

УДК 532.529+532.583

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ В ПОЧВАХ И ГЛИНИСТЫХ ГРУНТАХ

Т. З. Лыгина, М. Г. Храмченков, Р. Х. Храмченкова
(г. Казань, ЦНИИгеолнеруд, НИИММ им. Н. Г. Чеботарева КГУ)

Представлены результаты математического моделирования подвижности ионов в почвах и глинистых грунтах. Расчеты проводились на основании концепции осмотической ячейки, разработанной одним из авторов. Проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными. Получено хорошее согласие, подтверждающее экспериментальную обоснованность используемой модели.

Введение

Изучение влияния глинистых минералов на физико-механические и электрохимические свойства почв и глинистых грунтов требует прежде всего учета следующих факторов: состава и количественного содержания глинистых минералов, в особенности тонкодисперсного монтмориллонитового компонента, типа контактов и характера упаковки микроагрегатов, а также слагающих их микроблоков (кристаллитов), локализации их в поровом пространстве сформировавшегося почвенного и грунтового профиля. При оценке роли глинистых минералов необходимо учитывать всю совокупность признаков, определяющих их физико-механические особенности: емкость катионного обмена, подвижность катионов и анионов, содержащихся в поровом растворе глинистой фракции, взаимодействие с фильтрующимся раствором по механизму реакции ионного обмена, изменение набухаемости при взаимодействии с водой.

С целью полного охвата и прогноза массообменных процессов, протекающих в почвах и глинистых грунтах, необходимо создать физико-математическую модель, отражающую физику взаимосвязанных процессов ионного транспорта, ионного обмена и набухания в породах с наличием монтмориллонитового компонента.

Монтмориллонитовый компонент обычно входит в состав глинистых примесей в почвах и грунтах с существенной долей глинистой составляющей. Роль глинистой составляющей, включая монтмориллонитовый компонент, является решающей в создании пористости, и особенно микропористости, тем самым предопределяя подвижность порового раствора, а следовательно, и динамику физико-механических и массообменных процессов в таких средах. Особенно чувствительным здесь является именно монтмориллонитовый компонент, обладающий ионообменными свойствами и способностью сильно гидратироваться, обуславливая набухание глинистой составляющей и почвы (глинистого грунта) в целом. При этом следует учитывать по крайней мере две структурные формы монтмориллонитового компонента — свободный высокодисперсный монтмориллонит и тонкодисперсное монтмориллонит-гидрослюдистое образование. Первичной структурной единицей высокодисперсного монтмориллонита является кристаллический силикатный слой, имеющий приблизительные размеры $100 \times 50 \times 1$ нм. Обычно первичные силикатные слои упакованы по базальным поверхностям в пакеты, включающие при преобладании в обменном комплексе двухвалентных ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) до пяти и более силикатных слоев, взаимно ориентированных и достаточно прочно связанных между собой. При контакте с водой такие многослойные пакеты (кристаллиты) не распадаются, но в них завершается внутрискристаллическое набухание. В некоторых случаях (чаще всего такие процессы имеют место в почвах) катионы на базальных поверхностях взаимодействуют не с собственно мо-

лекулами воды, а с гидрофильными компонентами почвенной органики (гумуса), образуя при этом водопрочные агрегаты (органоглинисто-минеральные компоненты).

В свете вышесказанного становится понятной роль, которую играют катионы-компенсаторы избыточного отрицательного заряда решетки монтмориллонита, — они перераспределяют энергию взаимодействия молекул воды или гидрофильных компонентов почвенной органики с собственно поверхностью минерала. Отсюда вытекает важность поставленной задачи — изучения и моделирования подвижности ионов, входящих в состав порового раствора, в пористых средах с присутствием глинистых минералов — почвах и глинистых грунтах.

Математическая модель подвижности ионов в почвах и глинистых грунтах

Напомним основные положения разработанной в [1] физико-химической механики глин и глинистых пород. В соответствии с [1] будем рассматривать глинистые породы, в том числе почвы и глинистые грунты, как твердый пористый скелет, поры которого заполнены глинистыми минералами (образованиями глинистых минералов). Для обозначения величин, относящихся к катионам порового раствора, будем использовать нижний индекс "+", к анионам — индекс "-". Величины, описывающие характеристики порового раствора, будем помечать чертой сверху в отличие от величин, относящихся к раствору в транспортных (проточных) порах среды.

Запишем условия химического равновесия для катионов и анионов порового и транспортного растворов (здесь и далее будем предполагать, что составы порового и транспортного растворов одинаковы):

$$\bar{\mu}_+ = \mu_+; \quad \bar{\mu}_- = \mu_-,$$

где μ — химический потенциал. Принимая для μ стандартное соотношение

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i + ez_i \varphi \quad (1)$$

и считая, что потенциал $\bar{\varphi} \neq 0$, а $\varphi = 0$, получаем для $z_+ = 1$, $z_- = -1$

$$\bar{C}_+ \bar{C}_- = C_+ C_- = C_0^2. \quad (2)$$

В соотношениях (1) и (2) предполагается для простоты, что коэффициент активности равен 1. Уравнение (2) содержит две неизвестные функции — C_+ и C_- , так что необходимо иметь замыкающее соотношение. Используем для этого условие электронейтральности порового раствора:

$$h(\bar{C}_+ - \bar{C}_-) = q_s.$$

Здесь h — расстояние между глинистыми частицами; q_s — плотность заряда на поверхности глинистых частиц. При этом имеем

$$C_+ = \frac{q}{h} + \sqrt{\left(\frac{q}{h}\right)^2 + C_0^2}, \quad C_- = -\frac{q}{h} + \sqrt{\left(\frac{q}{h}\right)^2 + C_0^2}, \quad q = \frac{q_s}{2}. \quad (3)$$

Очевидно, что общая пористость среды m равна

$$m = m_t + m_c, \quad m = \text{const.}$$

Здесь m_t — транспортная пористость; m_c — пористость глинистой фракции. Используя для h известное соотношение [1, 2]

$$\frac{h}{d_0} = \frac{1}{\sqrt{C_0}},$$

где d_0 — средняя толщина глинистых частиц, получаем

$$m_c = \frac{\delta h S_c}{2V_0}.$$

Здесь δ — доля глинистых минералов в породе; S_c — поверхность глинистых минералов в объеме V_0 . Принимая $S_c = 10^3 \text{ м}^2/2$, получаем

$$\bar{C}_+ = \sqrt{C_0} + \sqrt{C_0 + C_0^2}; \quad \bar{C}_- = -\sqrt{C_0} + \sqrt{C_0 + C_0^2}. \quad (4)$$

В соответствии с теорией электролитической диссоциации [3] имеем

$$C_0 = \alpha C, \quad \alpha = \frac{\sqrt{K^2 + 4KC} - K}{2C}.$$

Здесь K — константа равновесия реакции диссоциации $MA \leftrightarrow M^+ + A^-$; C — общая концентрация электролита в составе раствора, так что для $K^2 \ll 4KC$ имеем

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}. \quad (5)$$

Из (5) следует

$$\bar{C}_+ = \sqrt{C} (1 + \sqrt{1 + K}) = k_1 \sqrt{C}; \quad \bar{C}_- = \sqrt{C} (1 + \sqrt{1 - K}) = k_2 \sqrt{C}.$$

Получим теперь выражения для эквивалентной электропроводности [3] почв:

$$\Lambda = \frac{\lambda_+ C_+ + \lambda_- C_-}{C_{\pm}}. \quad (6)$$

Здесь λ_+ , λ_- — подвижность катионов и анионов соответственно. Запишем уравнения для C_+ , C_- и C_{\pm} :

$$\begin{aligned} C_+ &= \frac{1}{m} (m_t C_+ + m_c \bar{C}_+) = \frac{1}{m} [(m\sqrt{C} - \delta) \sqrt{K} + \delta k_1]; \\ C_- &= \frac{1}{m} (m_t C_- + m_c \bar{C}_-) = \frac{1}{m} [(m\sqrt{C} - \delta) \sqrt{K} + \delta k_2]; \\ C_{\pm} &= m_t (C_+ + C_-) + m_c (\bar{C}_+ + \bar{C}_-) = \frac{1}{m} [2(m\sqrt{C} - \delta) K + \delta(k_1 + k_2)]. \end{aligned} \quad (7)$$

Тогда из (6) и (7) получаем

$$\Lambda = \frac{(\lambda_+ + \lambda_-) (m\sqrt{C} - \delta) \sqrt{K} + \delta(\lambda_+ k_1 + \lambda_- k_2)}{2(m\sqrt{C} - \delta) \sqrt{K} + \delta(k_1 + k_2)}. \quad (8)$$

Для чисел переноса [3] t_+ и t_- имеем соответственно

$$\begin{aligned} t_+ &= \frac{\lambda_+ C_+}{\lambda_+ C_+ + \lambda_- C_-} = \frac{\lambda_+ [(m\sqrt{C} - \delta) \sqrt{K} + \delta k_1]}{(\lambda_+ + \lambda_-) (m\sqrt{C} - \delta) \sqrt{K} + \delta(\lambda_+ k_1 + \lambda_- k_2)}; \\ t_- &= \frac{\lambda_- C_-}{\lambda_+ C_+ + \lambda_- C_-} = \frac{\lambda_- [(m\sqrt{C} - \delta) \sqrt{K} + \delta k_2]}{(\lambda_+ + \lambda_-) (m\sqrt{C} - \delta) \sqrt{K} + \delta(\lambda_+ k_1 + \lambda_- k_2)}. \end{aligned} \quad (9)$$

Из (8) и (9) для абсолютных скоростей движения ионов имеем

$$\begin{aligned} U_+ &= \frac{t_+ \Lambda}{F} = \frac{\lambda_+ [(m\sqrt{C} - \delta) \sqrt{K} + \delta k_1]}{F [2(m\sqrt{C} - \delta) \sqrt{K} + \delta(k_1 + k_2)]}; \\ U_- &= \frac{t_- \Lambda}{F} = \frac{\lambda_- [(m\sqrt{C} - \delta) \sqrt{K} + \delta k_2]}{F [2(m\sqrt{C} - \delta) \sqrt{K} + \delta(k_1 + k_2)]}. \end{aligned} \quad (10)$$

Сравнение с экспериментом

Воспользуемся полученными соотношениями и применим их, исходя из экспериментальных данных работ [4, 5]. В этих работах экспериментально получают значения удельной электропроводности образца глины L и на их основании рассчитываются значения U_+ и U_- . Для L имеем [3–5]:

$$L = \Lambda C_{\pm} = \lambda_+ C_+ + \lambda_- C_-.$$

Поэтому

$$t_+ L = \lambda_+ C_+; \quad t_- L = \lambda_- C_-.$$

Авторы [4, 5] не рассматривают эффекты, связанные с набуханием глинистой составляющей. В этом случае $h = \text{const}$ и вместо (3), (4) и (7) имеем

$$\begin{aligned} \bar{C}_+ &= e + \sqrt{e^2 + C_0^2}; & \bar{C}_- &= -e + \sqrt{e^2 + C_0^2}; \\ C_+ &= \frac{1}{m} \left[m_t C_0 + m_c \left(\sqrt{e^2 + C_0^2} + e \right) \right]; & C_- &= \frac{1}{m} \left[m_t C_0 + m_c \left(\sqrt{e^2 + C_0^2} - e \right) \right]; \\ C_0 &= \frac{\sqrt{K^2 + 4KC} - K}{2}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $e = q/h$; m , m_t , m_c — константы.

Воспользуемся выражением для U_+ из [4, 5]:

$$U_+ = \frac{t_+}{C_k}. \quad (12)$$

Концентрация катионов C_k связана с C_- соотношением [4, 5]

$$C_k = C_- + X. \quad (13)$$

Здесь X — удельная обменная емкость почвы или глины. Можно выразить X через e :

$$X = 2e. \quad (14)$$

Из (11)–(14) следует

$$U_+ = \lambda_+ \frac{m_p C_0 + m_c \left(\sqrt{e^2 + C_0^2} + e \right)}{m_p C_0 + m_c \left(\sqrt{e^2 + C_0^2} - e \right) + 2me}.$$

Графики U_+ приведены на рис. 1.

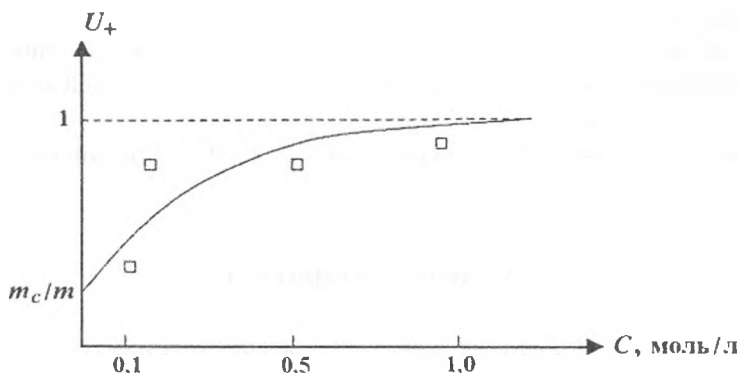


Рис. 1. Зависимость U_+ от концентрации раствора KCl в почвах: — — расчет; □ — эксперимент [4, 5]

Получим зависимость U_- от C . Для этого, следуя [4, 5], запишем

$$t_+L = U_+(C_- + X); \quad t_-L = U_-C_-.$$

Отсюда

$$U_- = U_+ \left(1 + \frac{X}{C_-}\right) - \frac{t_+ - t_-}{C_-}L = U_+ \left(1 + \frac{2e}{C_-}\right) - \frac{\lambda_+C_+ - \lambda_-C_-}{C_-}.$$

Зависимость U_- от C приведена на рис. 2.

Получим теперь выражения для чисел переноса. Из (11) с учетом (9) имеем

$$t_+ = \frac{\lambda_+ \left[m_p C_0 + m_c \left(\sqrt{e^2 + C_0^2} + e \right) \right]}{\lambda_+ \left[m_p C_0 + m_c \left(\sqrt{e^2 + C_0^2} + e \right) \right] + \lambda_- \left[m_p C_0 + m_c \left(\sqrt{e^2 + C_0^2} - e \right) \right]}; \quad t_- = 1 - t_+.$$

Зависимости t_+ и t_- от C приведены на рис. 3.

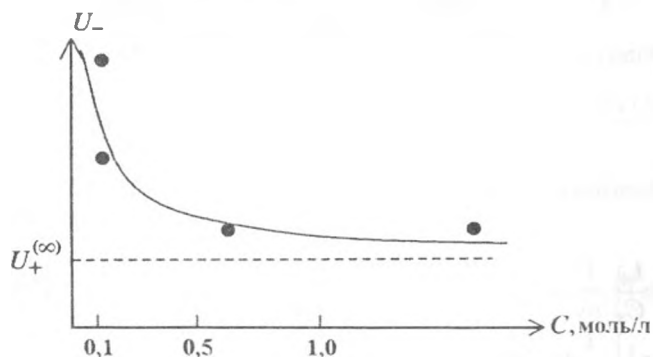


Рис. 2. Зависимость U_- от концентрации раствора KCl в почвах: — — расчет; • — эксперимент [4, 5]

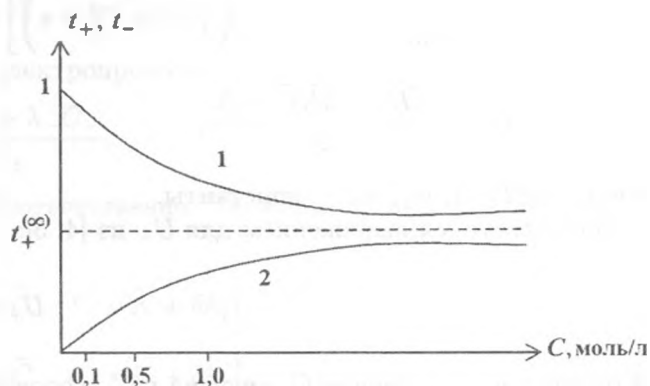


Рис. 3. Зависимость подвижностей t_+ (1) и t_- (2) от концентрации раствора KCl в почвах

Заключение

Полученные выше соотношения для основных электрохимических характеристик ионов в почвах и глинистых грунтах, а также их тестирование по экспериментальным данным [4, 5] позволяют с уверенностью говорить о том, что предложенные теоретические представления о процессах ионного транспорта в почвах и глинистых грунтах находятся в хорошем согласии с данными экспериментов. Это, в свою очередь, позволяет, во-первых, говорить о перспективах использования более общих соотношений (9) и (10), полученных с учетом эффекта набухания глинистой составляющей породы, и, во-вторых, подтвердить на дополнительном материале продуктивность использования предложенной в [1] концепции осмотической ячейки для получения взаимосвязи основных параметров порового раствора и физико-химических характеристик глинистой составляющей породы и параметров раствора транспортных пор породы и системы в целом.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (код проекта 2364) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-22-96237).

Список литературы

1. Храмченков М. Г. Элементы физико-химической механики природных пористых сред. Казань: Изд-во Казанского матем. общества, 2003.
2. Norrish K. Swelling of montmorillonite // Disc. Faraday Soc. 1954. Vol. 18. P. 120–134.

3. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа, 1978.
4. Letey J., KLute A. A modified method of measuring transference numbers of ions in soils and clay pastes // Soil Science. 1960. Vol. 90, No 3. P. 121–128.
5. Letey J., KLute A. Apparent mobility of potassium and chloride ions in soil and clay pastes // Ibid. No 4. P. 259–265.

Статья поступила в редакцию 23.01.05.
