

## РАВНОВЕСИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ В ПОЧВАХ

В.Н. Шоба, К.В. Чудненко\*

Сибирский НИИ земледелия и химизации сельского хозяйства СФНЦА РАН,  
630501, Новосибирская обл., Новосибирский р-н, пгт. Краснообск, Россия

\* Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А, Россия

Проведены исследования общего химического и минерального состава тонких коллоидов (фракция < 0.08 мкм) в верхних горизонтах контрастных по составу и свойствам почв. На основе аналитических данных рассчитаны кристаллохимические формулы глинистых минералов 2:1, определены химические потенциалы независимых компонентов и коэффициенты активности основных минералов. С помощью программного комплекса «Селектор» выполнен расчет равновесного фазово-поликомпонентного состава почв и показаны сходство и различия кристаллохимии глинистых минералов 2:1 двумя различными способами. Рассчитанные значения энергии Гиббса данных минералов близки к таковым, полученным для смектитов калориметрическим методом. Показано, что концентрация типоморфных элементов в глинистых минералах 2:1 отражает генетические свойства почв. В почвах щелочного ряда (солонцы) они относительно обогащены натрием и магнием, в почвах кислого ряда (дерново-глубокоподзолистые, бурые лесные, буротаежные) — водородом и железом, в почвах нейтрального ряда (черноземы, лугово-черноземные, дерново-глеевые) — кальцием.

*Физико-химическое моделирование, почвы, тонкие коллоиды, глинистые минералы, гумусовые кислоты, минералы, химические потенциалы, коэффициенты активности.*

### THE EQUILIBRIUM OF CLAY MINERALS WITH AQUEOUS SOLUTIONS IN SOILS

V.N. Shoba and K.V. Chudnenko

We studied the total chemical and mineralogical compositions of fine colloids (fraction <0.08 μm) in the upper horizons of contrasting soil compositions and properties. Based on the analytical data, the crystallochemical formulas of clay minerals with a 2:1 structure are calculated, and the chemical potentials of independent components and the activity coefficients of the main end-members are determined. Using the Selector software, the equilibrium phase-multicomponent composition of soils is calculated, and the similarity and difference in the crystal chemistry of 2:1 clay minerals produced by two different methods are shown. The calculated Gibbs energy values of these minerals are close to the calorimetric data for smectites. It is shown that the contents of typical elements in 2:1 clay minerals reflect the genetic properties of soils. In soils of alkaline series (Solonetz), such minerals are relatively enriched in sodium and magnesium; in soils of acidic series (Podzoluvisols and Cambisols), in hydrogen and iron; and in soils of the neutral series (Chernozems, Arenosols, and Umbric Gleysols), in calcium.

*Physicochemical modeling, soils, fine colloids, clay minerals, humic acids, end-members, chemical potentials, activity coefficients*

### ВВЕДЕНИЕ

Глинистые минералы — это высокодисперсные и достаточно разнообразные компоненты верхней осадочной оболочки литосферы, которые слагают около 70 % осадочного чехла континентов и около 15 % отложений океанов [Солотчина, 2009]. По составу и строению они относятся к водным слоистым алюмосиликатам (филлосиликатам), в которых сетки кремнекислородных, частично алюмоокислородных, тетраэдров комбинируются с сетками алюминий- или магний-кислородно-гидроксильных октаэдров в пакеты типа 1:1, 2:1 и 2:1:1 по соотношению числа тетра- и октаэдрических слоев. Соответственно различают двухслойные (группа каолинита), трехслойные (группы смектитов, иллита), четырехслойные (группа хлорита) и с чередованием пакетов различных типов смешанослойные глинистые минералы [Дир и др., 1966; Котельников, Конюхов, 1986; Дриц, Коссовская, 1990; Минералы, 1992; Булах и др., 2014].

Проблема генезиса глинистых минералов в почвах, осадочных породах, озерных и морских осадках продолжает оставаться актуальной, несмотря на многочисленные исследования по данному вопросу [Милло, 1968; Горбунов, 1978; Градусов, 1980; Соколова, 1985; Velde, 1995; Środoń et al., 2000; Środoń,

Klopprogge, 2004]. Глинистые минералы являются наиболее активной частью почв и определяют их важнейшие химические, физические и физико-химические свойства. Обладая большой активной поверхностью они играют важную роль в адсорбции гумусовых веществ и составляют основу глиногумусовой плазмы почв [Добровольский, Шоба, 1978]. Распределение этих минералов в почвах может быть следствием различных процессов, среди которых основное значение принадлежит трансформационным изменениям унаследованных от породы слоистых силикатов, преимущественно слюды и хлоритов, выносу минералов без разрушения, их разрушению с образованием аморфных соединений, а также неосинтезу глинистого материала *in situ* [Соколова, 1985].

В природных процессах существенную роль играет взаимодействие этих минералов с водой и растворенными в ней поливалентными катионами. Переменный химический состав вследствие изоморфного замещения катионов в кристаллической структуре — характерная особенность глинистых минералов. В этой связи минералы переменного состава условно можно рассматривать как смесь нескольких компонентов — миналов, входящих в состав минерала в переменных количествах. *Миналы* — это реальные или теоретические конечные члены изоморфных рядов минералов, химические соединения постоянного состава, с помощью которых можно описать химический состав минерала. При этом следует иметь в виду, что в минералах переменного состава нет каких-либо индивидуальных миналов, которые давали бы смеси или взаимные растворы. Минералы являются единым соединением, где группы изоморфных химических элементов занимают равнозначные позиции в кристаллической структуре соединения [Булах и др., 2014].

Современная термодинамика трактует способность соединений образовывать твердые растворы с общих позиций минимума свободной энергии [Хисина, Урусов, 1987]. Существуют формализованные методики расчета коэффициентов активностей компонентов твердых растворов минеральных систем [Ganguly, 2001; Авченко и др., 2009]. Несмотря на то, что к настоящему времени проведено большое количество работ по изучению состава, структуры и свойств глинистых минералов в различных природных образованиях, такое важное в теоретическом и практическом отношении направление, как количественный анализ взаимодействия глинистых минералов с растворами и расчет их равновесий, развито слабо. Это обусловлено сложностью проблемы и отсутствием способов определения коэффициентов активности миналов в сложных минеральных системах. Поэтому цель настоящей работы — показать возможность расчета коэффициентов активности миналов и равновесий глинистых минералов на основе разработанного под руководством проф. И.К. Карпова метода физико-химического моделирования (ФХМ) в многофазных и поликомпонентных системах. То, что такие исследования реализованы именно на примере почв, обусловлено возможностью сопряженного анализа в них глинистых минералов, растворов и гумусовых кислот.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Ключевым в термодинамическом анализе равновесий является понятие «химический потенциал» компонента, определяющий направление химической реакции и состояние химического равновесия. В самом общем виде свободная энергия Гиббса ( $G$ ) системы при заданных параметрах  $P$ ,  $T$  и состава равна

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i X_i,$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$ ,  $X_i = m_i / \sum m_k$  — мольная доля компонента,  $m_i$  — число молей компонента  $i$ ,  $\sum m_k$  — общее число молей,  $k$  — количество химических компонентов системы [Мюнстер, 1971].

В идеальном растворе потенциал компонента пропорционален мольной доле компонента

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln X_i,$$

где  $\mu_0$  — стандартный потенциал компонента,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Для реальных (неидеальных) растворов

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln a_i = \mu_0 + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i,$$

где  $a_i = X_i \gamma_i$  — активность,  $\gamma_i$  — коэффициент активности компонента  $i$ . В идеальных растворах коэффициент активности компонента равен 1 и  $a_i = X_i$ .

Если  $RT \ln X_i$  перенести в левую часть уравнения, то получим

$$\mu_i - RT \ln X_i = \mu_0 + RT \ln \gamma_i.$$

При экспериментальном или аналитическом анализе равновесий обычно известны показатели левой части уравнения ( $\mu_i - RT \ln X_i$ ) и по ним рассчитываются значения правой части ( $\mu_0 + RT \ln \gamma_i$ ). В ко-

в конечном итоге определение коэффициентов активности компонентов дает возможность использовать уравнения анализа идеальных систем для изучения неидеальных систем.

Термодинамическое моделирование и расчет равновесий в многокомпонентных и гетерофазных системах проводится на основе минимизации потенциала Гиббса систем [Карпов, 1981; Чудненко, 2010]. Согласно принципу двойственности оптимального программирования, минимуму функции прямой задачи соответствует максимум двойственной задачи, т. е. выполняется равенство

$$\min \sum_{i=1}^k \mu_i X_i = \max \sum_{j=1}^N u_j n_j.$$

В терминах постановки задачи термодинамического моделирования используются понятия зависимого и независимого компонента. Зависимые компоненты ( $X_i$ ) — это компоненты определенного химического состава с определенной стехиометрией ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  и т.д.), для которых известны значения стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования ( $\Delta G_f^\circ$ ). Независимые компоненты ( $n_j$ ,  $N$ -количество независимых компонентов) — химические элементы Al, Fe, K, Na, C, Ca, Mg, Si, H, O и другие, для которых на основе принципа двойственности рассчитываются химические потенциалы ( $u_j$ ). В равновесном состоянии достигается минимум интегральной функции произведений мольных количеств на химический потенциал зависимых компонентов и максимум аналогичной функции, только относящейся к независимым компонентам. Расчет химических потенциалов независимых компонентов производится автоматически в результате минимизации целевой функции прямой задачи с использованием двойственного решения. В физическом смысле понятие «химический потенциал независимого компонента» системы характеризует тот энергетический вклад, который вносит 1 моль стехиометрической единицы  $j$  в общую свободную энергию системы.

Одним из важных практических следствий теоретического условия равенства химических потенциалов независимых компонентов во всех равновесных фазах является возможность определения термодинамических характеристик веществ в одной фазе по термодинамическим характеристикам веществ в другой. Рассмотрим для стандартных  $T$ ,  $P$ -условий базисную подсистему водного раствора с известным химическим составом, равновесную с глинистыми минералами. Предположим, что состав этих минералов также известен. В базисной подсистеме раствор—воздух содержатся все независимые компоненты системы раствор—воздух—минералы. Определяя состав и рассчитывая равновесие в такой базисной подсистеме, мы можем по вычисленным химическим потенциалам независимых компонентов рассчитывать стандартные значения энергии Гиббса равновесных с раствором минералов. С другой стороны, включая в систему фазу твердого раствора, описывающую глинистый минерал и состоящую из  $M$  минералов, значение энергии Гиббса глинистого минерала может быть оценено как  $\sum_{i=1}^M y_i \sum_{j=1}^N u_j n_j$ , где  $y_i$  — мольная доля минерала  $i$  в твердом растворе.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При исследовании высокодисперсных глинистых минералов основное внимание было уделено фракции тонких коллоидов ( $< 0.08$  мкм) почв. Это обусловлено тем, что фракция тонких коллоидов в суглинистых почвах бореального пояса более мономинеральная и состоит преимущественно из иллит-монтмориллонитовых смешанослойных структур [Градусов, 1976]. В почвах Западной Сибири, формирующихся на покровных суглинистых отложениях, фракция тонких коллоидов состоит в основном из смешанослойных минералов с неупорядоченным чередованием иллитовых и монтмориллонитовых (или вермикулитовых) пакетов и содержит небольшие количества каолинита. Более крупные фракции почвенного ила, такие как предколлоидная (1—0.2 мкм) и крупные коллоиды (0.2—0.08 мкм), наряду с глинистыми минералами 2:1 и каолинитом, содержат также тонкодисперсный кварц, хлориты, слюды и другие минералы [Киншт, 1978; Симонов, 1983; Курачев, 1991]. В этой связи определение кристаллохимического состава минералов 2:1 в предколлоидной фракции и крупных коллоидах становится проблематичным.

Тонкие коллоиды выделены из контрастных по кислотности, составу и генезису почв. Слабощелочные почвы представлены надсолонцовым (Сн, А1) и солонцовым (Сн, В1) горизонтами высокостволчатого лугового солонца — *Gleyic Solonetz* (название почв в системе ФАО) Барабинской низменности. Нейтральные почвы представлены гумусовыми горизонтами чернозема выщелоченного (Ч<sup>в</sup>, А1) — *Luvic Phaeozems*, обыкновенного (Ч<sup>о</sup>, А1) — *Haplic Chernozems* и лугово-черноземной почвы (Чл, А1) — *Haplic Arenosols* Приобского плато, а также чернозема южного (Ч<sup>ю</sup>, А1) — *Calcic Chernozems* Северной Кулунды и чернозема типичного (Ч<sup>т</sup>, А1) — *Haplic Chernozems* предгорий Алтая. Слабокислые почвы представлены гумусовыми горизонтами дерново-глубокоподзолистой (П<sup>др</sup>, А1) — *Dystric Podzoluvisols*, дерново-глеевой (Дг, А1) — *Umbric Gleysols* и бурой лесной (Бл, А1) — *Eutric Cambisols*

почв низкогорий Салаира. Кислые почвы представлены гумусовым горизонтом буротаежной почвы (Бт, А1) — *Dystric Cambisols* предгорий Сихотэ-Алиня. Строение и химические свойства этих почв изложены в предыдущих публикациях [Ковалев и др., 1981; Шоба, Карпов, 2004].

Выделение тонких коллоидов проводилось из илистой фракции трехкратным разминанием без применения химических диспергаторов [Горбунов, 1971]. Илстая фракция получена также трехкратным разминанием почвы и без использования химических реагентов. Отмучивание и фракционирование ила и тонких коллоидов проводилось на центрифуге [Шаймухаметов, Воронина, 1972]. Фугат выпаривали на водяной бане и делили на три исходные части. В одной части определяли общий валовой химический состав, в другой — содержание углерода гумуса. Третья часть обрабатывалась последовательно перекисью водорода и по методу Мера и Джексона для удаления гумуса, несиликатных форм элементов и определения содержания последних. Данная часть фракции использовалась при минералогических исследованиях.

Кристаллохимическая формула ( $1/2$  элементарной ячейки) слоистых минералов 2:1 рассчитывалась после вычитания из общего состава тонких коллоидов той части оксидов, которая приходится на долю гумуса, каолинита, аморфных и окристаллизованных форм железа, алюминия и марганца. Расчет проводился по методу, предложенному Б.Б. Звягиным [1957]. Из химических компонентов тонких коллоидов нами в расчетах не учитывался титан в связи с низким его содержанием и слабой изученностью в почвах. Двухвалентное железо в тонких коллоидах не определялось и все его содержание представлено в виде трехвалентного катиона. Содержание обменного водорода в слоистых силикатах оценивали по разности между содержанием катиона в почвах и той его частью, которая приходится на гумусовые кислоты.

Определение химических потенциалов независимых компонентов глинистых минералов проводилось решением обратных задач ФХМ [Шоба, Карпов, 2004]. В качестве базовой подсистемы использовались почвенный раствор, газовая фаза и сочетания относительно простых минеральных фаз. Последние использовались для расчета химических потенциалов тех элементов, которые не были определены в растворе. В качестве таких фаз для кремния, железа, алюминия и марганца вводились соответствующие оксиды и гидроксиды элементов и рассчитывались или использовались установленные для этих соединений значения стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования [Reeseaman, 1968; May, Nordstrom, 1986; Litaor, 1987; Woods, Garrels, 1987; Fox, 1988].

Расчет равновесий проводился программным комплексом «Селектор» в открытой к атмосфере системе по независимым компонентам Si–Al–Fe–Ca–Mg–Mn–K–Na–Gb–Gc–Fa–Cl–S–C–N–H–O. В данном списке Gb ( $1/2C_{20}H_9O_9N$ ) и Gc ( $1/2C_{20}H_9O_9N$ ) — две части твердой фазы гумуса, выделение которых обусловлено особенностями расчета состава гумуса как двухфазной системы, Fa — фульвокислоты водного раствора  $C_{29}H_{23}O_{19}$  или  $C_{21}H_{12}(COOH)_6(OH)_5(CO)_2$ , молекулярный вес 675 г/моль [Schnitzer, Hansen, 1970; Шоба, Чудненко, 2012]. На практике при минимизации потенциала Гиббса в открытых системах, содержащих обычные количества водного раствора (1 л) и твердых фаз (1 кг), задается достаточно большой объем воздуха, например 100 кг, что обеспечивает практически постоянное значение парциальных давлений и химических потенциалов газовых компонентов [Карпов и др., 1976]. Используемые в расчетах значения стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования зависимых компонентов водного раствора, газов и минеральных фаз взяты из работ и справочников [Reid et al., 1977; Helgeson et al., 1978; Дорогокупец, Карпов, 1984; Yokokawa, 1988; Robie, Hemingway, 1995; Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение методом трехкратного разминания и отмучивания общего выхода фракций показывает, что содержание ила в почвах изменяется от 8.1 до 27.3 %, в котором тонкие коллоиды составляют 30—60 %. Наиболее высокое содержание фракций ила и тонких коллоидов в солонце и черноземах, наименьшее — в подзолистых и бурых лесных почвах (табл. 1).

Результаты рентгеноструктурного анализа\* свидетельствуют о том, что в тонких коллоидах черноземов, подзолистых почв и солонцов, сформированных на четвертичных лессовидных суглинках, преобладают диоктаэдрический иллит и смешанослойные иллит-монтмориллонитовые структуры при незначительном содержании каолинита. Среди этих почв в дерново-глубокоподзолистой присутствуют хлоритоподобные структуры. В тонких коллоидах бурой лесной почвы, сформированной на элювии хлоритовых сланцев, преобладает диоктаэдрический иллит, но присутствуют также смешанослойный каолинит-сметтит и хлоритоподобные структуры. В тонких коллоидах буротаежной почвы, сформированной на элювии базальтов, преобладают смешанослойный каолинит-сметтит и собственно сметтит.

\* Авторы выражают благодарность проф. Т.А. Соколовой за исследования минерального состава тонких коллоидов почв.

Таблица 1. Выход фракций ила и тонких коллоидов из горизонтов почв, % от веса

Фракция, мкм	Почва, горизонт										
	Сн, В1	Сн, А1	Ч <sup>ю</sup> , А1	Ч <sup>о</sup> , А1	Ч <sup>г</sup> , А1	Ч <sup>в</sup> , А1	Ч <sup>л</sup> , А1	П <sup>г</sup> , А1	Д <sup>г</sup> , А1	Б <sup>л</sup> , А1	Б <sup>т</sup> , А1
<1.00	27.3	17.2	21.2	23.2	22.0	19.7	26.0	12.3	8.1	8.9	16.3
<0.08	12.0	7.0	13.5	8.6	11.5	10.2	10.6	4.1	2.4	3.0	6.2

Таблица 2. Валовой химический и фазовый состав тонких коллоидов почв (% на сухое вещество)

Компонент	Почва, горизонт										
	Сн, В1	Сн, А1	Ч <sup>ю</sup> , А1	Ч <sup>о</sup> , А1	Ч <sup>г</sup> , А1	Ч <sup>в</sup> , А1	Ч <sup>л</sup> , А1	Д <sup>г</sup> , А1	П <sup>г</sup> , А1	Б <sup>л</sup> , А1	Б <sup>т</sup> , А1
	Ряд щелочных почв		Ряд нейтральных почв						Ряд кислых почв		
SiO <sub>2</sub>	46.21	39.42	44.80	45.48	44.46	40.49	44.90	43.53	32.05	30.21	36.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.16	15.99	20.29	20.10	19.81	18.60	20.14	19.60	15.49	15.08	25.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.03	8.65	10.53	10.74	10.04	9.77	10.32	9.02	8.73	9.56	13.31
MnO	0.19	0.20	0.15	0.16	0.17	0.19	0.15	0.09	0.34	2.00	0.40
MgO	4.54	3.49	2.65	2.79	2.77	2.52	2.74	3.12	2.28	2.52	1.20
CaO	0.77	1.64	1.46	2.01	2.02	2.21	1.59	4.92	1.72	2.74	0.52
Na <sub>2</sub> O	0.63	0.84	0.20	0.14	0.16	0.15	0.16	0.32	0.15	0.15	0.05
K <sub>2</sub> O	2.17	2.50	2.90	2.82	2.67	2.44	3.06	2.67	1.97	1.57	0.55
Гумус	4.22	10.97	4.49	5.19	4.83	8.65	4.15	16.16	25.17	21.23	9.68
Каолинит	13.0	14.0	13.0	9.0	9.0	10.0	8.0	18.0	23.0	7.0	50.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> несил.	1.63	1.14	1.98	2.07	1.81	2.14	1.50	1.19	2.18	3.68	7.99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> несил.	0.95	0.80	0.72	1.06	0.64	0.66	0.65	1.17	2.15	1.78	1.31
MnO несил.	0.11	0.11	0.10	0.09	0.10	0.12	0.08	0.05	0.21	1.28	0.26
Минералы 2:1	80.1	73.0	79.7	82.6	83.6	78.4	85.6	63.4	47.3	65.0	30.8

Поскольку присутствующие в тонких коллоидах почв иллиты, смектиты и смешанослойные иллит-монтмориллониты характеризуются сходной структурой, в дальнейшем они рассматриваются в одной группе или фазе минералов со структурой 2:1.

Исследования валового химического и фазового состава тонких коллоидов почв показывают, что черноземные почвы по содержанию основных фаз и оксидов между собой различаются незначительно. Содержание гумуса в тонких коллоидах черноземов равно или несколько превышает его накопление, характерное для горизонта в целом. Содержание каолинита не превышает 8—13 %, тогда как преобладающие здесь минералы со структурой 2:1 составляют 78—86 % от общей массы (табл. 2). Тонкие коллоиды солонца отличаются более высоким содержанием валового натрия и магния, что в общем характерно для этих почв. В тонких коллоидах подзолистых, дерново-глеевых, бурых лесных и буротаежных почв содержится больше каолинита и гумуса, в связи с чем доля слоистых минералов со структурой 2:1 здесь меньше и составляет 31—63 %.

Для определения химических потенциалов независимых компонентов в базовой подсистеме раствор–газовая смесь–оксиды и гидроксиды элементов использовались данные по составу водных вытяжек почв при соотношении почвы к воде 1:2.5 [Шоба, Карпов, 2004]. Использование для этих целей других способов получения почвенного раствора, таких как отжатие прессом, показало сходные с водной вытяжкой результаты расчета химических потенциалов [Шоба, Сеньков, 2011]. Проведенные исследования показывают существенные различия химических потенциалов калия, натрия, кальция и магния в зависимости от типа почв. Наиболее высокие значения химических потенциалов элементов отмечены в слабощелочных горизонтах солонца, наиболее низкие — в кислых буротаежных почвах. Химические потенциалы железа, алюминия, кремния, кислорода и водорода имеют постоянное значение (табл. 3).

По результатам расчета стандартные значения энергии Гиббса минералов 2:1 в изученных почвах изменяются от –5091 до –5263 кДж/моль. Данные величины близки к значениям энергии Гиббса, полученным для смектитов калориметрическим методом, и равным –5293 кДж/моль [Gailhanou, 2012].

Кристаллохимические формулы элементарной ячейки слоистых силикатов 2:1 рассчитаны с учетом общего состава тонких коллоидов и той части оксидов, которая приходится на долю каолинита, гумуса, аморфных и окристаллизованных форм железа, алюминия и марганца [Шоба, Карпов, 2004]. Данные расчета состава минералов 2:1 представлены в табл. 4. В целом можно отметить, что кристаллохимия минералов 2:1 по содержанию типоморфных элементов отражает генетические особенности почв и геохимические условия их формирования. Так, в щелочных почвах (солонец) минералы 2:1 от-



Таблица 3.

Химические потенциалы независимых компонентов, Дж/моль

Независимый компонент	Почва, горизонт										
	Сн, В1	Сн, А1	Ч <sup>ю</sup> , А1	Ч <sup>о</sup> , А1	Ч <sup>г</sup> , А1	Ч <sup>в</sup> , А1	Чл, А1	Дг, А1	П <sup>р</sup> , А1	Бл, А1	Бт, А1
	Ряд щелочных почв		Ряд нейтральных почв						Ряд кислых почв		
Na	-348912	-352389	-361581	-361669	-362129	-363067	-358263	-357983	-368523	-366970	-372104
K	-379455	-379681	-382388	-382468	-383903	-384213	-378568	-382292	-386932	-384455	-391476
Ca	-719698	-723246	-727966	-723476	-726577	-727723	-720305	-723435	-737238	-731581	-749497
Mg	-620278	-623357	-631604	-628725	-631767	-633366	-624855	-627659	-642093	-635407	-652700
Al	-783178	-783178	-783178	-783178	-783178	-783178	-783178	-783178	-783178	-783178	-783178
Fe	-337281	-337281	-337281	-337281	-337281	-337281	-337281	-337281	-337281	-337281	-337281
Mn	-424090	-424090	-424090	-424090	-424090	-424090	-424090	-424090	-424090	-424090	-424090
Si	-852406	-852406	-852406	-852406	-852406	-852406	-852406	-852406	-852406	-852406	-852406
H	-117625	-117625	-117625	-117625	-117625	-117625	-117625	-117625	-117625	-117625	-117625
O	-1891	-1891	-1891	-1891	-1891	-1891	-1891	-1891	-1891	-1891	-1891

Таблица 4. Кристаллохимический состав глинистых минералов 2:1, рассчитанный по аналитическим данным

Почва, горизонт	Кристаллохимический состав минералов
Сн, В1	$(K_{0.252}Na_{0.076}Ca_{0.067}Mg_{0.167})(Mg_{0.435}Mn_{0.005}Al_{0.844}Fe_{0.711})[Si_{3.658}Al_{0.342}O_{10}](OH)_2$
Сн, А1	$(K_{0.349}Na_{0.151}Ca_{0.145}Mg_{0.046})(Mg_{0.494}Mn_{0.008}Al_{0.874}Fe_{0.622})[Si_{3.621}Al_{0.379}O_{10}](OH)_2$
Ч <sup>ю</sup> , А1	$(K_{0.337}Na_{0.033}Ca_{0.106}Mg_{0.073})(Mg_{0.286}Mn_{0.004}Al_{1.120}Fe_{0.591})[Si_{3.558}Al_{0.442}O_{10}](OH)_2$
Ч <sup>о</sup> , А1	$(K_{0.309}Na_{0.025}Ca_{0.137}Mg_{0.063})(Mg_{0.291}Mn_{0.005}Al_{1.139}Fe_{0.563})[Si_{3.564}Al_{0.436}O_{10}](OH)_2$
Ч <sup>г</sup> , А1	$(K_{0.298}Na_{0.024}Ca_{0.148}Mg_{0.063})(Mg_{0.293}Mn_{0.005}Al_{1.159}Fe_{0.541})[Si_{3.541}Al_{0.459}O_{10}](OH)_2$
Ч <sup>в</sup> , А1	$(K_{0.303}Na_{0.026}Ca_{0.142}Mg_{0.077})(Mg_{0.285}Mn_{0.006}Al_{1.143}Fe_{0.565})[Si_{3.523}Al_{0.477}O_{10}](OH)_2$
Чл, А1	$(K_{0.331}Na_{0.023}Ca_{0.111}Mg_{0.086})(Mg_{0.260}Mn_{0.005}Al_{1.165}Fe_{0.568})[Si_{3.520}Al_{0.480}O_{10}](OH)_2$
П <sup>р</sup> , А1	$(K_{0.426}Na_{0.036}Ca_{0.091}Mg_{0.068})(Mg_{0.496}Mn_{0.020}Al_{0.617}Fe_{0.864})[Si_{3.738}Al_{0.262}O_{10}](OH)_2$
Дг, А1	$(K_{0.337}Na_{0.054}Ca_{0.411})(Mg_{0.454}Mn_{0.004}Al_{0.858}Fe_{0.590})[Si_{3.521}Al_{0.479}O_{10}](OH)_2$
Бл, А1	$(K_{0.239}Na_{0.021}Ca_{0.230}Mg_{0.131})(Mg_{0.335}Mn_{0.077}Al_{1.016}Fe_{0.564})[Si_{3.434}Al_{0.566}O_{10}](OH)_2$
Бт, А1	$(K_{0.176}Na_{0.017}Ca_{0.040}Mg_{0.302})(Mg_{0.149}Mn_{0.031}Al_{0.790}Fe_{1.025})[Si_{3.308}Al_{0.692}O_{10}](OH)_2$

Таблица 5.

Стандартные изобарно-изотермические потенциалы образования и коэффициенты активности миналов

Минал	Индекс минала	$\Delta G_f^\circ$ , Дж/моль	Коэффициент активности, $\gamma_i$
$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	Ks	-5537189	$X_{Ks}^{8(XKs+XHs)}$ *
$NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	Nas	-5514261	$X_{Nas}^{5(XNas+XHs)}$
$Ca_{0.5}Al_3Si_3O_{10}(OH)_2$	Caf	-5512922	$X_{Caf}^{7(XCaf+XHs)}$
$Mg_{0.5}Fe_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$	Mgf	-4568677	$X_{Mgf}^{14(XMgf+XHs)}$
$Mn_{0.5}Al_3Si_3O_{10}(OH)_2$	Mns	-5363888	$X_{Mns}^{XMns+XHs}$
$(H_3O)Al_3Si_3O_{10}(OH)_2$	Hs	-5509491	$X_{Hs}^{8XHs}$
$Ca_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Cas	-5808626	$X_{Cas}^{34(XCas+XHs)}$
$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Mgs	-5492504	$X_{Mgs}^{67(XMgs+XHs)}$
$Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2$	Fes	-4338808	1
$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	Als	-5229414	1

\*  $X_{Ks}, \dots, X_{Mgs}$  — мольные доли миналов в твердом растворе.

личаются более высоким содержанием натрия и магния. С другой стороны, в слабокислых и кислых почвах (дерново-глубокоподзолистая, бурая лесная, буротаежная) минералы 2:1 характеризуются более высоким содержанием водорода и железа. Эти же минералы почв нейтрального ряда (черноземы, лугово-черноземные, дерново-глебовые) отличаются более высоким содержанием кальция.

Для определения коэффициентов активности миналов и расчета равновесий глинистых минералов в почвах использовались данные по химическим потенциалам независимых компонентов и кристаллохимии минералов. В решении данной задачи продуктивным оказался подход, использованный нами при расчете коэффициентов активности моноионных форм гумусовых кислот. Так, в результате экспе-

Таблица 6. Расчет фазово-поликомпонентного состава горизонта А1 обыкновенного чернозема по химическому составу тонких коллоидов

<i>Исходный состав и равновесные характеристики независимых компонентов системы</i>				
Независимый компонент	Общий химический состав, моль	Молярность, моль/л	Содержание, мг/кг H <sub>2</sub> O	Химический потенциал, Дж/моль
Al	3.9420000	4.543·10 <sup>-7</sup>	0.012	-783203
C	1.0497700	9.128·10 <sup>-5</sup>	1.096	-410714
Ca	0.3590000	3189·10 <sup>-4</sup>	12.78	-726050
Fa	0.0000100	1.066·10 <sup>-5</sup>	7.177	-72977
Gb	0.1280000	—	—	—
Gc	0.1280000	—	—	—
Cl	0.0001650	1.759·10 <sup>-4</sup>	6.238	-76442
Fe	1.3420000	1.114·10 <sup>-7</sup>	0.006	-337306
K	0.6000000	4.296·10 <sup>-5</sup>	1.680	-383882
Mg	0.6980000	4.498·10 <sup>-5</sup>	1.093	-632014
Mn	0.0230000	3.343·10 <sup>-8</sup>	0.002	-424107
N	5465.0000	1.019·10 <sup>-3</sup>	14.27	-305
Na	0.0460000	5.209·10 <sup>-5</sup>	1.198	-362820
S	0.0002550	2.719·10 <sup>-4</sup>	8.719	-604956
Si	7.580000	1.001·10 <sup>-4</sup>	2.811	-852461
H	111.02069	8.320·10 <sup>-5</sup>	0.084	-117625
O	1600.0000	2.103·10 <sup>-3</sup>	33.65	-1891

<i>Равновесный фазовый состав системы</i>				
Фаза	Состав	Число молей	Содержание, г	Содержание, %
Водный раствор		52.0570	937.869	0.912
Газовая смесь	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	3492.6	100882.4	98.158
Gb	1/2C <sub>20</sub> H <sub>9</sub> O <sub>9</sub> N	0.1280	29.815	0.029
Gc	1/2C <sub>20</sub> H <sub>9</sub> O <sub>9</sub> N	0.1280	27.953	0.027
Каолинит	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	0.3975	102.626	0.099
Кварц	SiO <sub>2</sub>	0.0097	0.584	0.001
Гидроокись Al	Al(OH) <sub>3</sub>	0.0001	0.009	0.000
Гидроокись Fe	Fe(OH) <sub>3</sub>	0.3216	34.370	0.033
Гидроокись Mn	Mn(OH) <sub>2</sub>	0.0138	1.225	0.001
Минералы 2:1		1.9189	757.770	0.737

<i>Водный раствор</i>				
Зависимый компонент	ΔG <sub>f</sub> <sup>0</sup> , Дж/моль	Содержание		Коэффициент активности
		моль/л	мг/л	
Al <sup>+3</sup>	-482737	4.677·10 <sup>-13</sup>	1.262·10 <sup>-8</sup>	0.685
Al(OH) <sup>+2</sup>	-691314	6.301·10 <sup>-11</sup>	2.772·10 <sup>-6</sup>	0.846
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-900401	1.135·10 <sup>-8</sup>	6.922·10 <sup>-4</sup>	0.959
Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	-1104095	2.521·10 <sup>-7</sup>	1.967·10 <sup>-2</sup>	1.001
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1298429	1.397·10 <sup>-7</sup>	1.328·10 <sup>-2</sup>	0.959
AlOHFa <sup>0</sup>	-934078	5.096·10 <sup>-8</sup>	3.654·10 <sup>-2</sup>	1.002
FeOH <sup>+2</sup>	-241923	1.541·10 <sup>-11</sup>	1.122·10 <sup>-6</sup>	0.846
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-452813	6.041·10 <sup>-9</sup>	5.429·10 <sup>-4</sup>	0.959
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	-654244	5125·10 <sup>-8</sup>	5.477·10 <sup>-3</sup>	0.999
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-844473	5.422·10 <sup>-9</sup>	6.717·10 <sup>-4</sup>	0.958
FeOHFa <sup>0</sup>	-488064	4.865·10 <sup>-8</sup>	3.629·10 <sup>-2</sup>	1.002
K <sup>+</sup>	-282462	4289·10 <sup>-5</sup>	1.677	0.959
Na <sup>+</sup>	-261881	5.209·10 <sup>-5</sup>	1.178	0.959
Ca <sup>+2</sup>	-552790	3.043·10 <sup>-4</sup>	12.195	0.845
CaFa <sup>0</sup>	-769563	6.895·10 <sup>-6</sup>	4.917	1.000
Mg <sup>+2</sup>	-453985	4.434·10 <sup>-5</sup>	1.078	0.846
MgFa <sup>0</sup>	-669440	5.908·10 <sup>-7</sup>	4.119·10 <sup>-1</sup>	1.000
Mn <sup>+2</sup>	-228028	3.054·10 <sup>-8</sup>	1.678·10 <sup>-3</sup>	0.846
MnFa <sup>0</sup>	-446851	1.583·10 <sup>-9</sup>	1.152·10 <sup>-3</sup>	1.000

## Водный раствор

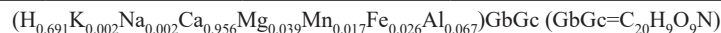
Зависимый компонент	$\Delta G_f^\circ$ , Дж/моль	Содержание		Коэффициент активности
		моль/л	мг/л	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-586940	8.086·10 <sup>-5</sup>	4.934	0.959
Cl <sup>-</sup>	-131290	1.759·10 <sup>-4</sup>	6.237	0.959
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-744459	2.644·10 <sup>-4</sup>	25.400	0.845
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-833411	9.987·10 <sup>-5</sup>	6.001	1.001
HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1013783	1.982·10 <sup>-7</sup>	1.528·10 <sup>-2</sup>	0.959
HF <sub>a</sub> <sup>-</sup>	-220108	6.383·10 <sup>-9</sup>	4.302·10 <sup>-3</sup>	0.959
F <sub>a</sub> <sup>-2</sup>	-193861	3.069·10 <sup>-6</sup>	2.066	0.845
O <sub>2</sub> <sup>0</sup>	165446	2.745·10 <sup>-4</sup>	8.785	0.999
N <sub>2</sub> <sup>0</sup>	18188	5.093·10 <sup>-4</sup>	14.269	0.999
OH <sup>-</sup>	-157297	1.797·10 <sup>-7</sup>	3.057·10 <sup>-3</sup>	0.959
H <sup>+</sup>	0	6.213·10 <sup>-8</sup>	6.263·10 <sup>-5</sup>	0.958
H <sub>2</sub> O	-237191	55.510	—	1.000

## Газовая смесь

Газы	$\Delta G_f^\circ$ , Дж/моль	Показатель		Коэффициент активности
		число молей	парциальное давление, бар	
O <sub>2</sub>	0	759.0460	0.21733	0.999
N <sub>2</sub>	0	2732.499	0.78237	0.999
CO <sub>2</sub>	-394384	1.049680	0.00030	0.999

## Черные гуминовые кислоты

Моноионная форма	$\Delta G_f^\circ$ , Дж/моль	Содержание		Коэффициент активности
		число молей	% от веса твердых фаз	
H <sub>1,5</sub> Gb	-176435	5.569·10 <sup>-7</sup>	0.00	1.000
K <sub>1,5</sub> Gb	-571116	8.353·10 <sup>-8</sup>	0.00	0.999
Na <sub>1,5</sub> Gb	-543920	4.927·10 <sup>-7</sup>	0.00	0.999
Ca <sub>0,75</sub> Gb	-574882	1.213·10 <sup>-1</sup>	2.97	0.952
Mg <sub>0,75</sub> Gb	-493712	1.774·10 <sup>-3</sup>	0.04	0.888
Mn <sub>0,75</sub> Gb	-330118	7.189·10 <sup>-5</sup>	0.00	0.996
Fe <sub>0,5</sub> Gb	-176607	1.349·10 <sup>-3</sup>	0.03	0,010
Al <sub>0,5</sub> Gb	-404216	3.449·10 <sup>-3</sup>	0.08	0.026
H <sub>1,5</sub> Gc	-176435	5.897·10 <sup>-2</sup>	1.27	1.000
K <sub>1,5</sub> Gc	-523000	1.419·10 <sup>-4</sup>	0.00	0.000
Na <sub>1,5</sub> Gc	-493712	2.065·10 <sup>-4</sup>	0.01	0.000
Ca <sub>0,75</sub> Gc	-537226	4.185·10 <sup>-2</sup>	1.02	0.074
Mg <sub>0,75</sub> Gc	-451872	4.923·10 <sup>-3</sup>	0.11	0.002
Mn <sub>0,75</sub> Gc	-297064	2.906·10 <sup>-3</sup>	0.07	0.004
Fe <sub>0,5</sub> Gc	-154808	5.344·10 <sup>-3</sup>	0.13	0.041
Al <sub>0,5</sub> Gc	-382418	1.366·10 <sup>-2</sup>	0.31	0.106



## Минералы 2:1

Минал	$\Delta G_f^\circ$ , Дж/моль	Содержание		Коэффициент активности
		число молей	% от веса твердых фаз	
KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-5537189	5.997·10 <sup>-1</sup>	25.03	0.029
NaAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-5514261	4.564·10 <sup>-2</sup>	1.83	0.181
Ca <sub>0,5</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-5512922	4.848·10 <sup>-2</sup>	1.93	0.091
Mg <sub>0,5</sub> Fe <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-4568677	5.968·10 <sup>-2</sup>	2.68	0.008
Mn <sub>0,5</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-5363888	1.398·10 <sup>-2</sup>	0.57	0.691
(H <sub>3</sub> O)Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-5509491	1.333·10 <sup>-1</sup>	5.28	0.232
Ca <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-5808626	7.069·10 <sup>-2</sup>	3.16	0.000
Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-5492504	2.210·10 <sup>-1</sup>	8.78	0.000
Fe <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-4338808	4.488·10 <sup>-1</sup>	19.66	1.000
Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-5229414	2.776·10 <sup>-1</sup>	10.48	1.000

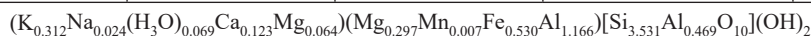




Таблица 7. Кристаллохимический состав и  $\Delta G_f^\circ$  слоистых минералов 2:1, рассчитанные методом ФХМ

Почва, горизонт	Кристаллохимический состав минералов	$\Delta G_f^\circ$ , Дж/моль
Сн, В1	$(K_{0.257}Na_{0.114}(H_3O)_{0.013}Ca_{0.013}Mg_{0.210})(Mg_{0.422}Mn_{0.006}Fe_{0.478}Al_{1.097})[Si_{3.595}Al_{0.405}O_{10}](OH)_2$	-5212000
Сн, А1	$(K_{0.287}Na_{0.146}(H_3O)_{0.029}Ca_{0.012}Mg_{0.155})(Mg_{0.310}Mn_{0.005}Fe_{0.484}Al_{1.203})[Si_{3.516}Al_{0.484}O_{10}](OH)_2$	-5215184
Ч <sup>ю</sup> , А1	$(K_{0.322}Na_{0.033}(H_3O)_{0.070}Ca_{0.083}Mg_{0.082})(Mg_{0.262}Mn_{0.007}Fe_{0.532}Al_{1.202})[Si_{3.511}Al_{0.489}O_{10}](OH)_2$	-5194528
Ч <sup>е</sup> , А1	$(K_{0.312}Na_{0.024}(H_3O)_{0.069}Ca_{0.123}Mg_{0.064})(Mg_{0.297}Mn_{0.007}Fe_{0.530}Al_{1.166})[Si_{3.531}Al_{0.469}O_{10}](OH)_2$	-5199666
Ч <sup>г</sup> , А1	$(K_{0.307}Na_{0.028}(H_3O)_{0.069}Ca_{0.133}Mg_{0.057})(Mg_{0.315}Mn_{0.007}Fe_{0.522}Al_{1.159})[Si_{3.535}Al_{0.465}O_{10}](OH)_2$	-5205319
Ч <sup>в</sup> , А1	$(K_{0.313}Na_{0.029}(H_3O)_{0.070}Ca_{0.115}Mg_{0.071})(Mg_{0.304}Mn_{0.007}Fe_{0.518}Al_{1.174})[Si_{3.525}Al_{0.475}O_{10}](OH)_2$	-5206348
Чл, А1	$(K_{0.327}Na_{0.026}(H_3O)_{0.069}Ca_{0.094}Mg_{0.074})(Mg_{0.267}Mn_{0.007}Fe_{0.532}Al_{1.197})[Si_{3.514}Al_{0.486}O_{10}](OH)_2$	-5195603
П <sup>м</sup> , А1	$(K_{0.267}Na_{0.027}(H_3O)_{0.144}Ca_{0.047}Mg_{0.131})(Mg_{0.227}Mn_{0.009}Fe_{0.589}Al_{1.179})[Si_{3.437}Al_{0.562}O_{10}](OH)_2$	-5181570
Дг, А1	$(K_{0.278}Na_{0.049}(H_3O)_{0.060}Ca_{0.322})(Mg_{0.377}Mn_{0.006}Fe_{0.464}Al_{1.084})[Si_{3.562}Al_{0.438}O_{10}](OH)_2$	-5262999
Бл, А1	$(K_{0.230}Na_{0.030}(H_3O)_{0.122}Ca_{0.162}Mg_{0.079})(Mg_{0.352}Mn_{0.008}Fe_{0.556}Al_{1.087})[Si_{3.493}Al_{0.507}O_{10}](OH)_2$	-5210620
Бг, А1	$(K_{0.118}Na_{0.015}(H_3O)_{0.230}Ca_{0.041}Mg_{0.132})(Mg_{0.169}Mn_{0.013}Fe_{0.740}Al_{1.084})[Si_{3.467}Al_{0.533}O_{10}](OH)$	-5090907

риментального изучения равновесий и анализа ионообменных свойств гумусовых кислот было показано, что логарифм коэффициента активности конкретной моноионной формы равен произведению суммы мольных долей моноионной формы и Н-формы гумусовых кислот на логарифм мольной доли моноионной формы с соответствующими коэффициентами [Шоба, Чудненко, 2012, 2014].

Приложение данного подхода для расчета коэффициентов активности глинистых миналов требует введения в состав миналов Н-формы. Водород в природных водных растворах относится к одному из наиболее активных ионов, поэтому его присутствие в глинистых минералах почв является скорее правилом, чем исключением. К примеру, в кислых почвах, обменная способность которых определяется глинистыми минералами, обменный водород может даже существенно преобладать над другими обменными катионами. Поэтому в ряде работ по изучению кристаллохимических особенностей глинистых минералов обменный водород учитывается [Николаева, 1977; Wolery, Jove-Colon, 2007].

Результаты определения стандартных изобарно-изотермических потенциалов и коэффициентов активности глинистых миналов обобщены в табл. 5. Для большинства миналов коэффициент активности находится в зависимости от мольной доли минала в степени, равной сумме мольных долей соответствующего минала и Н-формы, умноженной на определенный коэффициент. Для изученного ряда почв они показывают достаточно хорошую сходимость рассчитываемых и исходных аналитических данных. Однако следует отметить, что значения коэффициентов активности глинистых миналов действительны только для данного ряда миналов. Исключение какого-либо минала или введение в состав нового минала потребует пересмотра значений всех находящихся в степени коэффициентов.

В качестве примера рассмотрим особенности расчета фазово-поликомпонентного состава обыкновенного чернозема с учетом коэффициентов активности миналов слоистых силикатов. Исходными данными для расчета служит общий валовой химический состав тонких коллоидов и состав водной вытяжки почвы. К рассчитываемым характеристикам относится количество и состав основных фаз и химические потенциалы независимых компонентов системы (табл. 6). В состав равновесных фаз входят водный раствор, газовая смесь, гумусовые кислоты, слоистые минералы 2:1, каолинит, кварц, гидроксиды железа, алюминия и марганца. В водной фазе показаны содержание зависимых и независимых компонентов, а также коэффициенты активности ионов. Фаза черных гуминовых кислот объединяет две группы кислот, в которых рассчитаны содержание обменных катионов и коэффициенты активности моноионных форм. В фазе глинистых минералов 2:1 представлены содержание, коэффициенты активности каждого из миналов и общая кристаллохимическая формула минералов.

Для верификации модели проведены аналогичные расчеты состава тонких коллоидов во всех изученных почвах и получены данные по составу глинистых минералов 2:1 (табл. 7). В целом результаты показывают удовлетворительную сходимость аналитических и рассчитываемых значений. Более существенные различия по составу минералов в дерново-глубокоподзолистой почве могут быть обусловлены присутствием здесь в составе тонких коллоидов хлоритов. В буртаежной почве на состав глинистых минералов 2:1 может оказывать влияние высокое (до 50 %) содержание в тонких коллоидах каолинита, ошибка определения (или расчета) которого приводит к изменению их кристаллохимической формулы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Глинистые минералы — это соединения переменного состава, расчет кристаллохимических формул и равновесий которых в почвах и других природных образованиях невозможен без определения коэффициентов активности основных миналов. При расчете коэффициентов активности глинистых ми-

налов реализован подход, использованный в исследованиях ионного обмена гумусовых кислот почв. Как и в гумусовых кислотах, в глинистых минералах центральное место занимает Н-минал, учет которого имеет важное значение при определении термодинамических характеристик остальных миналов.

В результате становится возможным на основе общего химического состава тонких коллоидов рассчитывать равновесия систем и получить данные по составу фаз водного раствора, глинистых минералов, гумусовых кислот, оксидов и гидроксидов элементов, что сложно или невозможно сделать другими аналитическими или инструментальными средствами. Определение стандартных значений энергии Гиббса минералов 2:1 расчетным способом позволяет расширить объем получаемой информации и возможности последующего физико-химического анализа данных минералов.

Рассчитанные кристаллохимические формулы минералов 2:1 по содержанию типоморфных элементов отражают генетические особенности почв. В почвах щелочного ряда (солонцы) минералы относительно обогащены натрием и магнием. В почвах кислого ряда (дерново-глубокоподзолистые, бурые лесные, буротаежные) минералы 2:1 содержат больше железа и водорода. По сравнению с другими почвами в почвах нейтрального ряда (черноземы, лугово-черноземные, дерново-глеевые) минералы 2:1 более насыщены кальцием.

## ЛИТЕРАТУРА

**Авченко О.В., Чудненко К.В., Александров И.А.** Основы физико-химического моделирования минеральных систем. М., Наука, 2009, 229 с.

**Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г.** Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб., Изд-во СПб. ун-та, 2014, 133 с.

**Горбунов Н.И.** Методика подготовки почв к минералогическим анализам // Методы минералогического и микроморфологического изучения почв. М., Наука, 1971, с. 5—15.

**Горбунов Н.И.** Минералогия и физическая химия почв. М., Наука, 1978, 291 с.

**Градусов Б.П.** Минералы со смешанослойной структурой в почвах. М., Наука, 1976, 128 с.

**Градусов Б.П.** Глинистые минералы основных типов почв сельскохозяйственных областей СССР (состав, генезис, преобразования): Автореф. дис. ... д.с.-х.н. М., 1980, 40 с.

**Дир У.А., Хоуи Р.А., Зусман Дж.** Породообразующие минералы. Листовые силикаты. М., Мир, 1966, т. 3, 316 с.

**Добровольский Г.В., Шоба С.А.** Растровая электронная микроскопия почв. М., Изд-во Моск. ун-та, 1978, 144 с.

**Дорогокупец П.И., Карпов И.К.** Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск, Наука, 1984, 185 с.

**Дриц В.А., Коссовская А.Г.** Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М., Наука, 1990, 206 с.

**Звягин Б.Б.** Расчет структурных химических формул. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 126—137.

**Карпов И.К.** Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск, Наука, 1981, 245 с.

**Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А.** Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М., Недра, 1976, 256 с.

**Киншт А.В.** Минералогический состав двух типов почв с элювиально-иллювиальным профилем // Свойства почв таежной и лесостепной зон Сибири. Новосибирск, Наука, 1978, с. 126—136.

**Ковалев Р.В., Корсунов В.М., Шоба В.Н.** Процессы и продукты почвообразования в темнохвойных лесах. Новосибирск, Наука, 1981, 119 с.

**Котельников Д.Д., Конюхов А.И.** Глинистые минералы осадочных пород. М., Недра, 1986, 247 с.

**Курачев В.М.** Минеральная основа почвенного поглощающего комплекса. Новосибирск, Наука, 1991, 227 с.

**Милло Ж.** Геология глин. Л., Недра, 1968, 360 с.

**Минералы** / Ред. Ф.В. Чухров. М., Наука, 1992, т. IV, 662 с.

**Мюнстер А.** Химическая термодинамика. М., Мир, 1971, 296 с.

**Николаева И.В.** Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск, Наука, 1977, 320 с.

**Симонов Г.А.** Изменение минеральной массы в ряду дерново-подзолистых почв с нарастающей дифференциацией элювиальной толщи: Автореф. дис... к.б.н. Новосибирск, 1983, 20 с.

**Соколова Т.А.** Глинистые минералы в почвах гумидных областей СССР. Новосибирск, Наука, 1985, 250 с.

**Солотчина Э.П.** Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2009, 234 с.

**Хисина Н.Р., Урусов В.С.** Субсолидусные превращения твердых растворов породообразующих минералов. М., Наука, 1987, 206 с.

**Чудненко К.В.** Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2010, 287 с.

**Шаймухаметов М.Ш., Воронина К.А.** Методика фракционирования органо-глинистых комплексов с помощью лабораторных центрифуг // Почвоведение, 1972, № 8, с. 134—138.

**Шоба В.Н., Карпов И.К.** Физико-химическое моделирование в почвоведении. Новосибирск, Изд-во СО РАСХН, 2004, 179 с.

**Шоба В.Н., Сеньков А.А.** Равновесный состав и свойства растворов почв // Почвоведение, 2011, № 10, с. 1168—1177.

**Шоба В.Н., Чудненко К.В.** Физико-химическое моделирование ионного обмена гумусовых кислот с катионами разной валентности // Почвоведение, 2012, № 12, с. 1287—1296.

**Шоба В.Н., Чудненко К.В.** Ионнообменные свойства гумусовых кислот // Почвоведение, 2014, т. 47, № 8, с. 921—931.

**Fox L.E.** The solubility of colloidal ferrichydroxide and its relevance to iron concentrations in river water // Geochim. Cosmochim. Acta, 1988, v. 52, p. 771—777.

**Gailhanou H., Blanc P., Rogez J., Mikaelian G., Kawaji H., Olives J., Amouric M., Denoyel R., Bourrelly S., Montouillout V., Vieillard P., Fialips C.I., Michau N., Gaucher E.C.** Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: Enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation // Geochim. Cosmochim. Acta, 2012, v. 89, p. 279—301.

**Ganguly J.** Thermodynamic modelling of solid solutions // EMU Notes Miner., 2001, v. 3, № 3, p. 37—69.

**Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.** Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // Amer. J. Sci., 1978, v. 278A, p. 1—229.

**Litaor M.I.** Aluminum chemistry: Fractionation, speciation, and mineral equilibria of soil interstitial waters of an alpine watershed, Front Range, Colorado // Geochim. Cosmochim. Acta, 1987, v. 51, p. 1285—1295.

**May H.M., Nordstrom D.K.** Assessing the solubilities and reaction kinetics of aluminous minerals in soils // Trans. 13 Congr. Int. Soc. Soil Sci. Hamburg, 13—20 Aug., 1986, v. 5, p. 69—72.

**Reeseman A.L., Keller W.D.** Aqueous solubility studies of high-alumina and clay minerals // Amer. Miner., 1968, v. 53, p. 929—942.

**Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.** The properties of gases and liquids. New York, McGraw Hill, 1977, 592 p.

**Robie R.A., Hemingway B.S.** Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) pressure and at higher temperatures // U. S. Geol. Survey Bull. Washington, 1995, v. 2131. 461 p.

**Schnitzer M., Hansen E.H.** Organometallic interactions in soils: An evaluation of methods for the determination of stability constants of metall-fulvic acid complexes // Soil Sci., 1970, v. 109, N 6, p. 333—340.

**Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A.** Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, v. 61, № 5, p. 907—950.

**Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C.** Prediction of thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb // Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, v. 61, p. 1359—1412.

**Środoń J., Klopogge J.T.** Book reviews. Illite, by Alain Meunier and Bruce Velde. Springer // Clays Clay Miner., 2004, v. 52, p. 792—797.

**Środoń J., Eberl D.D., Drits V.A.** Evolution of fundamental particle-size during illitization of smectite and implications for reaction mechanism // Clays Clay Miner., 2000, v. 48, p. 446—458.

**Velde B.** Composition and mineralogy of clay minerals // Origin and mineralogy of clays / Ed. B. Velde. Berlin, Springer-Verlag, 1995, p. 8—41.

**Wolery T.J., Jove-Colon C.F.** Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral-water interactions in dilute systems. Report ANL-WIS-GS-000003 REV 01, 2007. Sandia National Laboratories. Las Vegas, Nevada.

**Woods T.L., Garrels R.M.** Thermodynamic values at low temperature for natural inorganic materials. New York, Oxford, 1987, 242 p.

**Yokokawa H.** Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. Nat. Chem. Lab. Ind., 1988, v. 83, p. 27—121.