

УДК 631.412

## РАСТВОРИМОСТЬ ГИПСА В СУСПЕНЗИЯХ СОЛОНЦОВ И ГЛИН

В. В. ОКОРКОВ, А. И. КУРБАТОВ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

В последнее время широкое распространение получила мелиорация солонцов с помощью кальциевых солей как внутрипочвенных (самомелиорация), так и вносимых извне. Однако дозы мелиорантов, критерии, по которым они рассчитываются, и растворимость гипса в почвенных суспензиях в зависимости от влажности, минералогического состава, количества почвенного гумуса и других факторов изучены недостаточно [1—3]. С одной стороны, исследователи отмечают довольно низкую растворимость гипса в воде (2,5 г/л), а с другой — указывают на заметное улучшение при его внесении в почву физических свойств солончон, объясняя последнее коагуляцией коллоидов [1]. Указанное объяснение нельзя признать обоснованным, поскольку такие малые концентрации растворенного гипса очень далеки от порогов коагуляции. Вследствие низкой растворимости гипса в воде в богарных условиях ему отводится весьма

скромная роль в вытеснении обменного натрия. Между тем имеются данные о высокой эффективности гипсования солонцов определенных категорий не только в засушливой степи, но и в сухостепной зоне [4, 5].

Очевидно, причина противоречивости выводов разных авторов заключается в том, что нельзя приравнять растворимость гипса в воде к его растворимости в почвенной суспензии — термодинамически открытой системе, в которой вследствие различной сорбируемости ионов кальция ППК почв и твердой фазой гипса равновесие должно смещаться в сторону растворимости гипса. Следует ожидать, что в почвенной суспензии растворимость гипса будет возрастать, так как энергия связи катиона кальция с ППК почв больше, чем в кристаллической решетке гипса. Этим достигается высокая концентрация катионов кальция в ППК солонцов, что и приводит к коагуляции высокодисперсной части последних и

Физико-химические свойства солонцов Северного Казахстана

Горизонт и глубина, см	Гумус, %	ЕКО* моль · 10 <sup>-2</sup> /1 кг	Обменный	Обменный	Частицы < 1 · 10 <sup>-6</sup> м, %	Степень пептиза- ции ила, %	— ζ, мВ
			Na <sup>+</sup>	Mg <sup>++</sup>			
			% от ЕКО				
Разр. 1							
A <sub>1</sub> , 0—9	2,8	10,9	4,1	32,4	22	He	опр.
B <sub>1</sub> , 14—24	1,8	16,3	10,1	51,8	43	»	»
Разр. 2							
A <sub>1</sub> , 0—13	3,7	17,3	10,4	15,7	19	13,1	32,6
B <sub>1</sub> , 13—27	2,7	30,7	35,8	39,9	55	42,3	34,3
* ЕКО — емкость катонного обмена.							

улучшению их физических свойств. Как показали исследования механизма коагуляции высокодисперсных фракций солонцов [6], потеря их агрегативной устойчивости связана со снижением заряда почвенных коллоидов в основном по типу реакций нейтрализации. Вследствие этого при взаимодействии гипса с солонцами должны увеличиваться растворение гипса и вытеснение обменного натрия, поскольку прочность связи ионов натрия ППК слабее, чем у других типов почвенных катионов. Таким образом, взаимодействие гипса с ППК солонцов и глинистыми минералами с количественной стороны изучено недостаточно. Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

#### Объекты и методика исследований

Объектами исследований служили элювиальные и иллювиальные горизонты солонцов Северного Казахстана подзоны южных черноземов. Разрезы были заложены на солонцовых стационарах Тургайской областной сельскохозяйственной опытной станции Есильского района Тургайской области. Данные о физико-химических свойствах солонцов приведены в табл. I. Солонцы различаются по минералогическому составу: разрез 1 (Пр. Е-2) — в глинистых минералах преобладает каолинит, разрез 2

(Пр. Ет. 2) — гидрослюдисто-монтмориллоновые минералы.

Для выявления роли минералогического состава на процесс взаимодействия гипса с ППК почв было выбрано несколько глин. Физико-химическая характеристика их монокатионных форм представлена в табл. 2.

При подготовке монокатионных форм исследуемых образцов последние насыщали соответствующими катионами (натрием или кальцием). Для этого 100 г образца заливали 500-мл 1 н. растворов соответствующих хлористых солей, перемешивали и оставляли на 10—12 ч, затем равновесный раствор отделяли от твердой фазы и эту операцию повторяли. В дальнейшем почву с избытком солей переносили в центрифужные стаканы объемом 250 мл. Для освобождения от избытка солей добавляли дистиллированную воду, перемешивали ее с содержимым стакана, центрифугировали при 1600 об/мин и сливали центрифугат. Образцы отмывали до потери реакции на ионы хлора. Образцы Na-форм начиная с некоторой концентрации равновесного раствора сильно пептизировались, поэтому для удаления оставшегося избытка солей их отмывали 80 % раствором этилового спирта. Окончательную отмывку от солей образцов почв и глин Ca-формы проводили таким же раствором спирта. После высушивания подготовленные образ-

Таблица 2

Физико-химическая характеристика монокатионных форм глин

Преобладающие вторичные минералы	ЕКО, моль · 10 <sup>-2</sup> /1 кг	Содержание ила, %	Активность ионов Na в растворе (тв. фаза: раствор 1:5), %	— ζ, мВ
Бентонит				
Монтмориллоноиды	59,6	59,2	25,3	56,0
Глина 1				
Гидрослюда, монтмориллоноиды	15,2	25,9	6,0	41,2
Глина 2				
Гидрослюда	9,60	20,9	4,0	21,2

## Взаимодействие гипса с ППК солонцов

Характеристики образца			Обменный Na <sup>+</sup> после мелiorации, %	Растворимость гипса в суспензии на 1 л добавленной воды		Средние концентрации обмена	Коэффициент использования на вытеснение Na <sup>+</sup>	
горизонт	соотношение твердой и жидкой фаз	обменный Na <sup>+</sup> , %		г	% от навески		Ca <sup>2+</sup> внешнего гипса	Ca <sup>2+</sup> растворенного гипса
Разр. 1								
A <sub>1</sub>	1:1,2	100	10,6	5,95	100	6,85	0,90	0,90
A <sub>1</sub> , обработан H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:1,2	100	21,8	3,73	94,5	1,85	0,78	0,82
B <sub>1</sub>	1:1,0	100	23,5	9,29	81,8		0,76	0,93
»	1:1,5	100	21,2	6,42	84,8		0,79	0,93
»	1:1,5	70	13,2	5,16	100	3,72	0,81	0,81
»	1:1,5	40	8,2	2,98	100		0,80	0,80
Разр. 2								
B <sub>1</sub> *	1:1,3	100	32,5	14,3	58,8	3,61	0,59	1,00
B <sub>1</sub> **	1:2,0	100	29,2	11,0	67,6		0,62	0,92

Примечание. Здесь одна звездочка означает увеличение дозы гипса на 50 % к полной, две — на 15 % к полной.

цы измельчали до степени дисперсности частиц < 1 мм.

Образцы разной степени насыщенности натрием (на фоне обменного кальция) получали, смешивая моноионные формы глин и почв. При этом доли натрия и кальция в обменном состоянии по массе приравнивались к доле их моноионных форм в смеси.

Для изучения мелиоративных процессов к навеске образца, помещенного в центрифужные пробирки, добавляли гипс (химически чистый) в дозе, рассчитанной на полное вытеснение обменного натрия. Образец тщательно перемешивали с мелиорантом и заливали необходимым количеством воды. Центрифужные пробирки с полученной суспензией закрывали пробками, взбалтывали до равномерного распределения воды по объему пасты и оставляли для установления равновесия на 2 сут. Суспензию периодически взбалтывали. По истечении этого времени ее центрифугировали, отбирали аликвотную часть центрифугата, в котором устанавливали содержание ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>. Количество двух последних ионов было незначительным и учитывалось лишь при контроле правильности и точности определения ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>. По содержанию сульфат-ионов в равновесном растворе рассчитывали количество гипса, растворенного при взаимодействии с ППК солонцов и глин, по содержанию ионов натрия — состав обменных катионов в твердой фазе. На основании этих данных вычисляли коэффициент использования гипса на вытеснение обменного натрия. Зная равновесные концентрации ионов натрия и кальция в жидкой фазе и долю обменных катионов в твердой фазе, по уравнению Б. П. Никольского проводили

расчеты концентрационных констант обмена ионов натрия на кальций.

Нами изучалось влияние более узких разбавлений на вытеснение обменного натрия гипсом в глине 1, содержащей в составе обменных катионов 50 % натрия и 50 % кальция. Активность вытесненных ионов натрия в пасте (суспензии) определяли с использованием стеклянного электрода ЭСЛ-51-07 натриевой функции. Для перехода к концентрации ионов натрия были использованы коэффициенты активности, взятые из справочника [8], с учетом ионной силы исследуемых растворов. При ее расчете активность ионов натрия приравнивали к концентрации последнего, концентрацию ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> принимали равной половине активности катионов натрия.

### Результаты и их обсуждение

Растворимость гипса при взаимодействии с Na/Ca солонцами и глинами в несколько раз выше его растворимости в воде: в суспензии бентонита — в 3,7, глины 1 (гидрослюда + монтмориллоны) — в 3,2, глины 2 (гидрослюда) — 2,8 раза. При взаимодействии гипса с насыщенными натрием почвами она может увеличиваться даже в 5,5 раза.

Растворимость гипса зависит от соотношения химических потенциалов ионов кальция и натрия на поверхности твердой фазы почвы (глины) и химического потенциала ионов кальция на поверхности гипса. Если химический потенциал на поверхности твердой фазы гипса значительно больше, чем на поверхности почв и минералов, то при наличии третьего компонента системы (воды) наблюдается переход Ca<sup>2+</sup> в жидкую фазу с поверхности гипса, затем из объема жидкой фазы на поверхность минеральной или

## Взаимодействие гипса с глинами

Характеристика образца			Обменный Na <sup>+</sup> после меллорации, %	Растворимость гипса в суспензии на 1 л добавленной воды		Коэффициент использования на вытеснение Na <sup>+</sup>	
доза гипса	соотношение твердой и жидкой фаз	обменный Na <sup>+</sup> , %		г	% от навески	Ca <sup>2+</sup> внесенного гипса	Ca <sup>2+</sup> растворенного гипса
Глина 2							
100	1:1	100	23,3	7,22	87,1	0,76	0,87
150	1:1	100	22,5	7,43	61,9	0,53	0,86
100	1:2	100	19,4	3,78	91,3	0,80	0,88
150	1:2	100	13,9	4,93	74,0	0,53	0,72
150	1:1	50	12,5	4,41	66,2	0,46	0,69
100	1:1	15	5,3	1,26	100	0,64	0,64
Глина 1							
100	1:1,5	100	22,0	7,74	88,6	0,78	0,88
150	1:1,5	100	14,5	8,37	61,8	0,56	0,91
100	1:2	100	25,0	4,86	74,2	0,74	1,00
100	1:1	50	10,5	6,19	93,8	0,82	0,87
100	1:1	30	7,0	3,96	100	0,75	0,75
Бентонит							
	1:3,5	100	36,1	9,66	66,1	0,64	0,97
	1:5	100	32,0	8,17	79,7	0,68	0,85
	1:3	50	19,1	6,24	73,2	0,62	0,85
	1:4	50	14,1	6,23	100	0,72	0,72
	1:3	50	14,7	5,59	81,8	0,63	0,77
	1:3	30	9,9	4,56	88,9	0,67	0,75
	1:3	20	5,2	3,41	100	0,74	0,74

Примечание. Для глины 2 средние константы обмена равны 2,70, для глины 1 — 4,73, для бентонита — 4,82.

органической части глин и почв, т. е. процесс направлен в сторону выравнивания химических потенциалов ионов кальция в этих фазах. Аналогично, только в противоположном направлении идут процессы с ионами натрия, химический потенциал которых наибольший на поверхности натриевых форм минералов и почв. Равновесие этих процессов определяется равенством электрохимических потенциалов ионов кальция и натрия на поверхности гипса, ППК почвы (минералов) и в объеме жидкой фазы. При небольших количествах гипса в системе равновесие установится, если электрохимические потенциалы ионов натрия и кальция на поверхности почвы (минералов) и в объеме раствора равны [7], что подтверждается удовлетворительным постоянством рассчитанных концентрационных констант обмена для исследуемых глин и почв.

В солонцах по сравнению с чистыми минералами константы обмена возрастали с увеличением степени участия функциональных групп гумуса в емкости обмена. Такой вывод можно сделать на основании резкого уменьшения констант обмена у солонца после обработки его H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с целью удаления почвенного гумуса (табл. 3). В зависимости от минералогического состава твердой фазы константы обмена возрастали в следующем порядке: разр. 1, A<sub>1</sub> — обработан перекисью водорода, преобладающий минерал каолинит, емкость обмена — 5,5·10<sup>-2</sup> моль на 1 кг, константа — 1,85; глина 2 — константа 2,70; глина 1 — константа 4,73; бентонит — константа 4,82.

Представляет интерес изучить раствори-

мость гипса в суспензиях с различным отношением твердой фазы и воды. Опыт показал, что растворимость гипса зависит от количества твердой фазы почвы и количества добавленной воды. При уменьшении массы твердой фазы в одном и том же объеме растворителя (1 л) растворимость гипса уменьшается. Если масса твердой фазы постоянная (1 кг), то при увеличении жидкой фазы она возрастает.

На растворимость гипса оказывает влияние не только соотношение фаз, но и качество твердой фазы. В образцах почв (глин) с близким значением ЕКО растворимость гипса повышается с увеличением констант обмена. Это видно на примере солонца (разр. 1, В<sub>1</sub>) и глины 1 (соотношение твердой и жидкой фаз 1:1,5), ЕКО которых примерно одинаковая, а константа обмена у последней больше. В растворе с твердой фазой, обладающей высокими адсорбционными свойствами (большая ЕКО), растворимость гипса выше, чем в растворе с твердой фазой, имеющей меньшую ЕКО. Так, растворимость гипса при взаимодействии с солонцом (разр. 2), у которого ЕКО высокая, даже при соотношении твердой и жидкой фаз 1:2 больше, чем у солонца (разр. 1) с меньшей ЕКО (табл. 1). При этом в образце с большей ЕКО, в котором, хотя и вытесняется большее количество обменного натрия, абсолютное содержание оставшегося поглощенного Na может быть выше, чем в образце с меньшей ЕКО, что и наблюдалось в нашем случае. То же самое обнаруживается при сравнении растворимости гипса с натриевыми формами гли-

Растворимость полной нормы гипса в суспензии глины I  
в зависимости от разбавления последней при соотношении обменных натрия  
и кальция 1:1

Соотношение твердой и жид- кой фаз	pNa	$a_{Na^+} \cdot 10^2$ , г-ион/л	Ионная сила раство- ра	Коэффициент активности ионов в раство- ре	Раствори- мость гипса, г/л	Коэффициент использования гипса
1:1	1,25	5,62	0,08	0,84	5,76	0,88
1:0,7	1,16	6,92	0,10	0,82	7,24	0,78
1:0,5	1,16	6,92	0,10	0,82	7,24	0,56
1:0,4	1,16	6,92	0,10	0,82	7,24	0,45

ны I и бентонита. Это еще раз подтверждает, что при определении степени солонцеватости почв, мелиоративного эффекта и т. д. важно знать не только абсолютное содержание обменного натрия, но и его долю в ЕКО.

При внесении гипса в больших количествах (на 15, 50 % выше нормы) его растворимость повышается незначительно (табл. 3 и 4) и только на 3—6 % возрастает вытеснение обменного натрия. Коэффициент использования гипса на вытеснение натрия, а следовательно, и его мелиоративное действие при этом резко снижаются.

О мелиоративном действии гипса можно судить по коэффициенту использования растворенного гипса на вытеснение обменного натрия. Данный коэффициент с повышением отношения жидкой фазы к твердой меняется по-разному. Для бентонита по мере роста увлажнения он уменьшается, для глины I — с разбавлением возрастает. Иногда его значение приближается к 100 %. Во многих случаях в условиях эксперимента наблюдалась слабая зависимость коэффициента использования растворенного гипса от соотношения фаз.

Как видно из данных табл. 4 и 5, значения коэффициентов использования кальция гипса на вытеснение обменного натрия, рассчитанные двумя методами, при соотношении твердой и жидкой фаз 1:1 оказались близкими. С уменьшением влажности образца значение этого коэффициента уменьшается. Растворимость гипса в суспензиях даже при узких соотношениях твердой фазы и воды высокая — почти в 3 раза выше, чем в воде.

Для расчета доз химических мелиорантов

важное значение имеет определение коэффициента использования кальция растворенного гипса на вытеснение обменного натрия в зависимости от содержания последнего в ППК. Этот коэффициент повышается с увеличением содержания обменного натрия в ППК (табл. 4).

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой растворимости гипса при взаимодействии его с почвенной суспензией, ППК которой насыщен натрием. Поэтому и в условиях сухой степи имеются реальные возможности для интенсивного растворения гипса в солонцах в весенний период, а нередко и в период осенних дождей.

#### Выводы

1. Растворимость гипса в суспензиях глин и почв в 3—5 раз выше, чем в воде.
2. Константы обмена ионов кальция на ионы натрия зависят от минералогического состава глин (почв) и наличия гумуса. При отсутствии гумуса в почвах они минимальные. У каолиновых глин значения этих констант наименьшие, у бентонита — наибольшие, гидрослюды занимают промежуточное положение. Растворимость гипса повышается с увеличением констант обмена.
3. Растворимость гипса возрастает с увеличением количества твердой фазы и воды суспензии, при этом влияние твердой фазы является доминирующим.
4. Увеличение дозы гипса больше нормы, необходимой для вытеснения обменного натрия, незначительно повышает его растворимость, коэффициент использования гипса при этом резко уменьшается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Горбунов Н. И. Актуальные вопросы физической химии и минералогии солонцовых почв в связи с их мелиорацией. — Почвоведение, 1976, № 8, с. 87—96. — 2. Горбунов Н. И., Юдина Л. П., Рыжова Л. В. Активности ионов натрия в растворе при взаимодействии солонцов с водой и гипсом. — Почвоведение, 1978, № 6, с. 88—95. — 3. Горбунов Н. И., Юдина Л. П., Вайнштейн Н. В. Скорость растворения гипса и кальцита. — Почвоведение, 1979, № 10, с. 65—68. — 4. Кирюшин В. И. Солонцы и их мелиорация. Алма-Ата: Кайнар, 1976. — 5. Кирюшин В. И., Еськов А. И., Верещагин А. Н. К вопросу об эффективности использования гипса и фосфогипса для ме-

лиорации солонцов в степной зоне Северного Казахстана. — В сб.: Вопр. мелиор. солонц. почв. Целиноград, 1978, № 14, с. 31—39. — 6. Окорков В. В. О механизме коагуляции натриевых солей гуминовых кислот. — Тез. докл. на Всесоюз. науч.-техн. совещ. Теорет. основы и опыт мелиорат. обработки и химич. мелиор. солонц. почв. Целиноград, 1980, с. 178—179. — 7. Никольский Б. П. Теоретическое и практическое руководство к лабораторным работам по физической химии. Ч. II. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. — 8. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974.

Статья поступила 16 июля 1982 г.

## SUMMARY

In the treatment of gypsum in suspensions of soils and clays of various mineralogic composition it was found that solubility of gypsum in these suspensions was 3—5 times higher than that in water. It was minimum in suspensions of china clay, and maximum, in bentonite; hydrous micas were in between. Solubility in soil suspensions was higher in the presence of soil humas as well as with the increase in solid phase and water. The influence of solid phase was domineering. The increase in the rate of gypsum above the normal one necessary for the replacement of metabolic nitrogen raised its solubility a little, gypsum utilization coefficient being reduced.