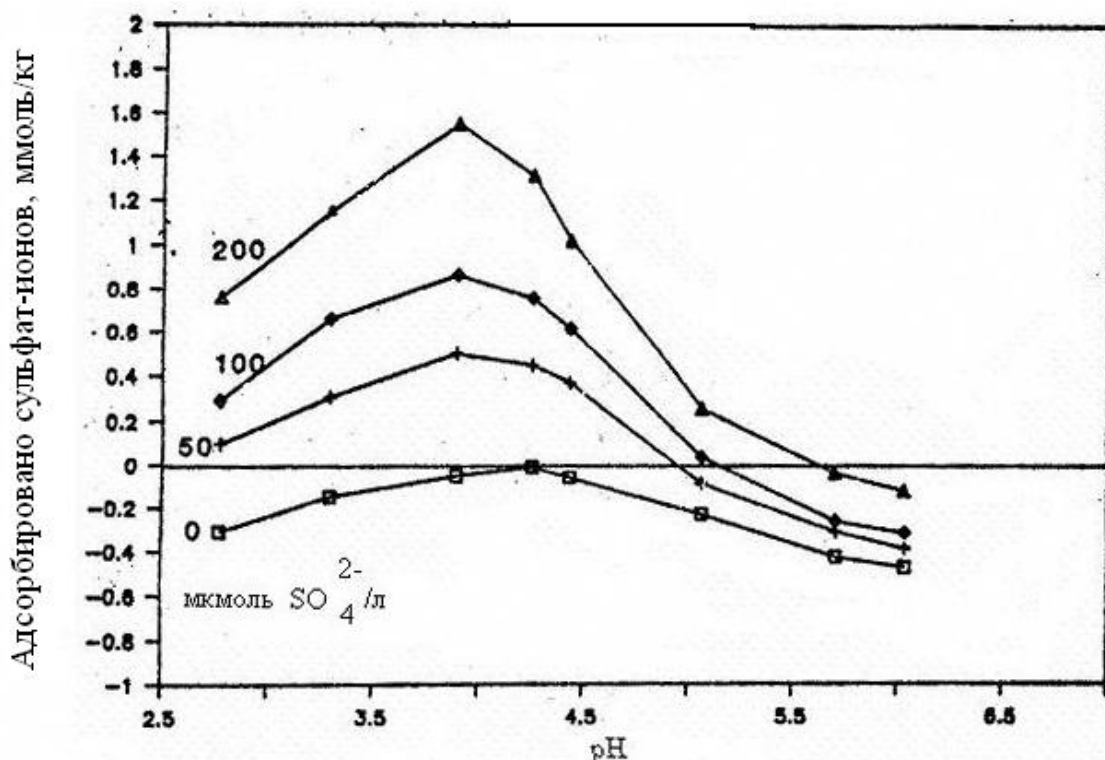


Рис. 4.24. Зависимость от pH количества сульфат-ионов, адсорбированных образцом илловидного горизонта подзола при разных начальных концентрациях сульфатов в растворе. (Составлено по Courchesne, Hendershot, 1989)

Влияние состава твердой фазы почвы на адсорбцию анионов. Процесс адсорбции анионов почвами и почвенными компонентами находится в прямой зависимости от *гранулометрического* и, в еще бóльшей степени, – от *минералогического состава почвы*. При прочих равных условиях почвы тяжелого гранулометрического состава поглощают больше анионов по сравнению с легкими почвами за счет большей поверхности взаимодействия с раствором.

Из минералов, присутствующих в составе тонкодисперсных фракций, в наибольшей степени способны к поглощению анионов минералы оксидов и гидроксидов Fe и Al, а также аллофаны и имоголит. На рис. 4.25 представлена зависимость количества адсорбированных сульфат-ионов от суммарного содержания Fe и Al, извлекаемых оксалатной вытяжкой Тамма, в образцах

различных минеральных горизонтов торфянисто-подзолисто-глееватой почвы, причем исследованная выборка состояла из образцов почвы в целом и выделенных из нее тонких и крупных фракций (Алексеева, 2006). Из рисунка видно, что между этими величинами существует высокая линейная корреляция. По данным Раджана (Rajan, 1978) способность гидроксида Al к адсорбции сульфат-иона составляет более 800 ммоль экв/кг.

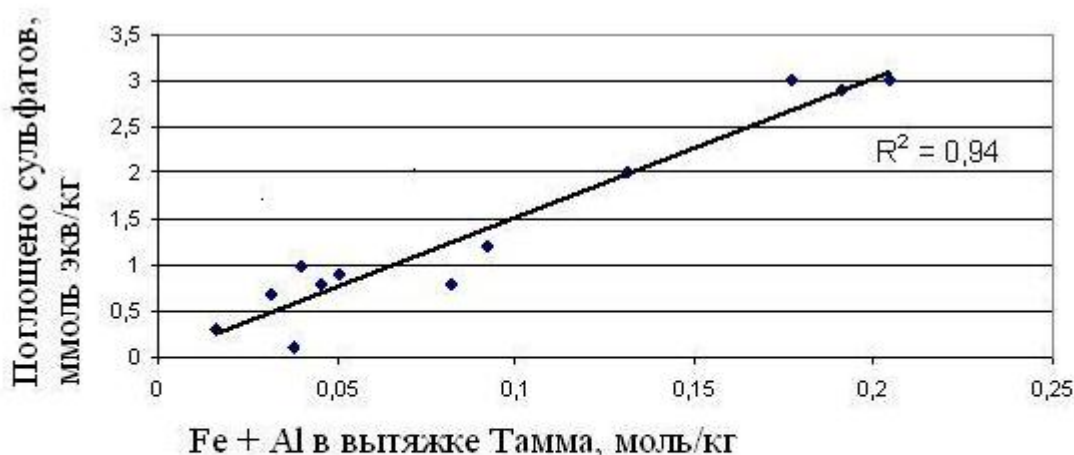


Рис. 4.25. Зависимость количества сульфатов, поглощенных минеральными горизонтами торфянисто-подзолисто-глееватой почвы от суммарного содержания Fe и Al в вытяжке Тамма. (Составлено по Алексеевой, 2006)

Гидроксиды Fe и Al, аллофаны и имоголит имеют на поверхности гидроксильные группы. При значении $pH < pH_{ТНЗ}$ поверхность этих минералов имеет положительный заряд вследствие дополнительного протонирования гидроксильных групп, что способствует электростатическому притяжению анионов. Собственно глинистые минералы, т.е. тонкодисперсные слоистые силикаты – носители постоянного заряда – не способны к адсорбции на отрицательно заряженных планарных силоксановых поверхностях. Вместе с тем, некоторое количество анионов может быть адсорбировано на боковых гранях глинистых кристаллитов, где на поверхности часть гидроксильных групп имеет единичную координацию с октаэдрическим катионом и поэтому способна к протонированию и лигандному обмену. Адсорбция анионов по такому механизму в наибольшей степени свойственна каолиниту, поскольку

он не имеет постоянного заряда и поскольку он обладает бóльшим количеством гидроксильных групп по сравнению с трехслойными силикатами.

Содержание *органического вещества* не является главным фактором, определяющим способность почв к адсорбции анионов. В известных опытах Сингха (Singh, 1984) удаление органического вещества из образцов подзола и бурой лесной почвы не привело к существенному изменению способности почвы к адсорбции сульфатов. Вместе с тем, есть данные о том, что в присутствии большого количества фосфатов в гуминовых и фульвокислотах появляются новые фосфор-содержащие функциональные группы (Кудеярова, 2004). Такой механизм закрепления фосфатов органическим веществом, вероятно, не вполне корректно определять как адсорбцию, т.к., очевидно, он сопровождается проникновением фосфора внутрь молекул гумусовых кислот.

Конкурентные взаимодействия при адсорбции анионов. Адсорбция того или иного аниона снижается в присутствии других анионов, если другие анионы обладают равным или более высоким сродством с поверхностью. Из широко распространенных в почвенных растворах анионов наиболее прочной связью с поверхностью характеризуется фосфат-ион, поэтому он наиболее активно подавляет адсорбцию других анионов. На рис. 4.26 показано количество сульфат-иона, которое было адсорбировано на образце почвы на вулканических отложениях при разных мольных отношениях P/S в исходном растворе (Pigna, Violante, 2003). Из рисунка видно, что с возрастанием количества фосфатов в исходном растворе адсорбция сульфатов снижается.

Присутствующие в растворе органические анионы также могут существенно снижать адсорбцию анионов за счет конкурентных взаимодействий. Карлтуном (Karlton, 1998) был выполнен модельный опыт по адсорбции сульфат-иона образцом гетита и образцом из иллювиального горизонта подзола из растворов в присутствии и в отсутствии в растворе оксалат-аниона и фульват-аниона. Было установлено, что при значениях $pH < 7$ орга-

нические анионы снижают адсорбцию сульфата в несколько раз. При более высоких значениях рН погашение сульфатов практически прекращалось вне зависимости от присутствия или отсутствия органических анионов.

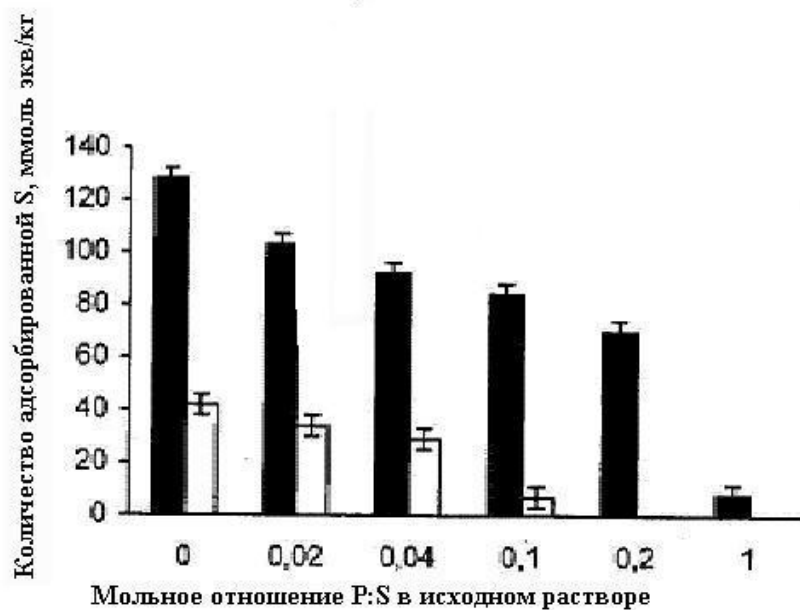


Рис. 4.26. Зависимость количества адсорбированной S от мольных отношений P:S в исходном растворе для горизонта А (белые столбики) и ВС (черные столбики) почвы на вулканических отложениях (составлено по Pigna, Violante, 2003)

Глава 5. Катионный обмен

5.1. Общие положения

Катионный обмен можно рассматривать как частный случай процесса адсорбции, поскольку он всегда сопровождается концентрацией какого-либо катиона на границе раздела фаз.

Учение о катионном обмене в почвах сформировалось как самостоятельный раздел почвенной химии, т.к. этот процесс имеет свои отличительные особенности и поскольку состав обменных катионов – это один из главных факторов, контролирующих физическое и химическое состояние почвы. Реакция обмена катионов протекает в большинстве случаев быстро, иногда мгновенно, поэтому состав обменных катионов в почвах – это свойство, которое может очень быстро изменяться во времени под воздействием, как природных факторов, так и различных антропогенных воздействий.

Собственно *катионный обмен* в строгом смысле слова – это *обратимый* процесс, при котором обмен катионов должен осуществляться эквивалентно и в соответствии с *законами стехиометрии*. В связи с этим введено понятие об *эквивалентном числе катиона* – как о количестве молей катиона, которое замещает один моль протонов, т.к. один моль протонов соответствует одному молю заряда. Правило эквивалентности не всегда соблюдается при адсорбции в широком смысле слова. Очевидно, что само понятие эквивалентности неприменимо в случае, например, гидрофобных взаимодействий с участием неионных неполярных соединений.

В соответствии с современными представлениями, в реакциях катионного обмена способны участвовать катионы, представленные внешнесферными комплексами на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, и катионы, находящиеся в диффузном слое, в то время как процесс адсорбции включает в себя реакции образования не только внешнесферных, но и внутрисферных комплексов.

Образование внешнесферных комплексов происходит в тех случаях, когда функциональные группы не обладают достаточной основной (по Льюису) силой, чтобы вытеснить молекулы воды, которая сама является основанием по Льюису, из гидратных оболочек катионов. Такими слабоосновными свойствами обладают сорбционные центры в дитригональных силоксановых пустотах на планарных поверхностях и в межпакетных промежутках глинистых минералов, а также значительная часть депротонированных карбоксильных групп (Sposito, 1984, 1989, Essington, 2004). Именно на этих типах сорбционных центров и происходит основная часть реакций катионного обмена. Процесс адсорбции в широком смысле слова может происходить на сорбционных центрах любой природы.

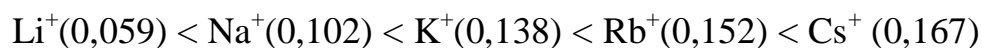
Обменные катионы удерживаются на обменных позициях силами электростатического притяжения, величина которого определяется по закону Кулона:

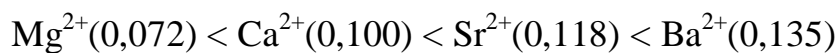
$$F = \frac{q_+ q_-}{\epsilon r^2} \quad (5.1)$$

где F – сила кулоновского взаимодействия, q_+ и q_- – величины зарядов противоположно заряженных ионов, ϵ – диэлектрическая постоянная среды, r – расстояние между зарядами.

В соответствии с законом Кулона сила связи катиона с твердой поверхностью должна возрастать с увеличением валентности катиона, а при равной валентности – снижаться с увеличением ионного радиуса, т.к. в последнем случае снижается плотность заряда на поверхности иона. Это значит, что на одном и том же типе сорбционных центров одни катионы по сравнению с другими должны поглощаться в большей степени и удерживаться с большей энергией связи.

Для одновалентных и двухвалентных катионов ряды по возрастанию ионного радиуса выглядят следующим образом (в скобках – величина ионного радиуса в нм):





В тех же рядах (их называют *лиотропными* рядами, т.к. с увеличением ионного радиуса снижается степень гидратации) в целом возрастает и способность к их преимущественному поглощению.

Вместе с тем, в отношении некоторых катионов решающую роль в прочности закрепления на поверхности твердой фазы почвы могут играть не только валентность и величина ионного радиуса, но и другие факторы. В главе 3 уже отмечалось, что такие ионы, как K^+ и Cs^+ , на силикоксановой поверхности высокозарядных монтмориллонитов и вермикулитов образуют прочные внутрисферные комплексы и закрепляются необменно. Указанная особенность объясняется близостью диаметра ионов размеру дитригональной пустоты тетраэдрической сетки, т.е. влиянием стерического фактора.

Способность почвы, так же как и любого ионообменника, к преимущественному поглощению одних катионов по сравнению с другими называется *селективностью* по отношению к этим катионам. Эта способность оценивается по величине *коэффициента селективности* (K_S), который в самом общем смысле представляет собой частное от деления отношения содержания катионов в почвенном поглощающем комплексе на отношение их концентраций (при термодинамическом подходе – активностей) в равновесном растворе.

Для описания процессов катионного обмена в почвах используется целый ряд уравнений или систем уравнений, существенно отличающихся друг от друга. Такое разнообразие подходов связано с существованием ряда теоретических и методологических проблем, возникающих при математическом моделировании процессов катионного обмена. Наиболее существенные проблемы могут быть сформулированы следующим образом.

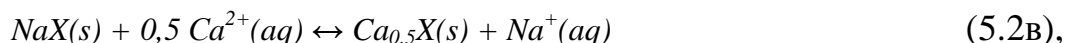
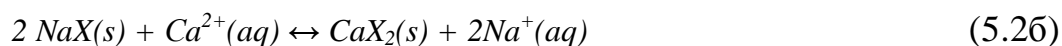
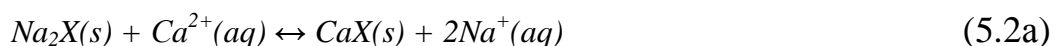
(1) Главная проблема, возникающая при описании и катионного обмена, и процесса адсорбции в широком смысле слова – это гетерогенность обменных позиций, связанная с поликомпонентностью и полифункциональностью почвы, которая существенно затрудняет расчет истинной константы ре-

акции обмена или коэффициента селективности, особенно для широкого интервала долей данного катиона в ППК.

(2) Дискуссионным является положение о необходимости введения понятия активности и соответствующего коэффициента активности для катионов, находящихся в обменном состоянии в твердой фазе. Некоторые авторы вводят этот коэффициент и предлагают методы его расчета, другие считают, что его можно принять за единицу или приравнять к мольным долям катиона в обменной форме.

(3) Существующий математический аппарат, описывающий процессы катионного обмена в почвах, разработан преимущественно для двухкатионного (бинарного) обмена, в то время как в реальных условиях в реакциях обмена в почвах могут одновременно участвовать три и более катионов. При этом если катион вступает в реакцию гидролиза, то в обменных реакциях могут участвовать несколько различных заряженных частиц одного и того же химического элемента, характеризующихся разной энергией связи с твердой фазой почвы. Такая ситуация свойственна, например, алюминию, который в определенном интервале значений pH может участвовать в реакциях обмена в виде Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ (Чернов, 1947, Reuss, Johnson, 1986 и др.). При этом каждая из частиц характеризуется своей собственной величиной энергии связи с твердой поверхностью.

(4) Одна и та же реакция катионного обмена может быть записана по-разному, поскольку не существует определенной химической формулы для почвенного поглощающего комплекса. Например, реакцию катионного обмена натрия на кальций можно записать, по меньшей мере, тремя разными способами:



где X – обозначение ППК, а обозначения (s) и (aq) относятся к присутствию катиона в твердой фазе и в растворе соответственно.

Очевидно, что коэффициенты селективности для этих реакций будут рассчитываться по разным уравнениям:

$$K_s = \frac{(CaX)(Na^+)^2}{(Na_2X)(Ca^{2+})} \quad (5.3a)$$

$$K_s = \frac{(CaX_2)(Na^+)^2}{(Na_2X)^2(Ca^{2+})} \quad (5.3б)$$

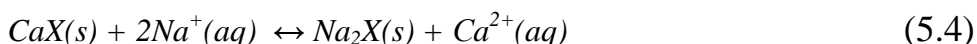
$$K_s = \frac{(CaX)^{0,5}(Na^+)}{(NaX)(Ca^{2+})^{0,5}} \quad (5.3в),$$

где в скобках указаны активности компонентов.

Все три формы записи для реакции обмена и все три уравнения являются корректными и могут быть использованы в равной мере. Во всех этих трех случаях коэффициенты селективности и константы реакции обмена (соотношение между этими величинами обсуждается в разделе 5.4 данной главы) будут иметь разные численные значения.

Кроме того, в уравнениях, предложенных разными авторами, используются разные размерности для одних и тех же величин, например, содержание катионов в обменном состоянии оценивают в молях или мольных долях, в молях эквивалентов или в эквивалентных долях и т.п. Очевидно, что при этом численные значения констант и коэффициентов селективности также будут различны.

При прочих равных условиях при обмене катионов с разными валентностями большое влияние на селективность поглощения оказывает так называемый «концентрационно-валентный эффект» (Кокотов и др., 1986), благодаря которому при разбавлении системы увеличивается сорбция катионов с более высоким зарядом. Это положение можно иллюстрировать следующим простым примером. Для реакции:



коэффициент селективности можно рассчитать следующим образом:

$$K_s = \frac{\{Na_2X\}[Ca^{2+}]}{\{CaX\}[Na^+]^2} \quad \text{или} \quad K_s \frac{[Na^+]^2}{[Ca^{2+}]} = \frac{\{Na_2X\}}{\{CaX\}} \quad (5.5)$$

где в фигурных и квадратных скобках показаны соответственно содержание катионов в ППК и их концентрации в растворе. В случае если концентрации обоих ионов в растворе равны 1 моль/л, и, следовательно, отношение этих величин составляет единицу, получаем, что:

$$K_s = \frac{\{Na_2\}}{\{CaX\}} \quad (5.6)$$

При десятикратном разбавлении раствора из уравнения (5.5) получаем:

$$K_s \frac{[0,1]^2}{[0,1]} = \frac{\{Na_2\}}{\{CaX\}} \quad (5.7)$$

Таким образом, в условиях равновесия при постоянном значении коэффициента селективности соотношение ионов Ca^{2+} и Na^+ в обменном состоянии при разбавлении раствора существенно изменится в пользу Ca^+ . Очевидно, что концентрирование раствора будет иметь обратный эффект.

Из этой важной закономерности вытекает так называемый «закон отношений» («ratio law»), сформулированный Скофилдом (Schofield, 1947). В соответствии с этим законом в условиях равновесия при изменении концентрации раствора соотношение содержания катионов в обменной форме не изменится, если концентрации одновалентных, двухвалентных и трехвалентных катионов будут изменяться соответственно в степенях x , x^2 и x^3 , где x – отношение начальной концентрации катиона в растворе к концентрации после разбавления или концентрирования (цит. по Барбер, 1988).

Еще одним фактором, влияющим на селективность обмена, является *анионный состав раствора*. Известно, что в парах $Ca^{2+} \leftrightarrow Na^+$ и $Mg^{2+} \leftrightarrow Na^+$, при преобладании среди анионов сульфатов при прочих равных условиях проявляется более высокая селективность почв к Na^+ , чем при доминировании хлорида среди анионов. Эта особенность объясняется тем, что в первом случае ионы Ca^{2+} связываются в ионные пары с сульфат-ионом, и активность Ca^{2+} и степень его вхождения в ППК снижаются (Минкин и др., 1980).

В силу влияния указанных факторов значениям коэффициентов селективности не всегда придают абсолютное значение, но их успешно используют при сравнении разных почвенных образцов и для составления прогнозов,

например, развития солонцеватости (United States Salinity Laboratory..., 1954) или изменения состава ППК под влиянием кислых осадков (Reuss, Johnson, 1986).

Экспериментальная процедура определения коэффициента селективности принципиально проста и сводится к следующим операциям. Образец почвы переводят в моноионную форму, обрабатывая раствором соли, содержащей один из исследуемых катионов. Навески моноионной формы образца приводят во взаимодействие с серией растворов с различными соотношениями концентраций изучаемых катионов. После наступления равновесия определяют содержание катионов в обменной форме и их концентрации (активности) в равновесном растворе. По полученным результатам строят изотерму обмена как зависимость мольной или эквивалентной доли катиона в ППК от мольной или эквивалентной доли в равновесном растворе. По экспериментальным данным рассчитывают также коэффициент селективности.

Ниже рассматриваются различные типы изотерм обмена и уравнения, которые наиболее часто используются в почвоведении при описании реакций бинарного катионного обмена (Орлов, 1992, Пинский, 1997, Sposito, 1984, 1989, Sparks, 1999, Essington, 2004 и др.).

Отметим, что все эти уравнения основаны на концепции термодинамики равновесных систем, т.е. на представлениях об обратимости реакций катионного обмена и о наличии равновесия в системе почвенный поглощающий комплекс – почвенный раствор. Оба эти условия далеко не всегда реализуются в почвах в природных условиях.

5.2. Изотермы обмена

Построенные по экспериментальным результатам изотермы катионного обмена по форме в большинстве случаев относятся к одному из четырех типов изотерм по Джайлсу, рассмотренных в разделе 4.2 предыдущей главы.

На основании анализа массового фактического материала Д.Л.Пинский (1997) разработал более детальную классификацию изотерм бинарного обме-

на (рис. 5.1.). Он выделяет три группы изотерм, различающиеся по формам кривых. (I) Выпуклые и вогнутые изотермы, которые могут быть описаны термодинамическими уравнениями и обычно наблюдаются в случае слабого влияния неоднородности обменных мест на изотерму обмена. (II) Изотермы, не соответствующие классическим вариантам термодинамических уравнений, но хорошо описываемые модифицированными уравнениями с учетом неоднородности обменных центров; этот тип наблюдается при сильном влиянии неоднородности обменных мест на изотерму). (III) Аномальные изотермы, которые в целом нельзя описать ни классическими, ни модифицированными уравнениями, но отдельные фрагменты которых могут быть описаны уравнениями, разработанными для однородных обменников. В пределах каждой из групп выделено по 3 типа изотерм.

Группа (I), тип А. Выпуклые изотермы L-типа по Джайлсу свидетельствуют о более высоком сродстве адсорбирующихся ионов по сравнению с вытесняемыми. Этот тип проиллюстрирован кривыми 1 и 2 – соответственно изотермами обмена $K^+ \leftrightarrow Na^+$ и $Ca \leftrightarrow Mg$ на образцах вулканических почв.

Группа (I) тип Б. Изотермы имеют линейную форму и соответствуют С-типу по Джайлсу. Такая форма изотермы свидетельствует о примерно равном сродстве вытесняющего и вытесняемого катиона к сорбционным центрам. В качестве примера на рис. 5.1 приведены изотермы обмена $Ca^{2+} \leftrightarrow Mg^{2+}$ для нескольких почв Израиля.

Группа (I) тип В. Изотермы вогнутой формы по классификации Джайлса относятся к S-типу и свидетельствуют о более высоком сродстве почвы к десорбирующемуся иону по сравнению с вытесняющим катионом. Этот тип иллюстрируется изотермами обмена $Ca^{2+} \leftrightarrow Na^+$ на образце солонца (кривая 1) и серой лесной почвы (кривая 2), и $NH_4^+ \leftrightarrow K^+$ на образце чернозема обыкновенного (кривая 3).

Группа (II) тип А. Выпуклые кривые, симметричные относительно диагонали квадрата, свидетельствуют о более высоком сродстве с обменником вытесняющего катиона по сравнению с вытесняемым катионом, относятся к

L и H-типам по Джайлсу. Проявляется неоднородность обменных центров, и для количественного описания нужно использовать уравнения, учитывающую эту неоднородность. В качестве примера приведены изотермы обмена $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$ на образцах краснозема (кривая 1), серой лесной почвы (кривая 2) и солонца (кривая 3).

Группа (II) тип Б. Вогнутые и обычно не симметричные относительно диагонали квадрата. Подчиняются модифицированным уравнениям, учитывающим неоднородность обменных позиций. На форму изотермы может влиять такой фактор, как образование внутрисферных комплексов на пленках гидроксидов Fe на поверхности агрегатов и индивидуальных частиц. Иллюстрируется изотермами обмена $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Cd}$ на образце горизонтов С чернозема (кривая 1) и серой лесной почвы (кривая 2) и изотермами обмена $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$ на образце палево-подзолистой почвы (кривая 3).

Группа (II) тип В. Изотермы, форма которых обратна S-образной форме по Джайлсу, наблюдаются в случае влияния неоднородности обменных центров. В качестве примеров приведены изотермы обмена $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$ на образцах горизонтов А и В краснозема (кривые 1 и 2) и горизонта С чернозема (кривая 3). Удовлетворительно описываются термодинамическим уравнением, учитывающим неоднородность обменных центров.

Группа (III) типы А и Б. Изотермы аномальной формы с несколькими точками перегиба и обращения избирательности прямой и обратной S-образной формы. Формируются в случае влияния энергетической неоднородности обменных центров и других факторов. В качестве примеров приведены изотермы обмена $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+}$ на образце горизонта АВ выщелоченного чернозема (кривая 1 на рис. IIIА), обмена $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ на образцах иллимеризованной и дерновой почв (соответственно кривые 2 и 3 на рис. IIIА) и обмена $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Mg}$ на образцах серой лесной почвы и выщелоченного чернозема (соответственно кривые 1 и 3 на рис. IIIБ). Такие изотермы невозможно описать каким-либо единым уравнением, и для каждого участка нужно подбирать свое уравнение.

Группа (III), тип В. Изотерма аномальной формы, которая не может быть отнесена ни к одному из типов изотерм адсорбции по Джайлсу. Этот тип иллюстрируется начальным участком изотермы обмена $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ на образце дерновой почвы.

Д.Л.Пинский считает, что аномальные формы изотерм могут наблюдаться в тех случаях, когда катионы, участвующие в реакциях обмена, вступают в реакции гидролиза и (или) образования ионных пар.

При изучении процессов катионного обмена в почвах в качестве эталона сравнения широко используется *изотерма непреимущественного обмена*. Она соответствует такому случаю катионного обмена, когда соотношение мольных (или эквивалентных) долей катионов в обменном состоянии равно соотношению мольных (или эквивалентных) долей этих катионов в растворе. Очевидно, что в общем случае коэффициент селективности при этом должен быть равен единице, т.к. он представляет собой частное от деления этих двух отношений.

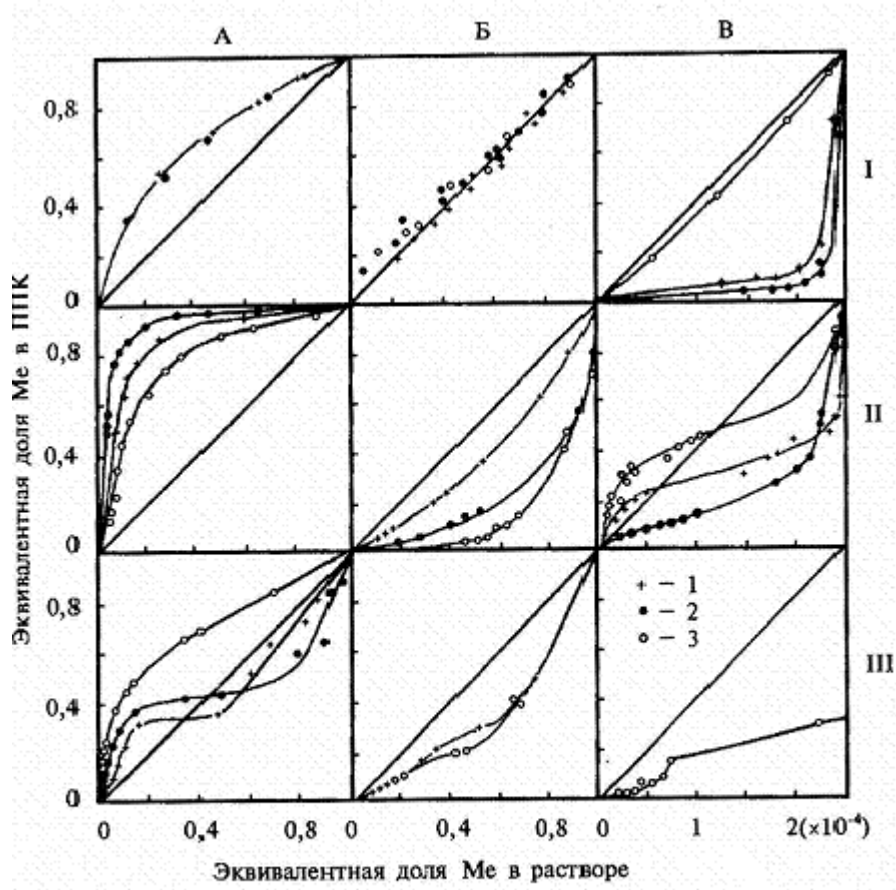
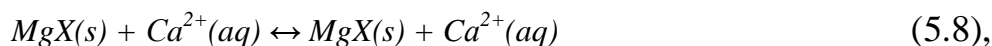


Рис. 5.1. Различные формы изотерм бинарного обмена (Пинский, 1997)

При обмене двух катионов с одинаковыми валентностями изотерма непреимущественного обмена – это прямая линия, идущая под углом 45° по отношению к обеим координатным осям. Эту простую закономерность можно проиллюстрировать примером обмена $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Mg}$.



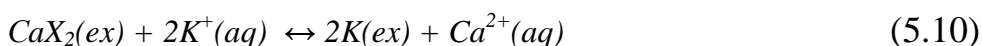
где обозначения $X(s)$ и (aq) относятся к катионам в твердой фазе (в обменной форме) и в растворе соответственно.

Рассчитываем коэффициент селективности, исходя их концентраций катионов:

$$K_S = \frac{[\text{MgX}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaX}][\text{Mg}^{2+}]} \quad (5.9)$$

Из уравнения (5.9) очевидно, что при $K_S = 1$ зависимость $([\text{MgX}]/[\text{CaX}])$ от $([\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mg}^{2+}])$ на графике будет представлять собой прямую линию, прохо-

двухвалентного иона на одновалентный на примере пары катионов Ca^{2+} на K^+ (Essington, 2004).



Такие диагонали изображены на каждом из квадратов на рис. 5.1.

При обмене катионов с разными валентностями изотерма непрямоугольного обмена имеет более сложную форму. Ниже дается вывод уравнения этой изотермы для реакции обмена двухвалентного иона на одновалентный на примере пары катионов Ca^{2+} на K^+ (Essington, 2004).

$$\tilde{E}_{Ca} = \frac{2[Ca^{2+}]}{[K^+] + [Ca^{2+}]} \quad (5.11)$$

$$\tilde{E}_K = \frac{[K^+]}{[K^+] + [Ca^{2+}]} \quad (5.12),$$

где в квадратных скобках указаны концентрации катионов в молях/л.

Сумма мольных долей Ca (N_{Ca}) и K (N_K) в обменном состоянии при бинарном обмене равна 1, а мольная доля каждого из катионов может быть представлена как:

$$N_{Ca} = \frac{[CaX_2]}{[KX] + [CaX_2]} \quad (5.13)$$

$$N_K = \frac{[KX]}{[KX] + [CaX_2]} \quad (5.14),$$

где в квадратных скобках указано содержание обменных катионов в молях на единицу массы почвы.

Сумма эквивалентных долей тех же катионов в обменной форме тоже равна 1, а эквивалентные доли (E) каждого катиона в ППК можно выразить через мольные доли следующим образом:

$$E_{Ca} = \frac{2N_{Ca}}{2N_{Ca} + N_K} \quad (5.15)$$

$$E_K = \frac{N_K}{2N_{Ca} + N_K} \quad (5.16)$$

Для расчета коэффициента селективности воспользуемся уравнением Вэнслоу (K_V), в соответствии с которым активности катионов в обменном состоянии принимаются равными их мольным долям (более подробно это уравнение рассматривается в следующем разделе главы). В этом случае уравнение изотермы непрямоугольного обмена записывается как:

$$K_V = 1 = \frac{N_{Ca} \gamma_K^2 [K^+]^2}{N_K^2 \gamma_{Ca} [Ca^{2+}]} \quad (5.17),$$

где γ – коэффициенты активности ионов в растворе, а в квадратных скобках указаны их концентрации в растворе. Из уравнений (5.15) и (5.16) путем несложных вычислений получаем:

$$N_{Ca} = \frac{E_{Ca}}{2 - E_{Ca}} \quad (5.18)$$

$$N_K = \frac{2E_K}{1 + E_K} \quad (5.19)$$

Из уравнения (5.18) можно выразить мольную долю Са через эквивалентную долю К:

$$N_{Ca} = \frac{1 - E_K}{1 + E_K} \quad (5.20)$$

Подставляем уравнение (5.20) в уравнение (5.17) и преобразуем полученное выражение, в результате получаем:

$$\frac{4E_K^2}{1 - E_K^2} = \Gamma \frac{[K^+]^2}{[Ca^{2+}]}, \quad \text{где } \Gamma = \frac{\gamma_K^2}{\gamma_{Ca}} \quad (5.21)$$

Дальнейшее несложное алгебраическое преобразование приводит к:

$$\frac{1}{E_K^2} = 1 + \frac{4[Ca^{2+}]}{\Gamma [K^+]^2} \quad (5.22)$$

Умножаем числитель и знаменатель второго слагаемого правой части уравнения (5.22) на одну и ту же величину:

$$\frac{1}{E_K^2} = 1 + \frac{4[Ca^{2+}] (2[Ca^{2+}] + [K^+])^2}{[K^+]^+ (2[Ca^{2+}] + [K^+])^2} \quad (5.23)$$

С учетом уравнений (5.11) и (5.12) из уравнения (5.23) получаем:

$$\frac{1}{E_K^2} = 1 + \frac{4\tilde{E}_{Ca}}{2\Gamma\tilde{E}_K^2(2[Ca^{2+}] + [K^+])} = 1 + \frac{(1 - \tilde{E}_K)}{2\Gamma\tilde{E}_K^2(2[Ca^{2+}] + [K^+])} \quad (5.24)$$

Поскольку суммарная нормальность двух катионов в растворе при бинарном обмене $N_T = 2[Ca^{2+}] + [K^+]$, уравнение (5.24) можно переписать как:

$$\frac{1}{E_K^2} = 1 + \frac{4(1 - \tilde{E}_K)}{2\Gamma\tilde{E}_K^2 N_T} \quad (5.25)$$

После решения уравнения (5.25) в отношении E_K получаем:

$$E_K = \left\{ 1 + \frac{2}{\Gamma N_T} \left[\frac{1}{\tilde{E}_K^2} - \frac{1}{\tilde{E}_K} \right] \right\}^{-0.5} \quad (5.26)$$

Уравнение (5.26) и есть уравнение изотермы непрямоугольного обмена для двух катионов, один из которых (вытесняющий и входящий в ППК) одновалентный, а второй (вытесняемый из ППК в раствор) – двухвалентный (более подробный вывод уравнения изотермы непрямоугольного обмена дан в приложении 1 к главе 5). Пользуясь этим уравнением, можно рассчитать эквивалентную долю калия в ППК (E_K), зная эквивалентную долю этого катиона в растворе (\tilde{E}_K).

Наличие в уравнении величины N_T , т.е. суммарной нормальности двух катионов в растворе, свидетельствует о том, что аналитическая и графическая зависимости E_K от \tilde{E}_K будет разная для разных ионных сил раствора. Используя известные уравнения, связывающие ионную силу раствора с концентрациями ионов, можно вывести уравнения зависимости E_K от \tilde{E}_K для разных ионных сил раствора, обусловленных разным соотношением в растворе одновалентных и двухвалентных катионов. Это уравнение для случая, когда все присутствующие в системе анионы одновалентны, выглядит следующим образом:

$$E_K = \left\{ 1 + \frac{2}{\Gamma I} \left[\frac{3}{\tilde{E}_K^2} - \frac{4}{\tilde{E}_K} + 1 \right] \right\}^{-0.5} \quad (5.27)$$

Влияние ионной силы раствора на форму изотермы непрямоугольного обмена иллюстрирует рис. 5.2. Из рисунка видно, что с увеличением

ионной силы изотерма смещается в сторону катиона с меньшей валентностью, т.е. в рассматриваемом примере – в сторону калия.

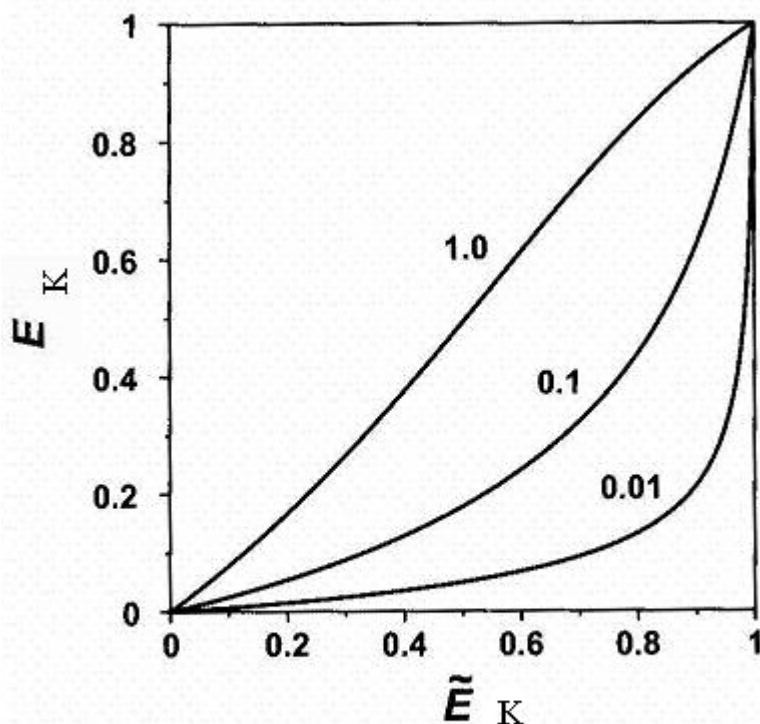


Рис. 5.2. Влияние ионной силы раствора на изотерму непреимущественного обмена. (Составлено по Essington, 2004)

На рисунке 5.3 показана зависимость эквивалентной доли К в обменной форме от эквивалентной доли этого катиона в растворе при бинарном обмене $Mg \leftrightarrow K$ на образце почвы алфисол.

Из рисунка видно, что все экспериментальные точки лежат выше изотермы непреимущественного обмена (сплошная линия, рассчитанная по уравнению 5.27), что свидетельствует о более высокой селективности почвы к калию по сравнению с магнием. Аналогичная закономерность была выявлена многими авторами при изучении обмена щелочноземельных катионов на калий. В качестве еще одного примера на рис. 5.4 приведены экспериментальные результаты А.В.Колесникова (2004) для бинарного обмена $Ca^{2+} \leftrightarrow K^+$ на образцах разных горизонтов лугово-каштановой почвы при $I = 0,05 M$.

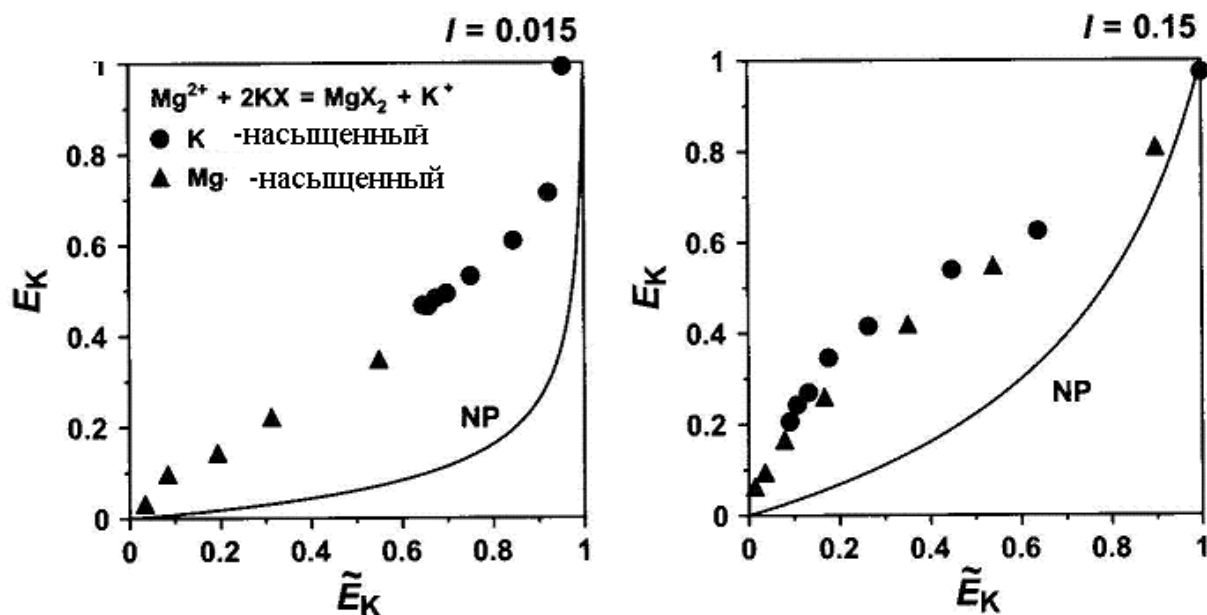


Рис. 5.3. Зависимость эквивалентной доли К в ППК от эквивалентной доли К в растворе при бинарном обмене Mg-K на образце почвы порядка алфисолов при двух разных ионных силах раствора. (Составлено по Essington, 2004)

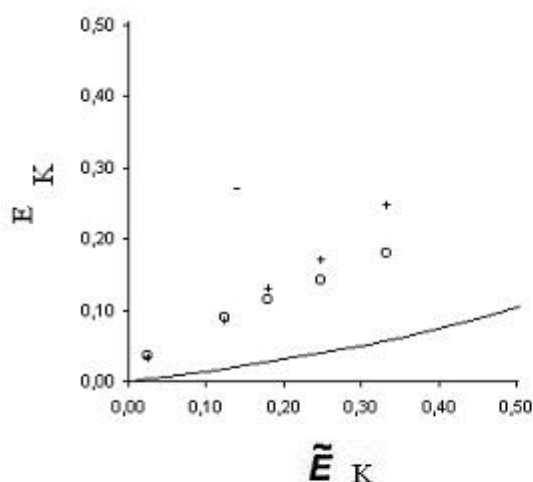


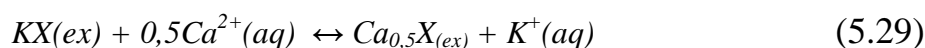
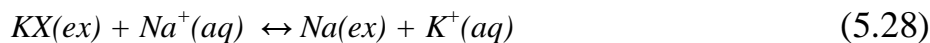
Рис. 5.4. Зависимость эквивалентной доли К в ППК от эквивалентной доли К в растворе при бинарном обмене Ca-K на образцах горизонта А (+) и ВС (o) лугово-каштановой почвы (Составлено по Колесникову, 2004)

Из рис. 5.4. следует, что образцы из горизонтов А и ВС лугово-каштановой почвы более селективны к К по сравнению с Са – все экспериментальные точки лежат выше изотермы непреимущественного обмена, рассчитанной по уравнению 5.27 (сплошная линия на графике).

5.3. Уравнения для расчета коэффициентов селективности при бинарном обмене

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, для расчета коэффициентов селективности используется не одно, а ряд уравнений, которые отличаются друг от друга в зависимости от формы записи исходной реакции и от размерностей вводимых величин. В некоторых уравнениях учитывается также энергетическая неоднородность обменных позиций и влияние соседних катионов на энергию связи данного катиона с ППК. Ниже рассмотрены несколько уравнений, которые чаще других применяются при описании бинарного обмена (Пинский, 1997, Sposito, 1989, Essington, 2004, и др.).

Уравнение Гапона было предложено в 30-ых годах прошлого века российским исследователем Е.Н.Гапоном (1932, 1934 и др.). Примеры исходных реакций для обмена двух одновалентных ионов и двух ионов, один из которых является одновалентным, а второй – двухвалентным, записываются соответственно следующим образом:



Коэффициенты селективности для этих двух реакций записываются соответственно:

$$K_G = \frac{[NaX][K^+]}{[KX][Na^+]} \quad (5.30)$$

$$K_G = \frac{[Ca_{0,5}X][K^+]}{[KX][Ca^{2+}]^{0,5}} \quad (5.31)$$

где в квадратных скобках указаны концентрации катионов в растворе в миллимолях/л, а содержание катионов в обменной форме – в ммоль экв на единицу массы. Очевидно, что в таком виде уравнение является полуэмпирическим, т.к. в расчетах учитываются не активности, а концентрации ионов и значение содержания ионов в ППК не возводится в соответствующую степень.

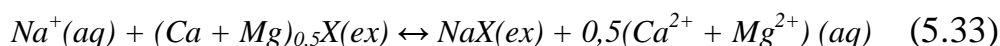
В настоящее время чаще используют модифицированное уравнение Гапона, в которое вводятся не концентрации, а активности ионов в растворе. Содержание обменных катионов при обмене одновалентных катионов вводится в виде мольных долей (N) (в случае одновалентных ионов мольные и эквивалентные доли равны друг другу). При обмене катионов, один из которых является одновалентным, а второй – двухвалентным, содержание катионов в ППК вводят в форме эквивалентных долей. Расчет модифицированного коэффициента селективности Гапона ведется по уравнениям:

$$K_G = \frac{N_{Na}(K^+)}{N_K(Na^+)} \quad (5.32)$$

$$K_G = \frac{E_{Ca}(K^+)}{E_K(Ca^{2+})^{0,5}} \quad (5.33)$$

где в круглых скобках указаны активности ионов в растворе.

В практических целях при изучении процессов засоления и осолонцевания почв используют еще одну модификацию уравнения Гапона для описания реакции обмена суммы щелочноземельных катионов ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) на Na^+ , принимая, что Ca^{2+} и Mg^{2+} характеризуются примерно равным средством с обменными позициями. В этом случае исходная реакция и расчет коэффициента селективности записываются следующим образом:



$$K_G = \frac{[NaX][Ca^{2+} + Mg^{2+}]^{0,5}}{[(Ca + Mg)X_{0,5}][Na^{2+}]} \quad (5.34)$$

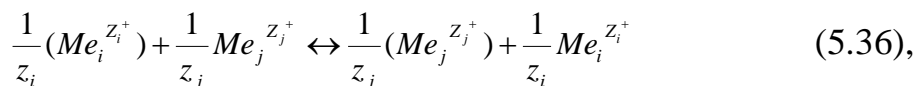
Если отношение $[NaX] : [(Ca + Mg)_{0,5}X]$ обозначить как ESR (exchangeable sodium ratio), а отношение $[Na^+] : [Ca^{2+} + Mg^{2+}]^{0,5}$ как SAR (sodium adsorption ratio), получаем следующее простое выражение для коэффициента селективности Гапона для реакции бинарного обмена $Ca^{2+} \leftrightarrow Na^+$:

$$K_G = \frac{ESR}{SAR} \quad (5.35)$$

Зная величину коэффициента селективности Гапона для определенных почв и вводя реально измеренные значения SAR для почвенного раствора (или

для поливной воды), можно рассчитать долю Na в ППК, т.е. прогнозировать развитие в почве солонцеватости.

Уравнение Никольского было предложено автором в 1934 г. В общей форме реакция обмена двух катионов выглядит следующим образом:



где в круглых скобках обозначено содержание катиона (Me) в обменной форме, а без скобок – в растворе; z_i и z_j – заряды катионов (сохранены обозначения, предложенные автором).

Коэффициент селективности рассчитывается по уравнению:

$$K_N = \frac{N_j^{\frac{1}{z_j}} C_i^{\frac{1}{z_i}} \gamma_i^{\frac{1}{z_i}}}{N_i^{\frac{1}{z_i}} C_j^{\frac{1}{z_j}} \gamma_j^{\frac{1}{z_j}}} \quad (5.37),$$

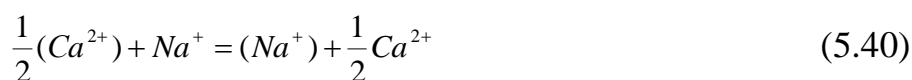
Где N_i и N_j – содержание обменных катионов в ППК в ммоль экв/100г, C_i и C_j – их концентрация в растворе, γ_i и γ_j – коэффициенты активности ионов в растворе.

Очевидно, что для бинарного обмена одновалентных ионов (например, $K \leftrightarrow Na$) уравнения реакции обмена и коэффициента селективности можно записать как:



$$K_N = \frac{N_{Na} a_{K^+}}{N_K a_{Na^+}} \quad (5.39)$$

Таким образом, при обмене одновалентных катионов уравнения Гапона и Никольского тождественны друг другу. Обмен катионов, один из которых одновалентный, а второй двух валентный, рассмотрим на примере реакции обмена $Ca^{2+} \leftrightarrow Na^+$:



$$K_N = \frac{N_{Na} C_{Ca}^{\frac{1}{2}} \gamma_{Ca}^{\frac{1}{2}}}{N_{Ca}^{\frac{1}{2}} C_{Na} \gamma_{Na}} \quad (5.41)$$

Сравнение уравнений (5.33) и (5.41) показывает, что при обмене разновалентных катионов уравнения для расчета коэффициентов селективности Гапона и Никольского не идентичны друг другу, поскольку по-разному записана исходная реакция обмена.

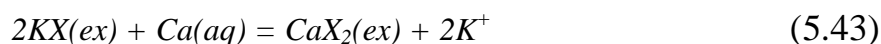
Уравнение Вэнслоу (Vanselow, 1932, цит. по Essington, 2004) для обмена одновалентных катионов основано на реакции обмена формально аналогично уравнениям Гапона и Никольского. Например, для реакции обмена $\text{Na} \leftrightarrow \text{K}$ уравнение коэффициента селективности Вэнслоу выглядит следующим образом:

$$K_v = \frac{[\text{KX}](\text{Na}^+)}{[\text{NaX}](\text{K}^+)} \quad (5.42)$$

Где в квадратных и круглых скобках обозначено содержание катионов в обменной форме и в растворе соответственно. По уравнению Вэнслоу содержание катионов в обменной форме вводится в форме мольных долей, в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам, а для содержания катионов в растворе вводятся активности ионов. Вэнслоу применил к катионам в обменной форме концепцию идеального раствора, т.е. считал, что при бинарном обмене ППК представляет собой смесь двух равномерно распределенных компонентов, например $\text{KX}(ex)$ и $\text{CaX}_2(ex)$. Поэтому активности катионов в обменной форме он принимал пропорциональными их мольным долям.

Очевидно, что в случае обмена двух одновалентных катионов численные значения коэффициентов селективности не будут зависеть от того, вводятся ли в него мольные доли или эквивалентные доли и возводится ли в степень содержание катиона в ППК, поскольку эта степень равна единице. Поэтому значения коэффициентов селективности, рассчитанные по Гапону, Никольскому и Вэнслоу совпадают, несмотря на разные методологические подходы авторов.

При бинарном обмене двух катионов, один из которых является одновалентным, а второй двухвалентным, исходная реакция на примере обмена $K^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$ по Вэнслоу записывается следующим образом:



Коэффициент селективности рассчитывается по уравнению:

$$K_V = \frac{N_{Ca}(K^+)^2}{N_K^2(Ca^{2+})} \quad (5.44)$$

где N_{Ca} и N_K – мольные доли катионов в ППК, а в круглых скобках указаны активности ионов в растворе. При этом активность катионов в обменной форме принималась равной их мольным долям.

Уравнение Гейнса-Томаса (Gaines, Thomas, 1953, цит. по Essington, 2004) для расчета коэффициента селективности близко уравнению Вэнслоу, но отличается от последнего тем, что катионы в обменной форме вводятся в виде не мольных, а эквивалентных долей. Для реакции обмена $K \leftrightarrow Ca$ коэффициент селективности рассчитывается следующим образом:

$$K_{GT} = \frac{E_{Ca}(K^+)^2}{E_K^2(Ca^{2+})} \quad (5.45)$$

Очевидно, что в случае обмена одновалентных катионов (мольные доли равны эквивалентным, стехиометрические коэффициенты равны 1) численные значения коэффициента селективности Гейнса-Томаса совпадают с результатами расчета по уравнениям Гапона, Никольского и Вэнслоу.

Принципиальная новизна подхода Гейнса и Томаса к описанию процессов обмена катионов и к расчету термодинамических констант реакций катионного обмена заключалась в том, что эти авторы предложили ввести в расчеты коэффициенты активности ионов в обменном состоянии, т.е. в твердой фазе. Этот вопрос более подробно обсуждается в следующем разделе данной главы.

Уравнение Ротмунда-Корнфельда (Rothmund und Kornfeld, 1918, цит. по Пинский, 1997) разработано с учетом закона действия масс, но включает и эмпирические параметры. В исходном виде это уравнение, например, для реакции обмена $K \leftrightarrow Ca$ выглядело следующим образом:

$$k = \frac{\{2CaX_2\} \left[\frac{\{K\}^2}{\{2Ca\}} \right]^\beta}{\{KX\}^2} \quad (5.46),$$

где в фигурных скобках указано содержание катионов в молях зарядов, а величины k и β представляют собой эмпирические параметры. По физическому смыслу эмпирический параметр β близок параметру N , характеризующего степень энергетической неоднородности сорбционных позиций, в уравнении Фрейндлиха (см. раздел 4.2 в главе 4).

В настоящее время уравнение Ротмунда-Корнфельда для расчета коэффициента селективности используют в двух различных модификациях (Essington, 2004). Для реакции обмена $K \leftrightarrow Ca$ они записываются как:

$$K_{RK} = \frac{(K^+)^2}{(Ca^{2+})} \frac{E_{Ca}^{\frac{1}{\beta}}}{(E_K^{\frac{1}{\beta}})^2} \quad (5.47)$$

или

$$K_{RK} = \frac{(K^+)^2}{(Ca^{2+})} \frac{E_{Ca}^{\frac{2}{\beta}}}{(E_K^{\frac{1}{\beta}})^2} \quad (5.48)$$

Как видно из записи уравнений (5.46) и (5.47), содержание катионов в обменной форме вводится в виде эквивалентных долей, для катионов в растворе указываются активности. Несложное математическое преобразование уравнения (5.47) (возведение в степень β правой и левой части уравнения и решение в отношении $(E_{Ca}^2)/(E_K^2)$) приводит к:

$$\left[\frac{(Ca^{2+})}{(K^+)} \right]^\beta K^{\beta}_{RK} = \frac{E^2_{Ca}}{E^2_K} \quad (5.49)$$

В результате получается уравнение, близкое уравнению Фрейндлиха. После логарифмирования:

$$2 \log \left[\frac{E_{Ca}}{E_K} \right] = \beta \log K_{RK} + \beta \log \left[\frac{(Ca^{2+})}{(K^+)^2} \right] \quad (5.50)$$

По экспериментальным результатам в логарифмическом масштабе строят график зависимости $\log E_{Ca}/E_K$ от $\log(Ca^{2+})/(K^+)^2$. Очевидно, что по тангенсу углу наклона прямой можно определить константу β , а по отрезку, отсекаемому прямой по ординате, зная величину β , – определить коэффициент селективности Ротмунда-Корнфельда.

5.4. Изменение коэффициента селективности в зависимости от доли катиона в ППК. Расчет термодинамической константы обмена

Многочисленными исследованиями доказано, что при бинарном обмене катионов коэффициент селективности по отношению к определенному катиону закономерно уменьшается по мере увеличения доли этого катиона как в растворе, так и в ППК. Только при достаточной высокой доле катиона в ППК коэффициент селективности бывает относительно постоянной величиной. Это явление хорошо известно и связано с поликомпонентностью и полифункциональностью почв, которые обуславливают наличие в твердой фазе почвы обменных позиций, существенно различающихся по степени химического сродства, т.е. по энергии связи, с тем или иным катионом.

При малых долях катиона в растворе и в ППК он занимает наиболее селективные к нему позиции, поэтому величина коэффициента селективности достигает максимума. По мере увеличения концентрации катиона в растворе и насыщения им почвенного поглощающего комплекса этот катион занимает позиции с все меньшей энергией связи, и коэффициент селективности по отношению к этому катиону снижается. Эта закономерность не изменяется в зависимости от того, по какому из уравнений рассчитывался коэффициент селективности, хотя численные значения коэффициентов могут быть разными при использовании различных уравнений.

На рис. 5.5. в качестве примера приведена зависимость коэффициента селективности от мольной доли Са в ППК при бинарном обмене $K \leftrightarrow Ca$, который изучали на образце почвы алфисол (приблизительный аналог дерново-подзолистой почвы). Из рисунка видно, что коэффициенты селективности, рассчитанные по уравнению и Вэнслоу, и Гейнса-Томаса снижаются по мере роста доли Са в ППК.

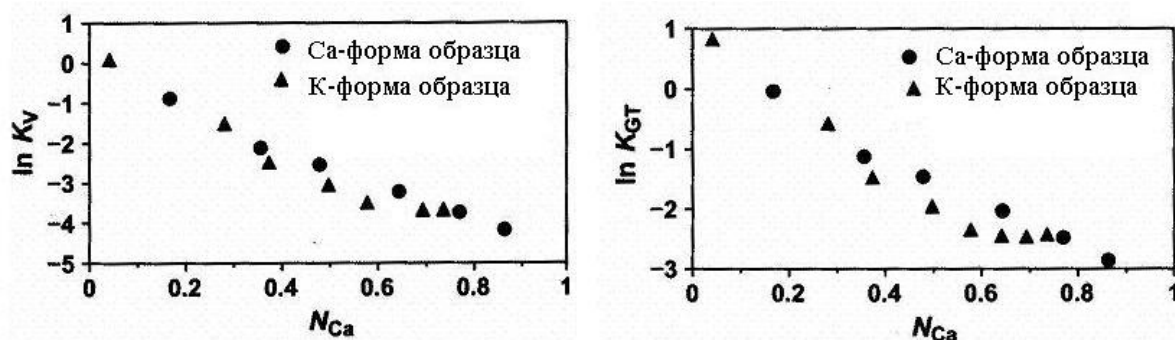


Рис. 5.5. Зависимость логарифмов коэффициентов селективности, рассчитанных по уравнениям Вэнслоу (А) и Гейнса-Томаса (Б) для реакции обмена К-Са на образце почвы алфисол, от доли Са в ППК. (Составлено по Essington, 2004)

Это снижение может измеряться несколькими порядками величин, поэтому в графиках подобного рода по ординате обычно используется логарифмическая шкала.

Табл. 5.1 иллюстрирует ту же закономерность при обмене $Ca \leftrightarrow Na$ на образце горизонта А1 лугово-каштановой почвы. Из таблицы видно, что коэффициенты селективности, рассчитанные по уравнению и Гапона, и Вэнслоу, закономерно снижаются на несколько порядков по мере увеличения количества Na в ППК, несмотря на сравнительно узкий диапазон, в котором меняется мольная доля обменного Na (от 0,46 до 0,65).

Отчетливое снижение коэффициента селективности по отношению к одному из катионов по мере увеличения его доли в ППК показывает, что коэффициент селективности не является постоянной величиной и не может рассматриваться как истинная термодинамическая константа обмена, несмотря на формальное соответствие некоторых уравнений (например, урав-

нения Вэнслоу) для расчета коэффициентов селективности закону действия масс.

Табл. 5.1. Эквивалентные доли Ca и Na в растворе и в ППК, мольные доли катионов в ППК и коэффициенты селективности при обмене Ca ↔ Na на образце горизонта А1 лугово-каштановой почвы (составлено по Колесникову, 2004)

Равновесный раствор		ППК				K _{G Ca-Na}	K _{V Ca-Na}
E _{Na}	E _{Ca}	E _{Na}	E _{Ca}	M _{Na}	M _{Ca}		
0,33	0,67	0,30	0,70	0,46	0,54	4,21	38,27
0,80	0,20	0,34	0,66	0,50	0,50	1,00	1,98
0,93	0,07	0,39	0,61	0,56	0,44	0,61	0,66
0,97	0,03	0,43	0,57	0,60	0,40	0,47	0,36
0,98	0,02	0,43	0,57	0,60	0,40	0,35	0,20
0,991	0,009	0,43	0,57	0,60	0,40	0,24	0,09
0,995	0,005	0,45	0,55	0,62	0,38	0,19	0,06
0,997	0,003	0,46	0,54	0,63	0,37	0,16	0,04
0,9991	0,0009	0,46	0,54	0,63	0,37	0,08	0,01
0,9996	0,0004	0,48	0,52	0,65	0,35	0,06	0,005
0,9997	0,0003	0,48	0,52	0,65	0,35	0,05	0,003

Очевидно, что для получения значений истинной термодинамической константы обмена необходимо учитывать активности катионов не только в растворе, но и в обменной форме, тогда уравнение для константы реакции обмена, например для обмена K ↔ Ca можно записать следующим образом (Пинский, 1997, Essington, 2004):

$$K_{ex} = \frac{f_{Ca} N_{Ca} \gamma_{K^+}^2 [K^+]}{f_K^2 N_K^2 \gamma_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]} \quad (5.51),$$

где f_{Ca} и f_K – коэффициенты активности обменных Ca и K в твердой фазе, γ_{Ca} и γ_K – коэффициенты активности ионов Ca^{2+} и K^+ в растворе, N_{Ca} и N_K – мольные доли Ca и K в ППК, $[K^+]$ и $[Ca^{2+}]$ – концентрации ионов в растворе в молях/л. Очевидно, что при бинарном обмене сумма мольных долей двух катионов в ППК равна 1. С учетом уравнения Вэнслоу (5.44) получаем:

$$K_{ex} = \frac{f_{Ca}}{f_K^2} K_V \quad (5.52)$$

После логарифмирования:

$$\ln K_{ex} = \ln K_V + \ln f_{Ca} - 2 \ln f_K \quad (5.53)$$

Берем первую производную и, с учетом того, что $\ln K_{ex}$ есть величина постоянная, получаем:

$$d \ln K_{ex} = 0 = d \ln K_V + d \ln f_{Ca} - 2d \ln f_K \quad (5.54)$$

или:

$$d \ln K_V = 2d \ln f_K - d \ln f_{Ca} \quad (5.55)$$

Допущение, которое принимается при дальнейших расчетах, основано на принципе Гиббса-Дюгема: если единая фаза состоит из двух компонентов (как и имеет место при бинарном обмене), то химические потенциалы этих компонентов не могут варьировать независимо друг от друга. В математической форме это положение записывается в виде равенства:

$$m_K d\mu_K + m_{Ca} d\mu_{Ca} = 0 \quad (5.56),$$

Где m_K и m_{Ca} – число молей, а μ_K и μ_{Ca} – химические потенциалы калия и кальция в обменной форме, которые равны соответственно:

$$\mu_K = \mu_K^0 + RT \ln(KX) \quad (5.57)$$

$$\mu_{Ca} = \mu_{Ca}^0 + RT \ln(CaX_2) \quad (5.58)$$

Подставляя уравнения (5.57) и (5.58) в уравнение (5.56) и разделив правую и левую части уравнения на $(m_K + m_{Ca})$, получаем:

$$\frac{m_K}{m_K + m_{Ca}} d[\mu_K^0 + RT \ln(KX)] + \frac{m_{Ca}}{m_K + m_{Ca}} d[\mu_{Ca}^0 + RT \ln(CaX_2)] = 0 \quad (5.59)$$

Дроби $\frac{m_K}{m_K + m_{Ca}}$ и $\frac{m_{Ca}}{m_K + m_{Ca}}$ представляют собой мольные доли в ППК обменных калия и кальция соответственно; выражения $d\mu_K^0$ и $d\mu_{Ca}^0$ равны нулю, поскольку химический потенциал в стандартном состоянии не изменяется при изменении состава двухкомпонентной фазы. Поэтому уравнение (5.59) после деления правой и левой части на RT сводится к:

$$N_K d \ln(KX) + N_{Ca} d \ln(CaX_2) = 0 \quad (5.60)$$

Поскольку $(KX) = f_K N_K$ и $(CaX_2) = f_{Ca} N_{Ca}$, уравнение (5.60) превращается в:

$$N_K d \ln(f_K N_K) + N_{Ca} d \ln(f_{Ca} N_{Ca}) = 0 \quad (5.61)$$

Это выражение можно упростить, поскольку любое изменение мольной доли одного катиона при двухкатионном обмене приведет к равному измене-

нию мольной доли второго катиона, но с противоположным знаком, т.е. $dN_K = -dN_{Ca}$. Поэтому уравнение (5.61) можно упростить до:

$$N_K d \ln f_K + N_{Ca} d \ln f_{Ca} = 0 \quad (5.62)$$

Решаем уравнение (5.62) в отношении $d \ln f_{Ca}$:

$$d \ln f_{Ca} = -\frac{N_K}{N_{Ca}} d \ln f_K \quad (5.63)$$

Подставляем полученное выражение в уравнение (5.55):

$$2d \ln f_K = d \ln K_V - \frac{N_K}{N_{Ca}} d \ln f_K \quad (5.64)$$

Решаем уравнение (5.64) в отношении $2d \ln f_K$:

$$2d \ln f_K = \left[\frac{2N_{Ca}}{2N_{Ca} + N_K} \right] d \ln K_V \quad (5.65)$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, представляет собой эквивалентную долю Ca в ППК, поэтому:

$$2d \ln f_K = E_{Ca} d \ln K_V \quad (5.66)$$

Гейнс и Томас предложили принимать за стандартное состояние ППК в отношении какого-то катиона состояние полной насыщенности этим катионом, т.е. при $E_K = 1$ и $f_K = 1$ ($\ln f_K = 0$); соответственно в этом состоянии $E_{Ca} = 0$.

Интегрируем уравнение (5.66) от стандартного состояния до произвольно выбранного соотношения K и Ca в ППК:

$$2 \int_0^{\ln f_K} d \ln f_K = \int_0^{E_{Ca}} E_{Ca} d \ln K_V \quad (5.67)$$

Пользуясь правилом интегрирования по частям, находим:

$$2 \ln f_K = E_{Ca} \ln K_V - \int_0^{E_{Ca}} \ln K_V dE_{Ca} \quad (5.68)$$

Аналогичным образом рассчитывается зависимость логарифма коэффициента активности обменного Ca от его доли в ППК:

$$\ln f_{Ca} = -(1 - E_{Ca}) \ln K_V + \int_{E_{Ca}}^1 \ln K_V dE_{Ca} \quad (5.69)$$

Подставляя полученные значения f_K и f_{Ca} в уравнение (5.53), после преобразования получаем:

$$\ln K_{ex} = \int_0^1 \ln K_V dE_{Ca} \quad (5.70)$$

Для аналитического решения уравнения (5.70) необходимо знать функцию $\ln K_V$ от E_{Ca} , которую представляют в виде полинома. Часто для решения этой задачи экспериментально полученную графическую зависимость $\ln K_V$ от E_{Ca} аппроксимируют уравнением прямой, т.е. получают уравнение:

$$\ln K_V = b + mE_{Ca} \quad (5.71),$$

где m – тангенс угла наклона прямой, а b – свободный член.

Подставляя правую часть уравнения (5.71) в уравнение (5.70), получаем:

$$\ln K_{ex} = \int_0^1 [b + mE_{Ca}] dE_{Ca} \quad (5.72)$$

Используя правило интегрирования по частям и правило интегрирования $\int x dx = (x^2 / 2)$ в правой части уравнения получаем:

$$\ln K_{ex} = \left[bE_{Ca} + \frac{m}{2} E_{Ca}^2 \right]_0^1 = b + \frac{m}{2} \quad (5.73)$$

Из уравнений (5.71) и (5.73) следует, $\ln K_{ex} = \ln K_V$ что при $E_{Ca} = 0,5$.

Подставляя уравнение (5.71) в уравнения (5.68) и (5.69), после интегрирования с использованием тех же правил получаем соответственно:

$$\ln f_K = \frac{m}{4} E_{Ca}^2 \quad (5.74)$$

$$\ln f_{Ca} = \frac{m}{2} (1 - E_{Ca})^2 = \frac{m}{2} E_K^2 \quad (5.75)$$

(Более детальный вывод уравнений (5.64)-(5.75) дан в приложении 2 к главе 5).

Расчет термодинамической константы обмена может быть проведен графическим методом с использованием трех разных способов расчета.

(1) Первый из них более простой и основан на приблизительном равенстве логарифма термодинамической константы обмена логарифму коэффициента селективности для случая бинарного обмена, когда эквивалентные доли каждого из катионов равны 0,5. По экспериментальным результатам строится зависимость логарифма коэффициента селективности от мольной доли катиона в ППК. От точки на абсциссе, соответствующей эквивалентной доле катионов, равной 0,5, восстанавливается перпендикуляр до пересечения с кривой, и из точки пересечения проводится прямая, параллельная абсциссе. Точка пересечения этой прямой с ординатой будет соответствовать логарифму константы обмена. На рис. 5.6 изображена такая зависимость для реакции обмена $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Cd}$ (Пинский, 1997). Из рисунка видно, что логарифм константы обмена равен приблизительно 0,3, т.е. сама константа при этом равна 1,35.

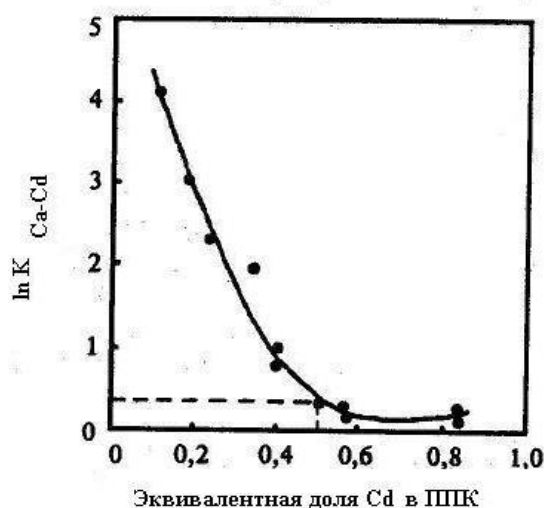


Рис. 5.6. Расчет логарифма термодинамической константы обмена по графику зависимости $\ln K_{\text{Ca-Cd}}$ от эквивалентной доли Cd в ППК. Пояснения в тексте. (Составлено по Пинскому, 1997)

(2) Второй способ основан на использовании уравнения (5.73). Ниже приведен пример такого рода расчетов для бинарного обмена $\text{K} \leftrightarrow \text{Ca}$ на образце почвы алфисол (Essington, 2004). В табл. 5.2 приведены величины коэффициента селективности Вэнслоу, рассчитанные по экспериментальным данным для разных эквивалентных долей Ca в ППК. На рис. 5.7 показана зависимость коэффициента селективности от эквивалентной доли Ca в ППК, и эта зависимость аппроксимирована уравнением прямой:

$$\ln K_V = 0,526 - 5,109E_{Ca} \quad (5.76),$$

где 0,526 и 5,109 соответствуют величинам b и m в уравнении (5.71).

Табл. 5.2. Коэффициент селективности Вэнслоу, коэффициенты активностей Са и К в обменной форме и термодинамическая константа реакции при обмене К-Са на образце почвы алфисол. (Составлено по Essington, 2004)

E_{Ca}	K_v	$\ln K_v$	f_{Ca}	f_K	K_{ex}
0.078	1.098	1.10	0.115	0.992	0.128
0.287	0.414	-0.88	0.276	0.898	0.141
0.439	0.221	-1.51	0.449	0.781	0.162
0.525	0.120	-2.12	0.562	0.703	0.136
0.544	0.084	-2.48	0.582	0.689	0.103
0.647	0.079	-2.54	0.731	0.583	0.169
0.664	0.047	-3.05	0.744	0.573	0.107
0.732	0.031	-3.49	0.830	0.506	0.099
0.782	0.027	-3.63	0.884	0.460	0.111
0.819	0.025	-3.68	0.921	0.424	0.130
0.848	0.026	-3.67	0.944	0.397	0.153
0.869	0.024	-3.74	0.958	0.380	0.157
0.926	0.015	-4.17	0.988	0.331	0.138

Подставляя эти величины в уравнение (5.73), получаем, что $\ln K_{ex} = -2,03$, т.е. сама константа равна 0,132. Расчет константы обмена для всего диапазона эквивалентных долей Са в ППК (табл. 5.2) показывает, что эта величина закономерно колеблется от 0,099 до 0,169.

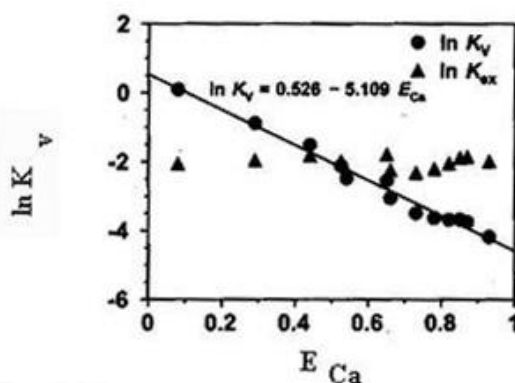


Рис. 5.7. Зависимость логарифмов коэффициента селективности и константы реакции обмена К-Са от эквивалентной доли Са в ППК на образце почвы порядка алфисол. (Составлено по Essington, 2004)

Такое варьирование несопоставимо с закономерным снижением коэффициента селективности, достигающее двух порядков при увеличении эквивалентной доли Са в ППК от 0,078 до 0,926.

(3). Третий способ основан на приемах графического интегрирования и рассмотрен на примере той же экспериментальной работы по изучению обмена $K \leftrightarrow Ca$ на образце почвы алфисол.

На рис. 5.8 представлена та же зависимость $\ln K_V$ от эквивалентной доли Ca в ППК, что и в предыдущем случае, но график разделен на трапеции, полученные путем проведения перпендикуляров от экспериментальных точек до пересечения с нулевой линией.

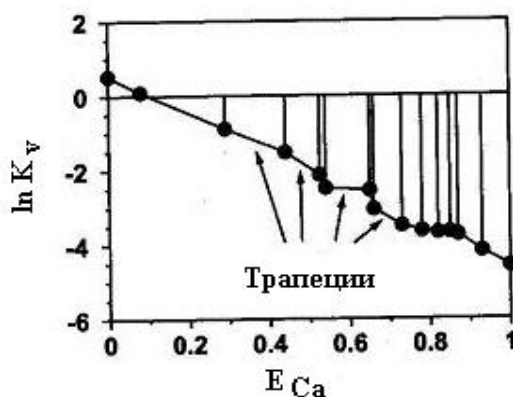


Рис. 5.8. Зависимость логарифма коэффициента селективности в реакции обмена K - Ca от эквивалентной доли Ca в ППК на образце почвы порядка алфисол. Площадь под нулевой линией разделена на трапеции для расчета термодинамической константы обмена. (Составлено по Essington, 2004)

Поскольку $\ln K_{ex} = \int_0^1 \ln K_V dE_{Ca}$ (уравнение (5.70)), можно считать, что ин-

теграл $\ln K_{ex}$ математически равен площади подынтегральной кривой с граничным условием $\ln K_V = 0$. Поэтому, суммируя площади всех полученных трапеций, мы получаем значение $\ln K_{ex}$. Пример такого расчета приведен в табл. 5.3. Из таблицы видно, что сумма площадей трапеций, т.е. $\ln K_{ex}$, оказалась равной $(-2,017)$. Это значит, что величина самой константы равна $0,133$, что хорошо совпало с результатами, полученными вторым способом.

Табл. 5.3. Расчет логарифма константы реакции обмена К-Са на образце почвы порядка алфисол по суммарной площади грапечий на графике 5.8. (Составлено по Essington, 2004)

E_{Ca}	$\ln K_v^b$	Площадь
0	0.53	
0.078	0.09	0.024
0.287	-0.88	-0.083
0.439	-1.51	-0.182
0.525	-2.12	-0.156
0.544	-2.48	-0.044
0.647	-2.54	-0.259
0.664	-3.05	-0.048
0.732	-3.49	-0.222
0.782	-3.63	-0.178
0.819	-3.68	-0.135
0.848	-3.67	-0.107
0.869	-3.74	-0.078
0.926	-4.17	-0.225
1	-4.58	-0.324
		Σ площадь = -2.017 (= $\ln K_{ex}$)

Знание величины термодинамической константы обмена позволяет рассчитать изменение стандартной свободной энергии реакции по известному уравнению:

$$\Delta G_{ex}^0 = -5,708 \log K_{ex} \quad (5.77)$$

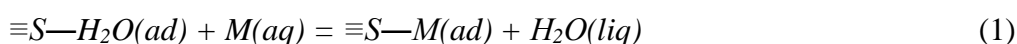
В рассмотренном примере изменение величина ΔG_{ex}^0 при бинарном обмене $KX \leftrightarrow CaX_2$ оказалась равной 8,79 и 7,21 кДж/моль соответственно при ионных силах 0,015 и 0,15.

Приложения

Приложение (1) к главе 4.

Вывод уравнения Ленгмюра из закона действия масс и трансформация этого уравнения в линейную форму.

Пусть $\equiv S-H_2O(ad)$ – сорбционный центр на твердой поверхности с адсорбированными на нем молекулами воды, и $M(aq)$ – адсорбтив, находящийся в растворе. Реакцию адсорбции вещества M на твердой поверхности с одновременным вытеснением в раствор молекул воды с сорбционного центра можно записать следующим образом (Essington, 2004):



Тогда справедливо уравнение для константы равновесия реакции обмена (если обмен осуществляется на одном типе энергетически однородных центров):

$$K_{ex} = \frac{(\equiv S-M)(H_2O)}{(\equiv S-H_2O)(M)} \quad (2)$$

При допущении, что активность адсорбированных компонентов равна их мольным долям на поверхности N и что активность адсорбата можно аппроксимировать его концентрацией, получаем:

$$K_{ex} = \frac{(N_{\equiv S-M})(H_2O)}{(N_{\equiv S-H_2O})(C_M)} \quad (3)$$

Очевидно, что если на поверхности нет других адсорбатов, кроме M и воды, и если принять, что активность воды равна 1, уравнение (3) можно переписать как:

$$K_{ex} = \frac{(N_{\equiv S-M})}{(1 - N_{\equiv S-M})(C_M)} \quad \text{или} \quad K_{ex}(1 - N_{\equiv S-M})C_M = N_{\equiv S-M} \quad (4)$$

$$K_{ex} - KN_{\equiv S-M}C_M = N_{\equiv S-M} \quad \text{или} \quad K_{ex}C_M - K_{ex}C_MN_{\equiv S-M} = N_{\equiv S-M} \quad (5)$$

Решаем это уравнение в отношении $N_{\equiv S-M}$:

$$N_{\equiv S-M} = \frac{K_{ex}C_M}{1 + K_{ex}C_M} \quad (6)$$

Поскольку мольная доля сорбата N представляет собой количество молей адсорбированного вещества n_M , деленное на общее число сорбционных центров $n_{\equiv S}$, т.е. $N = n_M / n_{\equiv S}$, уравнение (6) превращается в:

$$N_{\equiv S-M} = \frac{n_M}{n_{\equiv S}} = \frac{K_{ex}C_M}{1 + K_{ex}C_M} \quad (7)$$

Следовательно,

$$n_M = \frac{K_{ex} C_M n_{=S}}{1 + K_{ex} C_M} \quad (8)$$

Разделив правую и левую стороны уравнения (8) на массу сорбента m , получаем уравнение Ленгмюра:

$$q = \frac{bK_{ex} C_M}{1 + K_{ex} C_M} \quad (9)$$

где q – количество адсорбированного вещества в молях на единицу массы сорбента в условиях равновесия, $b = n_{=S}/m$, т.е. максимальная адсорбция, C_M – равновесная концентрация c_{eq} , $K_{ex} = K_L$.

Константы уравнения Ленгмюра получают, используя уравнение в линейной форме. Очевидно, что уравнение (9) можно записать как:

$$q + qK_L C_{eq} = bK_L C_{eq} \quad (10)$$

Делим правую и левую части уравнения (10) на C_{eq} ; тогда после перестановки получаем:

$$\frac{q}{C_{eq}} = bK_L - qK_L \quad (11)$$

Из уравнения (4.2) следует, что в левой части уравнения (4.12) стоит коэффициент распределения K_d , т.е.

$$K_d = bK_L - qK_L \quad (12)$$

Построенный по экспериментальным результатам график зависимости K_d от q , должен отражать обратную линейную зависимость между этими величинами. При этом тангенс угла наклона прямой будет соответствовать константе K_L , а свободный член – произведению bK_L ; величину максимальной адсорбции можно получить, разделив свободный член на константу.

Приложение (2) к главе 4.

Математическая модель адсорбции Pb^{2+} на поверхности гиббсита $Al(OH)_3$ при разных значениях pH и ее верификация.

Рассмотрим процесс адсорбции Pb^{2+} на поверхности гиббсита $Al(OH)_3$ из раствора нитрата Pb, взятого в концентрации $1,4 \cdot 10^{-5}$ М на фоне 0,1 М раствора электролита $NaNO_3$ в интервале значений pH от 4 до 7 при условии, что адсорбция происходит только на поверхностных гидроксильных группах типа А, координированных с одним ионом Al (см.

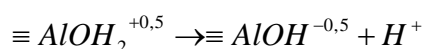
главу 2, рис. 2.3). Эта группа является слабой кислотой по Бренстедту-Лоури и характеризуется константой диссоциации $pK_2 = 10^{-8,87}$. Примем, что плотность таких гидроксильных групп на поверхности составляет 8 нм^{-2} , что удельная поверхность гиббсита составляет $3,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и что суспензия гиббсита приготовлена в соотношении $0,1 \text{ г}$ в 30 мл раствора, т.е. в концентрации $3,33 \text{ г/л}$. Пользуясь этими данными, несложно рассчитать, что концентрация сорбционных центров в суспензии составляет $1,55 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Расчет проводят по уравнению:

$$S_T = \frac{n_s * 10^{18} * a * S_A}{A_N} = \frac{8 * 10^{18} * 3,33 * 3,5}{6,022 * 10^{23}} = 1,55 * 10^{-4} \text{ моль/л} \quad (1)(4.33)$$

где S_T – концентрация сорбционных центров в суспензии в молях/л, n_s – число сорбционных центров в расчете на 1 нм^2 , a – концентрация твердой фазы в суспензии в молях/л, S_A – удельная поверхность твердой фазы в $\text{м}^2/\text{г}$, 10^{18} – коэффициент для перехода от квадратных нанометров к квадратным метрам, A_N – число Авогадро.

Учитывая, что взятая концентрация раствора соли свинца на порядок меньше концентрации сорбционных центров, можно заключить, что система будет далека от насыщения Pb всех сорбционных центров.

В рассматриваемой системе проходит реакция протолиза:



$$K_{1,2} = 10^{-8,87} = \left(\frac{[\equiv \text{AlOH}^{-0,5}][\text{H}^+]}{[\equiv \text{AlOH}_2^{+0,5}]} \right) \quad (2)(4.34)$$

Это значит, что при значениях $pH < 8,87$ поверхность будет иметь преимущественно положительный заряд. Дробное число (+0,5) величины заряда на исходной гидроксильной группе получается следующим образом: два протона дают 2 положительных заряда, и еще 0,5 положительного заряда дает Al, с которым координирована гидроксильная группа типа А (один ион Al в решетке координирован с шестью гидроксильными группами. т.е. $3:6 = 0,5$). Таким образом, общая сумма положительных зарядов составляет (+2,5); поскольку в нейтрализации заряда принимает участие один кислород с зарядом (–2), общий заряд гидроксильной группы получается равным (+0,5).

Реакцию образования комплекса Pb на поверхности гиббсита можно записать как:



$$K_{Pb} = \frac{[\equiv \text{AlOPbOH}^{-0,5}][\text{H}^+]^2}{[\equiv \text{AlOH}^{-0,5}][\text{Pb}^{2+}]} \quad (4)(4.36)$$

Величина последней константы неизвестна, и ее подбирают таким образом, чтобы расчетные значения $[\equiv \text{AlOPbOH}^{-0.5}]$ максимально совпали с экспериментально полученными величинами на основании зависимости $[\equiv \text{AlOPbOH}^{-0.5}]$ от pH.

Кроме того, в системе протекает реакция гидролиза Pb^{2+} :



$$K_{\text{PbOH}} = 10^{-7.7} = \frac{(\text{PbOH}^+)(\text{H}^+)}{(\text{Pb}^{2+})} \quad (6)(4.38)$$

Исходя из уравнения материального баланса и условий эксперимента находим, что общее количество Pb в системе Pb_T и общее количество сорбционных центров S_T в пересчете на литр равны:

$$\text{Pb}_T = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb}(\text{OH})^+] + [\equiv \text{AlOPbOH}^{-0.5}] = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (7)(4.39)$$

$$S_T = [\equiv \text{AlOH}_2^{+0.5}] + [\text{AlOH}_2^{-0.5}] + [\equiv \text{AlOPbOH}^{-0.5}] = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad (8)(4.40)$$

На основании уравнений (1) – (8) можно перейти к расчету зависимости доли свинца, адсорбированного в результате реакции образования поверхностного комплекса, от общего содержания свинца в системе при разных значениях pH по следующему алгоритму.

Уравнения (4), (5) и (6) можно записать как:

$$[\equiv \text{AlOH}_2^{+0.5}] = 10^{8.87} [\equiv \text{AlOH}^{-0.5}] (\text{H}^+) \quad (9)(4.41)$$

$$[\equiv \text{AlOPbOH}^{-0.5}] = \frac{K_{\text{Pb}} [\equiv \text{AlOH}^{-0.5}] (\text{Pb}^{2+})}{(\text{H}^+)^2} \quad (10)(4.42)$$

$$(\text{PbOH}^+) = \frac{10^{-7.7} (\text{Pb}^{2+})}{(\text{H}^+)} \quad (11)(4.43)$$

Тогда уравнение материального баланса для Pb будет выглядеть следующим образом:

$$\text{Pb}_T = [\text{Pb}^{2+}] + \frac{10^{-7.7} [\text{Pb}^{2+}]}{(\text{H}^+)} + \frac{K_{\text{Pb}} [\equiv \text{AlOH}^{-0.5}] [\text{Pb}^{2+}]}{(\text{H}^+)^2} \quad (12)(4.44)$$

В уравнении (8) последним слагаемым в сумме можно пренебречь, т.к. концентрация свинца в системе на порядок меньше концентрации сорбционных центров. Тогда уравнение (8) превращается в:

$$S_T = [\equiv \text{AlOH}_2^{+0.5}] + [\text{AlOH}^{-0.5}] \quad (13) (4.45)$$

Подставляя вместо $[\equiv \text{AlOH}_2^{+0.5}]$ правую часть уравнения (9), получаем:

$$S_T = 10^{8.87} [\equiv \text{AlOH}^{-0.5}] (\text{H}^+) + [\equiv \text{AlOH}^{-0.5}] \quad (14)(4.46)$$

Тогда:

$$[\text{AlOH}^{-0.5}] = \frac{S_T}{[1 + 10^{8.87} (\text{H}^+)]} \quad (15) (4.47)$$

Если подставить выражение $[AlOH^{0.5}]$ из уравнения (15) в уравнение (12) материального баланса для Pb, получим:

$$Pb_T = [Pb^{2+}] + \frac{10^{-7.7}[Pb^{2+}]}{(H^+)} + \frac{K_{Pb}[Pb^{2+}]S_T}{(H^+)^2[1+10^{8.87}(H^+)]} \quad (16)(4.48)$$

Подставляя уравнение (10) в (15), получаем:

$$[\equiv AlOPbOH^{-0.5}] = \frac{K_{Pb}[Pb^{2+}]S_T}{(H^+)^2[1+10^{8.87}(H^+)]} \quad (17)(4.49)$$

После деления уравнения (16) на (17) получаем:

$$\frac{[\equiv AlOPbOH^{-0.5}]}{Pb_T} = \frac{K_{Pb}S_T}{\{(H^+)^2[1+10^{8.87}(H^+)]+10^{-7.7}(H^+)[1+10^{8.87}(H^+)]+K_{Pb}S_T\}} \quad (18) (4.50)$$

В уравнении (16) константа K_{Pb} подбирается методом наименьших квадратов по зависимости доли адсорбированного Pb от pH. Как видно из графика зависимости $\{[\equiv AlOPbOH^{-0.5}]/Pb_T\}$ от pH (рис. 4.19), построенного по уравнению (18), модель удовлетворительно описывает экспериментальные результаты при $pH > pH_{50}$.

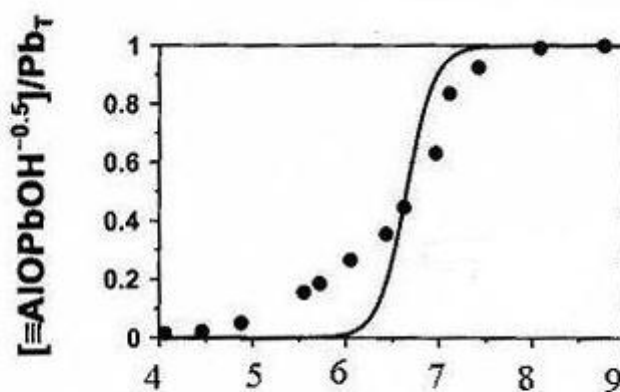


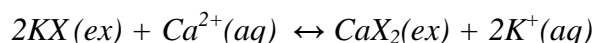
Рис. 4.19. Зависимость отношения $[\equiv AlOPbOH^{-0.5}]/Pb_T$ от pH. Точки - экспериментальные результаты, линия - расчет по модели. (Составлено по Essington, 2004)

В более сложных моделях учитывается не только собственно химическая реакция образования поверхностного комплекса, но и кулоновское взаимодействие, и соответствующая константа равновесия рассчитывается по уравнению (4.28).

Приложение (1) к главе 5

Вывод уравнения изотермы непрямоугольного обмена при бинарном обмене одновалентного катиона (K^+) на двухвалентный (Ca^{2+})

Ниже по Эссингтону (Essington, 2004) с некоторыми дополнениями и изменениями дается вывод уравнения изотермы непрямоугольного обмена для реакции обмена двухвалентного иона на одновалентный на примере пары катионов $K^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$. Реакция записывается следующим образом:



Сумма эквивалентных долей Ca (\tilde{E}_{Ca}) и K (\tilde{E}_K) в растворе при бинарном обмене равна 1, а эквивалентная доля каждого из катионов может быть записана следующим образом:

$$\tilde{E}_{Ca} = \frac{2[Ca^{2+}]}{[K^+] + [Ca^{2+}]} \quad (1)$$

$$\tilde{E}_K = \frac{[K^+]}{[K^+] + [Ca^{2+}]} \quad (2)$$

где в квадратных скобках указаны концентрации катионов в молях/л.

Сумма мольных долей Ca (N_{Ca}) и K (N_K) в обменном состоянии при бинарном обмене равна 1, а мольная доля каждого из катионов может быть представлена как:

$$N_{Ca} = \frac{[CaX_2]}{[KX] + [CaX_2]} \quad (3)$$

$$N_K = \frac{[KX]}{[KX] + [CaX_2]} \quad (4)$$

где в квадратных скобках указано содержание обменных катионов в молях на единицу массы почвы.

Сумма эквивалентных долей тех же катионов в обменной форме тоже равна 1, а эквивалентные доли (E) каждого катиона в ППК можно выразить через мольные доли следующим образом, поскольку в одном моле Ca и K содержатся соответственно 2 и 1 эквивалент:

$$E_{Ca} = \frac{2N_{Ca}}{2N_{Ca} + N_K} \quad (5)$$

$$E_K = \frac{N_K}{2N_{Ca} + N_K} \quad (6)$$

Для расчета коэффициента селективности воспользуемся уравнением Вэнслоу (K_V), в соответствии с которым активности катионов в обменном состоянии принимаются равными их мольным долям (уравнение Вэнслоу рассматривается также в следующем разделе главы). Поскольку при непреимущественном обмене коэффициент селективности равен единице, уравнение изотермы непреимущественного обмена записывается как:

$$K_V = 1 = \frac{N_{Ca} \gamma_K^2 [K^+]^2}{N_K^2 \gamma_{Ca} [Ca^{2+}]} \quad (7)$$

где γ – коэффициенты активности ионов в растворе, а в квадратных скобках указаны их концентрации в растворе. Из уравнений (5) и (6) путем несложных вычислений получаем:

$$E_{Ca} = \frac{2N_{Ca}}{2N_{Ca} + N_K} = \frac{2N_{Ca}}{2N_{Ca} + (1 - N_{Ca})} = \frac{2N_{Ca}}{1 + N_{Ca}}$$

$$E_{Ca} + E_{Ca} N_{Ca} = 2N_{Ca};$$

$$E_{Ca} = 2N_{Ca} - E_{Ca} N_{Ca} = N_{Ca} (2 - E_{Ca})$$

$$N_{Ca} = \frac{E_{Ca}}{2 - E_{Ca}} \quad (8)$$

$$E_K = \frac{N_K}{2N_{Ca} + N_K} = \frac{N_K}{2(1 - N_K) + N_K} = \frac{N_K}{2 - N_K}$$

$$2E_K - N_K E_K = N_K$$

$$2E_K = N_K (1 + E_K)$$

$$N_K = \frac{2E_K}{1 + E_K} \quad (9)$$

Из уравнения (8) можно выразить мольную долю Са через эквивалентную долю К:

$$N_{Ca} = \frac{E_{Ca}}{2 - E_{Ca}} = \frac{1 - E_K}{2 - (1 - E_K)} = \frac{1 - E_K}{1 + E_K}$$

$$N_{Ca} = \frac{1 - E_K}{1 + E_K} \quad (10)$$

Подставляем уравнения (9) и (10) в уравнение (7) и преобразуем полученное выражение, в результате получаем:

$$K_V = 1 = \frac{N_{Ca} \gamma_K^2 [K^+]^2}{N_K^2 \gamma_{Ca} [Ca^{2+}]} = \frac{(1 - E_K)}{(1 + E_K)} \frac{(1 + E_K)^2}{(2E_K)^2} \frac{\gamma_K^2 [K^+]^2}{\gamma_{Ca} [Ca^{2+}]} = \frac{1 - E_K^2}{4E_K^2} \Gamma \frac{[K^+]^2}{[Ca^{2+}]}, \quad \text{где } \Gamma = \frac{\gamma_K^2}{\gamma_{Ca}}$$

Тогда:

$$\Gamma \frac{[K^+]^2}{[Ca^{2+}]} = \frac{4E_K^2}{1 - E_K^2} \quad (11)$$

Дальнейшее несложное преобразование приводит к:

$$\begin{aligned} \Gamma \frac{[K^+]^2}{E_K^2 [Ca^{2+}]} &= \frac{4}{1 - E_K^2} \\ \frac{4E_K^2 [Ca^{2+}]}{\Gamma [K^+]} &= (1 - E_K^2) \\ \frac{4[Ca^{2+}]}{\Gamma [K^+]} &= \frac{1}{E_K^2} - 1 \\ \frac{1}{E_K^2} &= 1 + \frac{4[Ca^{2+}]}{\Gamma [K^+]^2} \end{aligned} \quad (12)$$

Умножаем числитель и знаменатель второго слагаемого правой части уравнения (12) на одну и ту же величину:

$$\frac{1}{E_K^2} = 1 + \frac{4[Ca^{2+}]}{[K^+]^2} \frac{(2[Ca^{2+}] + [K^+])^2}{(2[Ca^{2+}] + [K^+])^2} \quad (13)$$

С учетом уравнений (1) и (2) из уравнения (13) получаем:

$$\frac{1}{E_K^2} = 1 + \frac{4\tilde{E}_{Ca}}{2\Gamma\tilde{E}_K^2(2[Ca^{2+}] + [K^+])} = 1 + \frac{2(1 - \tilde{E}_K)}{\Gamma\tilde{E}_K^2(2[Ca^{2+}] + [K^+])} \quad (14)$$

Поскольку суммарная нормальность двух катионов в растворе при бинарном обмене $N_T = 2[Ca^{2+}] + [K^+]$, уравнение (5.24) можно переписать как:

$$\frac{1}{E_K^2} = 1 + \frac{4(1 - \tilde{E}_K)}{2\Gamma\tilde{E}_K^2 N_T} \quad (15)$$

После решения уравнения (15) в отношении E_K получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{E_K^2} &= 1 + \frac{4(1 - \tilde{E}_K)}{2\Gamma\tilde{E}_K^2 N_T} = 1 + \frac{4}{2\tilde{E}_K^2 N_T} - \frac{4\tilde{E}_K}{2\Gamma\tilde{E}_K^2 N_T} \\ E_K &= \left\{ 1 + \frac{2}{\Gamma N_T} \left[\frac{1}{\tilde{E}_K^2} - \frac{1}{\tilde{E}_K} \right] \right\}^{-0.5} \end{aligned} \quad (16)$$

Уравнение (16) и есть уравнение изотермы непрямоугольного обмена для двух катионов, один из которых (вытесняющий и входящий в ППК) двухвалентный, а второй (вытесняемый из ППК в раствор) – одновалентный. Пользуясь этим уравнением, можно рассчитать эквивалентную долю калия в ППК (E_K), зная эквивалентную долю этого катиона в растворе (\tilde{E}_K) при равной селективности сорбционных центров к обоим катионам,

т.к. исходным условием при выводе уравнения было равенство коэффициента селективности единице.

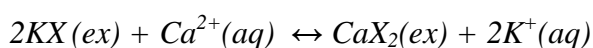
Наличие в уравнении величины N_T , т.е. суммарной нормальности двух катионов в растворе, свидетельствует о том, что аналитическая и графическая зависимости E_K от \tilde{E}_K будет разная для разных ионных сил раствора. Используя известные уравнения, связывающие ионную силу раствора с концентрациями ионов, можно вывести уравнения зависимости E_K от \tilde{E}_K для разных ионных сил раствора, обусловленных разным соотношением в растворе одновалентных и двухвалентных катионов. Это уравнение для случая, когда все присутствующие в системе анионы одновалентны, выглядит следующим образом:

$$E_K = \left\{ 1 + \frac{2}{\Gamma} \left[\frac{3}{\tilde{E}_K^2} - \frac{4}{\tilde{E}_K} + 1 \right] \right\}^{-0.5} \quad (17)$$

Приложение (2) к главе 5.

Расчет термодинамической константы реакции бинарного обмена

Для получения значений истинной термодинамической константы обмена необходимо учитывать активности катионов не только в растворе, но и в обменной форме. Ниже дается вывод уравнений для получения термодинамической константы реакции обмена по Пинскому (1997) и Эссингтону (Essington, 2004) с некоторыми изменениями и дополнениями. Реакция записывается как:



Тогда уравнение для константы реакции обмена, например для обмена $K \leftrightarrow Ca$ будет выглядеть следующим образом :

$$K_{ex} = \frac{f_{Ca} N_{Ca} \gamma_{K^+}^2 [K^+]}{f_K^2 N_K^2 \gamma_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]} \quad (1)$$

где f_{Ca} и f_K – коэффициенты активности обменных Ca и K в твердой фазе, γ_{Ca} и γ_K – коэффициенты активности ионов Ca^{2+} и K^+ в растворе, N_{Ca} и N_K – мольные доли Ca и K в ППК, $[K^+]$ и $[Ca^{2+}]$ – концентрации ионов в растворе в молях/л. При бинарном обмене сумма мольных долей двух катионов в ППК равна 1.

Если константу реакции обмена описывать с помощью уравнения Вэнслоу, получаем:

$$K_{ex} = \frac{f_{Ca}}{f_K^2} K_V \quad (2)$$

После логарифмирования:

$$\ln K_{ex} = \ln K_V + \ln f_{Ca} - 2 \ln f_K \quad (3)$$

Берем первую производную и, с учетом того, что $\ln K_{ex}$ есть величина постоянная, получаем:

$$d \ln K_{ex} = 0 = d \ln K_V + d \ln f_{Ca} - 2d \ln f_K \quad (4)$$

или:

$$d \ln K_V = 2d \ln f_K - d \ln f_{Ca} \quad (5)$$

Допущение, которое принимается при дальнейших расчетах, основано на принципе Гиббса-Дюгема: если единая фаза состоит из двух компонентов (как и имеет место при бинарном обмене), то химические потенциалы этих компонентов не могут варьировать независимо друг от друга. В математической форме это положение записывается в виде равенства:

$$m_K d\mu_K + m_{Ca} d\mu_{Ca} = 0 \quad (6)$$

где m_K и m_{Ca} – число молей, а μ_K и μ_{Ca} – химические потенциалы калия и кальция в обменной форме, которые равны соответственно:

$$\mu_K = \mu_K^0 + RT \ln(KX) \quad (7)$$

$$\mu_{Ca} = \mu_{Ca}^0 + RT \ln(CaX_2) \quad (8)$$

Подставляя уравнения (7) и (8) в уравнение (6) и разделив правую и левую части уравнения на $(m_K + m_{Ca})$, получаем:

$$\frac{m_K}{m_K + m_{Ca}} d[\mu_K^0 + RT \ln(KX)] + \frac{m_{Ca}}{m_K + m_{Ca}} d[\mu_{Ca}^0 + RT \ln(CaX_2)] = 0 \quad (9)$$

Дроби $\frac{m_K}{m_K + m_{Ca}}$ и $\frac{m_{Ca}}{m_K + m_{Ca}}$ представляют собой мольные доли в ППК обменных

калия и кальция соответственно; выражения $d\mu_K^0$ и $d\mu_{Ca}^0$ равны нулю, поскольку химический потенциал в стандартном состоянии не изменяется при изменении состава двухкомпонентной фазы. Поэтому уравнение (9) после деления правой и левой части на RT сводится к:

$$N_K d \ln(KX) + N_{Ca} d \ln(CaX_2) = 0 \quad (10)$$

Поскольку $(KX) = f_K N_K$ и $(CaX_2) = f_{Ca} N_{Ca}$, уравнение (10) превращается в:

$$N_K d \ln(f_K N_K) + N_{Ca} d \ln(f_{Ca} N_{Ca}) = 0 \quad (11)$$

Это выражение можно упростить, поскольку любое изменение мольной доли одного катиона при двухкатионном обмене приведет к равному изменению мольной доли второго катиона, но с противоположным знаком, т.е. $dN_K = -dN_{Ca}$. Поэтому уравнение (11) можно упростить до:

$$N_K d \ln f_K + N_{Ca} d \ln f_{Ca} = 0 \quad (12)$$

Решаем уравнение (12) в отношении $d \ln f_{Ca}$:

$$d \ln f_{Ca} = -\frac{N_K}{N_{Ca}} d \ln f_K \quad (13)$$

Подставляем полученное выражение в уравнение (5):

$$2d \ln f_K = d \ln K_V - \frac{N_K}{N_{Ca}} d \ln f_K \quad (14)$$

Решаем уравнение (14) в отношении $2d \ln f_K$:

$$2d \ln f_K + \frac{N_K}{N_{Ca}} d \ln f_K = d \ln K_V; d \ln f_K \left[2 + \frac{N_K}{N_{Ca}} \right] = d \ln K_V;$$

$$d \ln f_K \left[\frac{2 + N_K}{N_{Ca}} \right] = d \ln K_V; d \ln f_K = d \ln K_V \left[\frac{N_{Ca}}{2 + N_K} \right]$$

$$2d \ln f_K = \left[\frac{2N_{Ca}}{2N_{Ca} + N_K} \right] d \ln K_V \quad (15)$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, представляет собой эквивалентную долю Ca в ППК, поэтому:

$$2d \ln f_K = E_{Ca} d \ln K_V \quad (16)$$

Гейнс и Томас (Gains, Thomas, 1953) предложили принимать за стандартное состояние ППК в отношении какого-то катиона состояние полной насыщенности этим катионом, т.е. при $E_K = 1$ и $f_K = 1$ ($\ln f_K = 0$); соответственно в этом состоянии $E_{Ca} = 0$.

Интегрируем уравнение (16) от стандартного состояния до произвольно выбранного соотношения K и Ca в ППК:

$$2 \int_0^{\ln f_K} d \ln f_K = \int_0^{E_{Ca}} E_{Ca} d \ln K_V \quad (17)$$

Пользуясь правилом «интегрирования по частям» ($\int u dv = uv - \int v du$), находим:

$$2 \ln f_K = E_{Ca} \ln K_V - \int_0^{E_{Ca}} \ln K_V dE_{Ca} \quad (18)$$

Аналогичным образом рассчитывается зависимость логарифма коэффициента активности обменного Ca от его доли в ППК. Для этого в уравнение (13) подставляем значения N_{Ca} , выраженные через эквивалентные доли (уравнение (8) из приложения 1 к главе 5) с учетом, что сумма мольных долей Ca и K равны единице, и в полученное выражение подставляем значение $d \ln f_K$ из уравнения (16):

$$d \ln f_{Ca} = -\frac{N_K}{N_{Ca}} d \ln f_K = -\frac{(1 - N_{Ca})}{N_{Ca}} d \ln f_K = -\frac{1 - \frac{E_{Ca}}{2 - E_{Ca}}}{\frac{E_{Ca}}{2 - E_{Ca}}} d \ln f_K =$$

$$= \frac{(2 - 2E_{Ca})(2 - E_{Ca})}{E_{Ca}(2 - E_{Ca})} \frac{1}{2} E_{Ca} d \ln K_V = (1 - E_{Ca}) d \ln K_V$$

Таким образом:

$$d \ln f_{Ca} = (1 - E_{Ca}) d \ln K_V$$

После интегрирования с использованием правила интегрирования по частям получаем:

$$\ln f_{Ca} = -(1 - E_{Ca}) \ln K_V + \int_{E_{Ca}}^1 \ln K_V dE_{Ca} \quad (19)$$

Подставляя полученные значения f_K и f_{Ca} в уравнение (3), после преобразования получаем:

$$\ln K_{ex} = \ln K_V + \ln f_{Ca} - 2 \ln f_K$$

$$\ln K_{ex} = \ln K_V - (1 - E_{Ca}) \ln K_V + \int_{E_{Ca}}^1 \ln K_V dE_{Ca} - E_{Ca} \ln K_V + \int_0^{E_{Ca}} \ln K_V dE_{Ca}$$

$$\ln K_{ex} = \ln K_V - \ln K_V + \ln K_V E_{Ca} + \int_{E_{Ca}}^1 \ln K_V dE_{Ca} - E_{Ca} \ln K_V + \int_0^{E_{Ca}} \ln K_V dE_{Ca}$$

$$\ln K_{ex} = \int_0^1 \ln K_V dE_{Ca} \quad (20)$$

Для аналитического решения уравнения (20) необходимо знать функцию $\ln K_V$ от E_{Ca} , которую представляют в виде полинома. Часто для решения этой задачи экспериментально полученную графическую зависимость $\ln K_V$ от E_{Ca} аппроксимируют уравнением прямой, т.е. получают уравнение:

$$\ln K_V = b + mE_{Ca} \quad (21)$$

где m – тангенс угла наклона прямой, b – свободный член.

Подставляя правую часть уравнения (21) в уравнение (20), получаем:

$$\ln K_{ex} = \int_0^1 [b + mE_{Ca}] dE_{Ca} \quad (22)$$

Используя правило интегрирования по частям и правило интегрирования $\int x dx = (x^2 / 2)$, из уравнения (22) получаем:

$$\ln K_{ex} = \int_0^1 [b + mE_{Ca}] dE_{Ca} = (b + mE_{Ca})E_{Ca} - \int_0^1 E_{Ca} d(b + mE_{Ca})$$

$$\ln K_{ex} = \left[bE_{Ca} + mE_{Ca}^2 \right]_0^1 - \int_0^1 E_{Ca} dE_{Ca} = \left[\left[bE_{Ca} + mE_{Ca}^2 \right] - \frac{mE_{Ca}^2}{2} \right]_0^1$$

Подставляя вместо E_{Ca} 0 и 1 как нижний и верхний пределы соответственно, и беря разность между ними, получаем:

$$\ln K_{ex} = \left[bE_{Ca} + \frac{m}{2} E_{Ca}^2 \right]_0^1 = b + \frac{m}{2} \quad (23)$$

Из уравнений (21) и (23) следует, $\ln K_{ex} = \ln K_V$ что при $E_{Ca} = 0,5$.

Подставляя уравнение (21) в уравнения (18) и (19), после интегрирования с использованием тех же правил ($\int u dv = uv - \int v du$) и $\int x dx = (x^2 / 2)$ получаем соответственно:

$$2 \ln f_K = E_{Ca} \ln K_V - \int_0^{E_{Ca}} \ln K_V dE_{Ca} = E_{Ca} (b + mE_{Ca}) - \int_0^{E_{Ca}} (b + mE_{Ca}) dE_{Ca}$$

$$2 \ln f_K = E_{Ca} (b + mE_{Ca}) - E_{Ca} (b + mE_{Ca}) + \int_0^{E_{Ca}} E_{Ca} d(b + mE_{Ca})$$

$$2 \ln f_K = \frac{mE_{Ca}^2}{2}$$

$$\ln f_K = \frac{m}{4} E_{Ca}^2 \quad (24)$$

$$\ln f_{Ca} = -(1 - E_{Ca}) \ln K_V + \int_{E_{Ca}}^1 \ln K_V dE_{Ca}$$

$$\ln f_{Ca} = (E_{Ca} - 1)(b + mE_{Ca}) + \int_{E_{Ca}}^1 (b + mE_{Ca}) dE_{Ca}$$

$$\ln f_{Ca} = bE_{Ca} - b + mE_{Ca}^2 - mE_{Ca} + \left[bE_{Ca} + m \frac{E_{Ca}^2}{2} \right]_{E_{Ca}}^1 =$$

$$= bE_{Ca} - b + mE_{Ca}^2 - mE_{Ca} + b + \frac{m}{2} - bE_{Ca} - \frac{mE_{Ca}^2}{2} = \frac{mE_{Ca}^2}{2} - mE_{Ca} + \frac{m}{2} =$$

$$= \frac{m}{2} (E_{Ca}^2 - 2E_{Ca} + 1)$$

$$\ln f_{Ca} = \frac{m}{2} (1 - E_{Ca})^2 = \frac{m}{2} E_{Ca}^2 \quad (25)$$

Список основной литературы

Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л., 1980

Алексеева С.А. Поглощение сульфат-иона лесными почвами разной степени гидроморфизма (на примере почв Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника). Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. биол. наук по специальности почвоведение. Москва 2006, -25 стр.

Антипов-Каратаев И.Н., Кадер Г.М. О природе поглощения ионов глинами и почвами. I. Поглощение одновалентных и двухвалентных катионов бентонитовой глиной и натролитом. Коллоидный журнал, 1947, т. 9, №2, с. 81-96.

Антипов-Каратаев И.Н., Кадер Г.М. О природе поглощения ионов глинами и почвами. II. Поглощение одновалентных и двухвалентных катионов каолининовой глиной. Коллоидный журнал, 1947, т. 9, №3, с. 161-168.

Антипов-Каратаев И.Н., Кадер Г.М. О природе поглощения ионов глинами и почвами. III. Поглощение одновалентных и двухвалентных катионов черноземной почвой и гуминовой кислотой. Коллоидный журнал, 1947, т. 9, №5, с. 315-324

Барбер С.А. Биологическая доступность питательных веществ в почве. М., «Агропромиздат», 1988, -375 стр.

Бреус И.П., Мищенко А.А., Неклюдов С.А., Бреус В.А., Горбачук В.В. Сорбция углеродородов черноземом выщелоченным. Почвоведение 2003 № 3 стр. 317-327

Васильконов Е.С., Завгородняя Ю.А., Демин В.В., Трофимов С.Я. Взаимодействие нафталина и нафтола с органической матрицей почвы. Вестник МГУ Серия 17 Почвоведение 2008 №1 стр. 19-25

Водяницкий Ю.Н. Химия и минералогия почвенного железа. М., 2003г, – 238 стр.

Водяницкий Ю.Н., Добровольский В.В. Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. М., 1998, – 217 стр.

Водяницкий Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почвах М., 2005, –110 стр.

Водяницкий Ю.Н. Соединения As, Pb и Zn в загрязненных почвах (по данным EXAFS-спектроскопии – обзор литературы). Почвоведение 2007 №6, стр. 681-691

Воробьева Л.А. Химический анализ почв. МГУ, 1998, –272 стр.

Гапон Е.Н. Количественные закономерности в учении о поглотительной способности почв. Химизация социалистического земледелия 1932, № 11-12, стр. 18-32

Гапон Е.Н. Обменные реакции почв. Почвоведение 1934, №2, стр. 190-201

Гедройц К.К. Учение о поглотительной способности почв. В кн. Гедройц. Избранные сочинения. Том первый. Почвенные коллоиды и поглотительная способность почв. Государственное издательство сельскохозяйственной литературы. М., 1955, стр. 250-384

Горбунов Н.И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. Изд. АН СССР, М., 1963, – 302 стр.

Горбунов Н.И. Минералогия и коллоидная химия почв. Изд. АН СССР, М., 1974, – 302 стр.

Горбунов Н.И. Минералогия и физическая химия почв. Изд. АН СССР, М., 1978, – 293 стр.

Градусов Б.П. Минералы со смешанослойной структурой в почвах. «Наука» М., 1976 – 128 стр.

Джайлс Ч., Инграм Б., Клюни Дж., Ликлема Я. и др. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М., «Мир». 1987

Добровольский Г.В. Функционально-экологическая роль почв в биосфере. В кн.: Добровольский Г.В. Избранные труды по почвоведению. Том I. Изд. Московского Университета, М., 2005, стр. 239-257

Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Функции почв в биосфере и экосистемах. М., «Наука», 1990, – 260 стр.

Засоленные почвы России. Москва, ИКЦ «Академкнига» 2006, – 855 стр.

Зверева Т.С., Игнатенко И.В. Внутрипочвенное выветривание минералов в тундре и лесотундре. «Наука», М., 1983, –219 стр.

Зельдович Я.Б. К теории изотермы адсорбции Фрейндлиха. В кн. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. М., Наука, 1984, стр. 54-62

Зонн С.В. Железо в почвах. Изд. «Наука», М., 1982, –207 стр.

Зонн С.В., Травлеев А.П. Алюминий. Роль в почвообразовании и влияние на растения. Изд. ДГУ, Днепропетровск, 1992, –224 стр.

Кауричев И.С., Иванова Т.Н., Ноздрунова Е.М. О содержании низкомолекулярных органических кислот в составе водорастворимого органического вещества почв. Почвоведение, 1963 N3, стр. 27-35

Кауричев И.С., Ноздрунова Е.М. Общие черты генезиса почв временного избыточного увлажнения. новое в теории оподзоливания и осолодения почв. М. Наука, 1964, стр. 45-61

Кислотные осадки и лесные почвы. Апатиты 1999 –320 стр.

Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Ленинград, «Химия», 1986, –281 стр.

Колесников А.В. Закономерности катионного обмена в лугово-каштановых почвах Северного Прикаспия (на примере почв Джаныбекского стационара). Автореферат дис-

сертации на соискание ученой степени канд. биол. наук по специальности почвоведение. Москва 2004, -25 стр.

Кононова М.М. Органическое вещество почвы. Изд. АН СССР, М., 196

Корнблум Э.А. Прогноз изменений глинистых минералов почв сухих и пустынных степей СССР при длительной культуре риса. «Проблемы почвоведения» М., «Наука», 1978, стр. 279-284

Корнблум Э.А., Дементьева Т.Г., Зырин Н.Г., Бирин А.Г. Изменение глинистых минералов при образовании южного и слитого черноземов, лиманной солоди и солонца. Почвоведение 1972 № 1 стр. 107-114

Корнблум Э.А., Дементьева Т.Г., Зырин Н.Г., Бирин А.Г. Некоторые особенности процессов передвижения и преобразования глинистых минералов при образовании южного и слитого черноземов, лиманной солоди и солонца. Почвоведение 1972 № 5 стр. 107-120

Крупеников И.А. История почвоведения. Москва, 1981

Кудярова А.Ю. Изменение свойств гумусовых веществ серой лесной почвы при внесении фосфата аммония. Почвоведение 2004 №9 стр. 1067-1076

Маттсон С. Почвенные коллоиды М., 1934, – 123 стр.

Минкин М.Б., Бабушкин В.М., Садименко П.А. Солонцы юго-востока Ростовской области. Ростов-на-Дону Изд. РУ, 1980 -272 стр.

Минкин М.Б., Калиниченко В.П., Садименко П.А. Регулирование гидрологического режима комплексных солонцовых почв Изд. Ростовского университета, 1986, –231стр.

Мироненко Е.В., Пачепский Я.А., Понизовский А.А. Моделирование массообмена фаз почвы на основе термодинамических уравнений физико-химических равновесий. Пушино, ОНТИ НЦБИ АН СССР 1981, –52 стр.

Моторыкина В.В., Соколова Д.С., Завгородняя Ю.А., Демин В.В., Трофимов С.Я. Влияние органического вещества на сорбцию ароматических углеводов торфом и черноземом. Вестник МГУ Серия 17 Почвоведение 2008 №1 стр. 14-19

Никольский Б.П. Обмен катионов в почвах. Почвоведение 1934 № 2 стр. 180-190

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. Изд. МГУ., М., 1974, –332 стр.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. Изд. МГУ., М., 1990, –323 стр.

Орлов Д.С. Химия почв. Изд. МГУ, М., 1992. –400 стр

Пачепский Я.А. Математические модели физико-химических процессов в почвах. Москва, «Наука», 1990, – 188 стр.

Пинский Д.Л. Ионнообменные процессы в почвах. Пушино, 1997, –165 стр

Попова Р.Т. Сравнительная химико-минералогическая характеристика слитых почв СССР и Болгарии. Автореф. диссерт. канд. биол. наук. МГУ, М., 1990, -25 стр.

Почвы европейского северо-востока и их плодородие. «Наука», Л., 1989, –190 стр.

Почвы сосновых лесов Карелии и их плодородие. Петрозаводск, 19787, –142 стр.

Ремезов Н.П. Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв. Сельхозгиз, М., 1957

Ремезов Н.П. Емкость поглощения и состав обменных катионов в главнейших типах почв. В кн.: Н.П.Ремезов. «Химия и генезис почв» М., «Наука», 1989, стр.

Роде А.А. Некоторые данные о физико-химических свойствах водорастворимых веществ в лесных подстилках. Почвоведение, 1941, N3, стр. 103-128

Розанов Б.Г. Геомембрана: мембранная функция почвы в планетарной биосферной системе Земли. Почвоведение 1988 №7 стр. 54-58

Смагин А.В. Газовая фаза почв. Изд. МГУ, М., 2005, –300 стр.

Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. Учебное пособие. М., 2005, -336 стр.

Тюрин И.В. Органическое вещество почв. Изд. АН СССР, М., 1937

Химическая энциклопедия. Изд. «Советская энциклопедия» т. 2, М, 1990

Химическая энциклопедия. Изд. «Советская энциклопедия» т. 5, М, 1998

Чернов В.А. О природе почвенной кислотности. АН СССР, М-Л 1947, 185 стр.

Черноземы СССР (Поволжье и Предуралье) М., «Колос», 1978, –304 стр.

Чижикова Н.П. Преобразование минералогического состава почв в процессе агрогенеза. Автореф. дис. докт. с.х. наук, М., 1991а, –48 стр.

Чижикова Н.П. Изменение минералогического состава черноземов типичных при орошении. Почвоведение 1991 б №2 стр. 65-81

Шейн Е.В. Курс физики почв. Изд. МГУ, М., 2005, – 431 стр.

Courchesne F. and Hendershot W.H. Sulfate retention in some podzolic soils of the Southern Laurentias, Quebec. Canadian Journal of Soil Science, 1989 v. 69, pp. 337-350

Dixon J.B., Weed S.B. (Ed) Minerals in Soil Environments. Madison Wisconsin USA 1989 – 1244 p.

Dixon J.B., Schulze D.G. (Ed.) Soil Mineralogy with Environmental Application. Madison, Wisconsin, USA, 2002 – 866 p.

Edwards P.J. Sulfur Cycling, Retention and Mobility in Soils: a Review. USDA, Forest Service. Northeastern Research Station General Technical Report NE-250, 1998, – 18p

Essington M.E. Soil and Water Chemistry. CRC Press. Boca Raton London New York Washington D.C. 2004, – 534 p.

Gaines G.L., and Thomas H.C. Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *Journ. Chem. Phys.* 1953 V. 21 pp. 714-718

Geelhoed J.S., Hiemstra T., and Van Riemsdijk W. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1997, v. 61, N12, pp. 3773-3797

Giles C.H., Smith D., Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Colloid Interface Science.* 1974 v. 47 pp. 755-765

Gillman G.P., Fox R.L. Increase in the Cation Exchange Capacity Of Variable Charge Soils Following Superphosphate Application. *Soil Science Society of America Journal* 1980 v. 44 N 5, pp. 934-938

Hayes M.S.B. Influence of the acid/base status on the formation and interaction of acids and bases in soils. *Trans. 13 Congr. Int. Soc. Soil Sci., Hamburg, 13-20 August, 1986, v.5, pp. 93-109, Hamburg, 1987*

Israelashvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. London. Academic Press. 1985

Jackson M.L. Clay transformation in soil Genesis during the Quaternary. *Soil Science.* 1965 v. 99 N 1, pp. 15-22.

Jackson M.L. Weathering of primary and secondary minerals in soils. In: 9-th International Congress of Soil Science Transactions, v. 4 Adelaida 1968 pp. 281-292

Karlton E. Modelling SO_4^{2-} surface complexation on variable charge minerals. II. Competition between SO_4^{2-} , oxalate and fulvate. *European Journal of Soil Science*, 1998, v.49 pp. 113-120

Nordstrom D.K., and Ball J.W. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Science* 1986 v. 232 pp. 54-56

Nordstrom D.K., The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: Some stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1982 v. 56 pp. 681-692

Parks G.A. Surface Energy and Adsorption at Mineral/Water Interface: An Introduction. In: M.F. Hochella and A.F.White, Eds., *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 1990, pp. 133-175

Parr R.G. and Pearson R.G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *J. Amer. Chem. Soc.* v.105, pp. 7512-7516, 1983

Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Amer. Chem. Soc.* v.85, pp. 3533-3539 1963

Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases, HSAB. I. Fundamental Principles. *J. Chem. Educ.*, v.45, pp. 581-587, 1968

Perdue E.M. Acidic functional groups of humic substances. In: *Humic Substances in Soil, Sediments and Water*. Ed. by Aiken G.R. et al. N.Y. John Wiley, 1985, pp. 493-526

Pigna M., Violante A. Adsorption of Sulfate and Phosphate on Andisols. *Communications in Soil Science and Plant Nutrition*. 2003 v. 34 Nos. 15&16, pp. 2099-2013

Pignatello J.J., Xing B. Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. *Environmental Science and Technology* 1996, v. 30 N1

Rajan S.S.S. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced and changes in surface charge *Soil Science Society of America Journal*. 1978, v. 42 N 1, pp. 39-44

Reuss J.O., Johnson D.W. Acid deposition and Acidifications of Soils and Waters. *Ecological Studies*. V. 59, 1986, Springer Verlag, New York, –114 p.

Robarge W.P. Precipitation/Dissolution Reactions in Soils. In Sparks Donald L. (Ed.) *Soil Physical Chemistry*. CRC Press Boca Raton Boston London New York Washington, DC, 1998 pp. 193-238

Rothmund V., Kornfeld G. Der Basenaustausch in Permutit. *Zeitschrift Anorg. und Allgem. Chem.* 1918 Bd. 103, N1-4, pp. 129-133

Sawhney B.L., Brown K. (Eds.) *Reactions and Movement of organic Chemicals in Soils*. Soil Science Society of America, Special Publications. Madison WI, 1989

Sahai N. and Sverjenskiy D.A. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1997 v.61, pp. 2801-2826

Schnitzer M. Humic Substances, chemistry and reactions. In: “*Soil Organic Matter Studies*”, Amsterdam, 1978, pp.1

Schofield R.K. A ratio law governing the equilibrium of cations in solutions. *Proc. Eleventh Int. Congr. Pure and Appl. Chemistry*. London, 1947, v.3, p. 257-261

Senesi N., Loffredo E. The Chemistry of Soil Organic Matter. In: Sparks Donald L. (Ed.) *Soil Physical Chemistry*. CRC Press Boca Raton Boston London New York Washington, DC, 1998 pp. 239-271

Singh B.R. 1984 Sulfate Sorption by acid forest soils. 2. Sulfate adsorption isotherms with and without organic matter and oxides of aluminum and iron. *Soil Sci.* 1984, v. 138, № 4, pp. 294-297

Sparks D. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press. San Diego, 1989, – 210 pp.

Sparks D. L. *Soil Physical Chemistry*. Second Edition. CRC Press. Boca Raton Boston London New York Washington, D.C. 1999, – 410 p.

- Sposito G. Derivation of the Freundlich Equation for Ion Exchange Reactions in Soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal* v. 44 N6, 1980, pp. 652-654
- Sposito G. The Operational Definition of the Zero Point of Charge in Soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal* v. 45 N2, 1981, pp. 292-297
- Sposito G. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, Clarendon Press Oxford 1984, -228 p.
- Sposito G. *The Chemistry of Soils*. New York · Oxford, Oxford University Press, 1989, -279 p.
- Sposito G. *The Environmental Chemistry of Aluminum*. (Ed.) CRC Press, Inc. Boca Raton, 1996
- Sposito G., Holtsclaw K.M. Titration Studies on the Polynuclear Poliacidic Nature of Fulvic Acid Extracted from Sewage Sludge Soil Mixtures. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal* 1977 v. 41, N2 pp. 330-336.
- Stevenson F.J. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reaction*. N.Y. John Wiley, 1994, -444 p.
- Stumm W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. John Wiley & Sons, Inc. New York / Chichester / Brisbane / Toronto / Singapore 1992, - 428 p.
- Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic Chemistry*. 2-nd Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York 1981, -796 p.
- Sutton S.R., Rivers M.L. Hard X-ray synchrotron microprobe techniques and applications. In: *Synchrotron X-ray methods in clay science*. Eds. Schulse D., Bertch P., Stucki J. *Clay Min. Soc. Amer.* 1999
- Sverjenskiy D.A. and Sahai N. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996, v. 60, pp. 3773-3797
- Teo B.K. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Inorganic Chemistry Concepts 9. Springer-Verlag. Berlin, 1986
- Tessens E., Zauyah S. Positive Permanent Charge in Oxisols. *Soil Sc. Soc. Amer. Journal* 1982, v.46, N 5, pp. 1103-1106
- United States Salinity Laboratory Staff. *Diagnosis and improvement of saline and sodic soils*. L.A. Richards (Ed.). USDA Agric. Handbook No. 60 Washington D.C. 1954
- Vanselow A.P. Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. *Soil Science* 1932 v. 33, N1, pp. 95-113
- Xia G., Pignatello J.J. Detailed Sorption Isotherms of Polar and Apolar Compounds in a High-Organic Soils. *Environmental Science and Technology* 1996, v. 35 N1, pp. 84-94

Xing B., Pignatello J.J., Gigliotti B. Competitive Sorption between Atrazine and Other Organic Compounds in Soils and Model Sorbents. *Environmental Science and Technology* 1996, v. 30 N8, pp. 2432-2440