

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ ВОДОУДЕРЖИВАЮЩЕЙ СИЛЫ ПОЧВ

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия*

Прямолinéйнáя зависимость между полным давлением ( $P$ ) воды и температурой разрушения ее ассоциатов (гидратов), полученная при помощи «правила Трутона» (Trouton), впервые позволила по данным термического анализа определить  $P$  связанной воды при  $P < -2827$  атм. По величине  $P$  гидраты образуют ряд:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (-3000 атм) >  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (-6000 атм) >  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (-6780 атм) >  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (-12000 атм) >  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (-24000 атм) >  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (-28800 атм). Эндотермические пики на термограммах почвенных минералов вызваны дегидратацией связанной воды,  $P$  которой достигает -54000 атм.  $P$  воды, связанной катионами, равно для  $\text{Na}$  – -27630 атм,  $\text{K}$  -34900 атм,  $\text{Ca}$  – -41800 атм,  $\text{Mg}$  – -44210 атм.

*Ключевые слова: термический анализ, водоудерживающая сила, почва.*

I. I. Sudnitsyn

*Московський державний університет ім. М. В. Ломоносова, Росія*

## ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ОЦІНКИ ВОДОУТРИМУЮЧОЇ СИЛИ ҐРУНТІВ

Прямолінійна залежність між повним тиском ( $P$ ) води та температурою руйнування її асоціатів (гідратів), отримана за допомогою «правила Трутона» (Trouton), вперше дозволила за даними термічного аналізу визначити  $P$  зв'язаної води при  $P < -2827$  атм. За величиною  $P$  гідрати утворюють ряд:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (-3000 атм) >  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (-6000 атм) >  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (-6780 атм) >  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (-12000 атм) >  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (-24000 атм) >  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (-28800 атм). Ендотермічні пики на термограмах ґрунтових мінералів викликані дегідратацією зв'язаної води,  $P$  якої досягає -54000 атм.  $P$  води, зв'язаної катионами, дорівнює для  $\text{Na}$  – -27630 атм,  $\text{K}$  -34900 атм,  $\text{Ca}$  – -41800 атм,  $\text{Mg}$  – -44210 атм.

*Ключові слова: термічний аналіз, водоутримуюча здатність, ґрунт.*

I. I. Sudnitsyn

*M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia*

## SOIL WATER-RETENTION AT THE LOW SOIL-MOISTURE CONTENT

The linear relationship between the total soil moisture pressure ( $P$ ) and the temperature («Trouton's rule») allows to calculate the  $P$  values corresponding to the endothermic peaks on the differential temperature curves. These peaks may be due to the desorption of water adsorbed by soil. The  $P$ -values of various soil hydrates form the range: -540 bar ( $\text{Ca}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) > -1020 bar ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) > -3000 bar ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) > -6000 bar ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) > -6780 bar ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) > -12000 bar ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) > -24000 bar ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) > -28800 bar ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). The endothermic peaks of soil minerals correspond to interval  $0 > P > -54000$  bar. The  $P$ -values of water adsorbed by the exchangeable cations form the range: -27630 bar ( $\text{Na}$ ) > -34900 bar ( $\text{K}$ ) > -41800 bar ( $\text{Ca}$ ) > -44210 bar ( $\text{Mg}$ ).

*Key words: thermal analysis, water-retention, soil.*

Одна из важнейших задач гидрофизики почв – определение энергии, с которой почва удерживает («связывает») воду. В силу своих свойств молекулы воды притягиваются не только друг к другу, но и к молекулам других веществ (обладающих гидрофильностью), образуя растворы, гидраты (в частности кристаллогидраты) или слои, адсорбированные на поверхности твердых тел. В результате этого взаимного притяжения скорость теплового хаотического движения молекул воды уменьшается, что выражается в снижении удельного термодинамического потенциала, или давления воды ( $P$ ). В гидрофизике почв на поверхности чистой воды при температуре 20 °С и

нормальном атмосферном давлении  $P$  принимается равным нулю. В результате взаимодействия воды с гидрофильными веществами  $P$  снижается, принимая отрицательные значения. Так, например, при 20 °С в насыщенном растворе  $K_2SO_4$   $P = -38,4 \text{ атм}$ ;  $(NH_4)_2SO_4$  –  $-293,7 \text{ атм}$ ;  $NaCl$  –  $-381,4 \text{ атм}$ ;  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  –  $-1476,9 \text{ атм}$ ;  $LiCl \cdot H_2O$  –  $-2826,7 \text{ атм}$  (Глобус, 1969, стр. 94).

В почвах происходят почти все существующие виды взаимодействия воды с гидрофильными веществами; при этом уменьшение влажности почв ( $W$ ) приводит к снижению  $P$ . Зависимость  $W$  от  $P$  часто называют «основной гидрофизической характеристикой почв» (ОГХ). При малой  $W$  ОГХ определяют гигроскопическим методом; в этом случае измеряют полное  $P$ , равное сумме  $P$  капиллярного, осмотического, механического и, возможно, некоторых других видов давления (Глобус, 1969; Роде, 1965; Судницын, 1964, 1966, 1979, 2009). Для этого образцы почв выдерживают до наступления динамического равновесия над насыщенными растворами различных солей. Обычно в качестве самого низкого уровня  $P$  принимают  $-2827 \text{ атм}$  (над насыщенным раствором  $LiCl$ ). Однако в почвах содержится вода, которая удерживается («связывается») ими с еще большей энергией. Часть ее может быть удалена из почв над 100%-ной серной кислотой ( $P = -12000 \text{ атм}$ ) или над прокаленным фосфорным ангидридом ( $P = -24600 \text{ атм}$ ) (Перельман, 1954, стр. 63). Однако работа с этими реагентами сопряжена со столь большими техническими трудностями и опасностью, что почвоведы их почти не используют. Кроме того, значения  $P$  различных фракций почвенной влаги находятся между этими уровнями, а интерполяция не дает достаточно точные результаты. Так как ОГХ – не линейная функция. Поэтому необходим поиск более доступного метода, который к тому же давал бы возможность определять ОГХ непрерывно во всем интервале значений  $P$ . Этим требованиям удовлетворяет термический метод (Грим, 1959; Иванова, 1974; Павлов, 2004; Соколова, 2005; Trouton, 1884; Hendricks, 1940; Velde, 1995), однако до сих пор попытки использовать его для решения этой задачи не предпринимались.

В данной статье излагается методика и результаты использования для этой цели термического анализа.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В термическом методе используется поглощение или выделение тепла, происходящее при нагревании почв в результате различных физических, химических и физико-химических процессов. При «освобождении» связанной воды тепло поглощается – такой процесс называется эндотермическим. Задача термического метода – определить, при какой температуре ( $T_s$ ) происходят эндотермические процессы. Этот метод применяется в двух вариантах: термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный (ДТА) (Грим, 1959; Иванова, 1974; Уэндланд, 1978; Павлов, 2004; Соколова, 2005; Hendricks, 1940; Dixon, 2002). ТГ заключается в параллельном определении температуры ( $T$ ) и массы образца почвы. ДТА основан на сравнении  $T$  нагреваемых образцов исследуемого вещества и термически инертного эталона. В эталоне при нагревании какие-либо фазовые превращения не происходят, и его  $T$  возрастает равномерно. В почвах же при определенных  $T_s$  (различных для разных содержащихся в них веществ) освобождаются фракции «связанной» воды. Поскольку эти процессы эндотермические, скорость увеличения  $T$  в почвах становится меньше, чем в эталоне, и между ними возникают разности  $T$ , которые регистрируются самописцами («эндотермические пики» на термограммах).

В химических справочниках (Перельман, 1954, стр. 55), приведены уровни  $T_s$ , при которых освобождается вода из различных кристаллогидратов и гидратов оксидов, содержащихся в почвах (табл. 1), а в монографии Т. А. Соколовой с соавторами «Глинистые минералы в почвах» (2005, стр. 87) приведены  $T_s$  эндотермических пиков для различных глинистых минералов, вызванные их дегидратацией (включающей дегидроксилизацию, то есть выделение воды, образовавшейся в результате освобождения из структуры минералов гидроксильных групп OH) (табл. 2).

Таблица 1

Температура ( $t^{\circ}\text{C}$ ) (Перельман, 1954, стр. 55-87) и давление влаги ( $P$ , атм), при которых обезвоживаются гидраты и кристаллогидраты, содержащиеся в почвах

Кристаллогидраты (количество удаленной воды)	$t^{\circ}\text{C}$	$-P$ , атм
$\text{Ca}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (- $\text{H}_2\text{O}$ )	109	540
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (- $2\text{H}_2\text{O}$ )	117	1020
$\text{Al}(\text{OH})_3 [\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (- $2\text{H}_2\text{O}$ )	150	3000
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (- $2\text{H}_2\text{O}$ )	200	6000
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (- $7\text{H}_2\text{O}$ )	200	6000
$\text{H}_3\text{PO}_4 [\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (- $0.5\text{H}_2\text{O}$ )	213	6780
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (- $6\text{H}_2\text{O}$ )	260	9600
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (- $\text{H}_2\text{O}$ )	300	12000
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (- $7\text{H}_2\text{O}$ )	300	12000
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (- $2\text{H}_2\text{O}$ )	500	24000
$\text{Ca}(\text{OH})_2 [\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (- $\text{H}_2\text{O}$ )	580	28800

Некоторые кристаллогидраты и гидраты, содержащиеся в почвах, обезвоживаются лишь при очень высоких  $T_s$  (табл. 1) (Перельман, 1954, стр. 55). Так,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – при  $300^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – при  $T_s > 500^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – при  $580^{\circ}\text{C}$ .

Это свойственно и глинистым минералам (табл. 2) (Соколова, 2005, стр. 87-91). Их дегидроксилизация происходит в широких диапазонах  $T_s$ : у каолинита – при  $550 \div 650^{\circ}\text{C}$ , галлуазита – при  $560 \div 590^{\circ}\text{C}$ , бейделлитов – при  $550$  и  $850^{\circ}\text{C}$ , собственно монтмориллонитов – при  $700$  и  $900^{\circ}\text{C}$ , иллитов – при  $350 \div 700^{\circ}\text{C}$ , хлоритов – при  $550 \div 700$  и  $780 \div 820^{\circ}\text{C}$ . Значительная ширина этих диапазонов  $T_s$  (то есть эндотермических пиков на термограммах) вызвана многообразием сил, удерживающих гидроксильные группы в различных глинистых минералах.

Таблица 2

Интервалы температуры ( $t^{\circ}\text{C}$ ) (Судницын, 1964, стр. 87) и давления почвенной влаги ( $P$ , атм), соответствующие эндотермическим пикам на термограммах почвенных минералов

Минералы	Интервалы	
	$t^{\circ}\text{C}$	$-P \cdot 10^{-3}$ , атм
Каолинит	140 ÷ 160	2.4 ÷ 3.6
	575 ÷ 625	28.5 ÷ 31.5
Галлуазит	140 ÷ 160	2.4 ÷ 3.6
	560 ÷ 590	27.6 ÷ 29.4
Монтмориллонит	120 ÷ 220	1.2 ÷ 7.2
	650 ÷ 750	33 ÷ 39
Хлорит	140 ÷ 160	2.4 ÷ 3.6
	550 ÷ 700	27 ÷ 36
	780 ÷ 840	40.8 ÷ 44.4
Гетит грубодисперсный	380 ÷ 420	16.8 ÷ 19.2
Гетит тонкодисперсный	100 ÷ 200	0 ÷ 6
	280 ÷ 350	10.8 ÷ 15
Лепидокрокит	100 ÷ 200	0 ÷ 6
	280 ÷ 350	10.8 ÷ 15
	450 ÷ 550	21 ÷ 27
Гиббсит	275 ÷ 350	10.5 ÷ 15
	450 ÷ 600	21 ÷ 30
Магнезит	580 ÷ 680	28.8 ÷ 34.8

А. А. Роде приводит результаты термического анализа, проведенного Хозе Мордекаем (Hose Mordecai), из которых следует, что почвенные коллоиды

(лишенные органического вещества и насыщенные водородом) продолжают терять воду при нагревании от 110 до 500 °C (Роде, 1965, стр. 154). При 110 °C они еще содержали от 22 до 34 % от всей гигроскопической влаги, испаряющейся при нагревании от 20 до 500 °C. Проведенная нами математическая обработка этих данных показала, что в интервале 50 °C <  $t$  < 340 °C для коллоидов почвы Айвен между  $T^{\circ}C$  и их влажностью ( $W$ , % от всей гигроскопической влаги) существует экспоненциальная зависимость (коэффициент корреляции равен -0.93 при уровне значимости < 0.05):

$$\lg T = 2.7 - 0.0193 \cdot W \quad (1)$$

По величине температур, характерных для эндотермических пиков на термограммах, можно приблизительно рассчитать и уровни полного давления ( $P$ ), с которыми почва удерживает различные порции освобождающейся и затем испаряющейся связанной воды. Такая возможность появилась благодаря существованию «правила ТROUTОНА» (F. Trouton) (Киреев, 1955; Velde, 1995): «мольная теплота испарения ( $L$ ) различных жидкостей при температурах кипения под атмосферным давлением прямо пропорциональна их температуре кипения ( $T_{кип}$ ) в градусах абсолютной шкалы ( $T^{\circ}K$ )»:

$$L = k \cdot T_{кип}, \quad (2)$$

где  $k$  [кал/(моль·град K)] – «коэффициент ТROUTОНА (Trouton)». Среднее значение  $k$  для 10 различных жидкостей в диапазоне 308 <  $T_{кип}$  < 630 °K равно  $20.8 \pm 0.8$  кал/(моль·град K) (Киреев, 1955, стр. 226).

$L$  обычно выражается в единицах «кал/моль»; она соответствует потенциалу жидкости ( $\mu$ ), выражаемому в Дж/кг. 1 кал/моль соответствует  $\mu$ , равному  $-(4.182/18) \cdot 1000 = -232$  Дж/кг. В свою очередь, 1 Дж/кг соответствует  $P$ , равному  $0,00987$  атм.  $L_{воды} = 9716$  кал/моль,  $\mu = 9716 \cdot (-232) = -2254100$  Дж/кг воды и  $P = -2254100 \cdot 0,00987 = -22248$  атм. Поэтому для воды  $k = 22248/373 = -59.6$  атм/град.

«Правило ТROUTОНА (Trouton)» отражает тот факт, что при повышении  $T$  энергия теплового хаотического движения молекул жидкости увеличивается и при  $T_{кип}$  становится равной энергии взаимного притяжения молекул жидкости ( $L$ ). В результате этого вероятность выхода молекул жидкости в газовую фазу резко повышается, и жидкость начинает кипеть.

Устойчивость значений коэффициента ТROUTОНА (Trouton) в столь широком диапазоне жидкостей и значений  $T_{кип}$  дает основание для предположения, что «правило ТROUTОНА (Trouton)» справедливо и для еще более широкого диапазона различных жидкостей,  $T_{кип}$  которых может быть 630 °K (возможно, вплоть до 1250 °K, то есть до 877 °C).

Очень заманчиво попытаться использовать «правило ТROUTОНА (Trouton)» не только для чистой воды, но и для воды, связанной в почвах с различными ее компонентами (гидратами). Это позволило бы по уравнению (2) рассчитывать  $L$  (и соответствующие ей значения  $P$ ) связанной почвенной воды по  $T$ , эндотермических пиков на термограммах. Для оценки применимости этого уравнения для гидратов, воспользуемся данными о  $P$  и  $T_{кип}$  насыщенного водного раствора LiCl (Глобус, 1969, стр. 94). Из этих данных следует, что  $P$  насыщенного водного раствора этой соли при увеличении  $T$  от 0 до 50 °C также увеличивается, причем сначала приращение  $P$  ( $\Delta P/\Delta T$ ) непрерывно уменьшается, но постепенно скорость этого уменьшения замедляется, и в диапазоне 30 ÷ 50 °C  $\Delta P/\Delta T$  становится постоянным (равным 1.24 атм/град).

Если это значение  $\Delta P/\Delta T$  остается постоянным, вплоть до температуры кипения этого раствора (168 °C), то при этой температуре  $P = -4720$  атм. Поскольку в гидрофизике почв  $P$  чистой воды условно принято считать равным нулю, то с учетом ее внутреннего давления, равного, как было показано выше, -22248 атм, полная величина  $P$  насыщенного водного раствора LiCl при  $T = 441^{\circ}K$  будет равна  $-4720 + -22248 = -267948$  атм. Тогда  $k = -267948/441 = -60.76$  атм/град; эта величина отличается от  $k$  чистой воды (равной -59.6 атм/град) всего на 1.16 атм/град, а относительная величина этого отличия - всего лишь 1.95% [(1.16/60.5)·100]. Поэтому,

с учетом погрешностей, неизбежных при экстраполяции, можно считать, что правило Трoutона (Trouton) справедливо не только для чистой воды, но и для ее гидратов.

Допуская, что  $T$ , при которой связанная вода выделяется в свободном виде (при этом поглощается тепло и на термограмме возникает эндотермический пик), аналогична  $T_{\text{кип}}$  свободных жидкостей, получаем возможность использовать правило Трoutона (Trouton) для расчета  $P$  связанной воды по  $T$  эндотермических пиков ( $T_3$ ).

Таким образом, при  $T_3 = 100\text{ }^\circ\text{C}$   $P = 0$ , а повышение  $T_3$  сверх  $100\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению  $P$  со скоростью  $-59.6\text{ атм}$  на каждый градус:

$$P [\text{атм}] = -59.6 \cdot (T_3, \text{ }^\circ\text{C} - 100) \approx -60 \cdot (T_3, \text{ }^\circ\text{C} - 100) \quad (3)$$

Это уравнение позволяет впервые определять величину полного давления воды, связанной минеральными веществами, содержащимися в почвах, по температуре эндотермических пиков, при которых происходит их дегидратация.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По величине  $P$ , рассчитанной по уравнению (3), гидраты и кристаллогидраты образуют ряд (табл. 1):  $\text{Ca}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $-540\text{ атм}$ ) >  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $-1020\text{ атм}$ ) >  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $-3000\text{ атм}$ ) >  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $-6000\text{ атм}$ ) >  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $-6780\text{ атм}$ ) >  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $-12000\text{ атм}$ ) >  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $-24000\text{ атм}$ ) >  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $-28800\text{ атм}$ ).

Для глинистых минералов эндотермические пики «размазаны» по широкому диапазону  $P$  (табл. 2). Низкотемпературные пики ( $0 \div -7200\text{ атм}$ ) вызваны освобождением адсорбированной и кристаллизационной воды, а высокотемпературные ( $-10500 \div -44400\text{ атм}$ ) – выделением воды, образовавшейся в результате освобождения из структуры минералов гидроксильных групп ОН (этот процесс называется дегидроксилизацией; он является частным случаем дегидратации). Размытость эндотермических пиков вызвана многообразием сил, вызывающих притяжение молекул воды к частицам глинистых минералов (Грим, 1959). В этом процессе участвуют и мощные силы химической природы, приводящие к образованию кристаллогидратов, и силы из группы сил ван-дер-Ваальса, и водородные связи, и гидратация обменно-поглощенных катионов (содержание которых, например, в монтмориллоните достигает  $100\text{ мг-экв./100 г минерала}$ ).

Для проверки достоверности полученных очень низких значений  $P$  были рассчитаны их величины для воды, гидратирующей обменно-поглощенные катионы. Энергия их гидратации достигает очень больших величин (Роде, 1965, стр. 155): для ионов  $K$  она равна  $314\text{ кДж/г-ион}$ ,  $\text{Na} - 398$ ,  $\text{Ca} - 1580$ ,  $\text{Mg} - 1910$ ,  $\text{Fe} - 4355$ ,  $\text{Al} - 4640\text{ кДж/г-ион}$ . По данным С. Б. Хендрикса и др. (Hendricks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T., 1884) 1-валентные катионы, находясь в центре гексагональной ячейки слоистой структуры воды, наиболее прочно притягивают («связывают») молекулы воды этой ячейки (молекулы 1-го порядка). 2-валентные катионы, обладая более мощным притягивающим действием, «связывают» молекулы не только 1-го порядка, но и расположенные рядом с ними молекулы соседних гексагональных ячеек этого слоя воды (молекулы 2-го порядка). А. А. Роде приводит опубликованные разными авторами данные о количестве молекул воды, связанно гидратированными ионами (Роде, 1965, стр. 35). Эти данные существенно различаются. После выбраковки данных, отличающихся от средних значений более, чем в 2 раза, были получены следующие значения: ион  $K$  связывает, в среднем, 5 молекул воды,  $\text{Na} - 8$ ,  $\text{Ca} - 21$ ,  $\text{Mg} - 24$  молекулы.

Поделив энергию гидратации 1 г-иона какого-либо катиона на количество молекул связанной им воды, узнаем удельную энергию 1 грамм-молекулы воды, а умножив эту величину на  $55.5 (= 1000/18)$ , получим удельную энергию 1 кг воды ( $\mu$ ,  $\text{дж/кг воды}$ ). Поскольку  $100\text{ дж/кг воды}$  эквивалентны  $1\text{ атм}$  полного давления воды ( $P$ ), то, поделив  $\mu$  на 100, определим  $P$  ( $\text{атм}$ ) воды, связанной этим катионом.

Оказалось, что средняя величина  $P$  воды, связанной катионом  $K$ , равна  $-34900\text{ атм}$ , для  $\text{Na} - -27630\text{ атм}$ ,  $\text{Ca} - -41800\text{ атм}$ ,  $\text{Mg} - -44210\text{ атм}$ . Эти значения находятся внутри интервалов  $P$ , свойственных минералам ( $-10500 \div -44400\text{ атм}$ ) и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $-28800\text{ атм}$ ), что подтверждает пригодность уравнения (3) для вычисления  $P$  по

величине эндотермических пиков на термограммах почв. Согласно зависимости (3), значения  $P$ , присущие гидратированным катионам, соответствуют следующим температурам, при которых происходят эндотермические реакции дегидратации катионов: для  $K$  – 680 °C,  $Na$  – 560 °C,  $Ca$  – 800 °C,  $Mg$  – 840 °C. Эти температуры находятся в пределах эндотермических пиков минералов (Соколова, 2005, стр. 89): 560 °C – галлуазита, гиббсита и хлорита, 680 °C – монтмориллонита, хлорита и магнезита, 800 °C – хлорита, 840 °C – хлорита и кальцита.

Совпадение данных, полученных принципиально разными методами, подтверждает приемлемость допущений, принятых при выводе уравнения (3). Следовательно, метод дифференциального термического анализа можно считать вполне пригодным для приблизительной оценки вододерживающей силы почв при влажности, меньшей, чем влажность, получаемая высушиванием почв при 105 °C.

Из уравнений (1) и (3) для почвенных коллоидов в интервале  $-14400 \text{ атм} < P < 0$  следует экспоненциальная зависимость:

$$\lg(|P| + 700) = 4.6 - 0.0193 \cdot W, \quad (4)$$

где  $|P|$  – абсолютная величина (модуль) полного давления почвенной влаги (атм), а  $W$  – влажность глинистого минерала (% от общего содержания гигроскопической влаги). Эта экспоненциальная зависимость между влажностью почв и полным давлением связанной воды (обнаруженная ранее для многих зональных почв России в диапазоне  $-2826 \text{ атм} < P < -10 \text{ атм}$  (Судницын, 1964, 1966, 1979)), еще раз подтверждает гипотезу о том, что гидратация катионов, находящихся в диффузном слое обменно-поглощенных ионов около электрически заряженной поверхности твердой фазы почв, является одним из наиболее эффективных механизмов связывания воды почвами. Ранее при помощи других методов к этому же выводу пришли И. Н. Антипов-Каратаев, Л. А. Зуев, Е. Н. Гапон, Ф. Д. Овчаренко, П. Фагелер, Ф. Альтен и Б. Курмис (F. Alten and B. Kurmies), М. С. Андерсон (M. S. Anderson), Л. Д. Бэвер (L. D. Bayer), Х. Мордекай (H. Mordecai), Р. Г. Разук, С. К. Тобиа и Т. А. Эльбассиуни (R. G. Razouk, S. K. Tobia, T. A. Elbassiouny) и Х. З. Янерт (H. Z. Janert) (Роде, 1965, стр. 155-160) и Р. Е. Грим (1959, стр. 210).

## ВЫВОДЫ

1. Линейная зависимость между температурой образцов почв и полным давлением ( $P$ ) связанной воды, освобождающейся при этой температуре, полученная при помощи «правила ТROUTОНА (Trouton)», дала возможность впервые по температуре эндотермических пиков на термограммах определять  $P$  различных фракций почвенной влаги при  $P < -2827 \text{ атм}$ .

2. Гидраты и кристаллогидраты, содержащиеся в почвах, теряют воду в диапазоне температур 100 °C ÷ 580 °C. По величине  $P$  связанной ими воды они образуют ряд:  $\text{Ca}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (-540 атм) >  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (-1020 атм) >  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (-3000 атм) >  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (-6000 атм) >  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (-6780 атм) >  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (-12000 атм) >  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (-24000) >  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (-28800 атм).

3. В почвенных минералах эндотермические пики на термограммах в интервале 100 °C ÷ 1000 °C, вызванные их дегидратацией (включающей дегидроксидацию), соответствуют интервалу  $P$  от 0 ÷ -54000 атм.

4. Значения  $P$ , рассчитанные по температурам эндотермических пиков для минералов, совпадают со значениями  $P$ , полученными другими (независимыми) методами для гидратированных катионов, обменно-поглощенных почвой: -34900 атм для  $K$ , -27630 атм для  $Na$ , 41800 атм для  $Ca$ , -44210 атм для  $Mg$ . Это совпадение подтверждает пригодность предложенного метода определения  $P$  почв по их термограммам.

5. Очень низкие величины  $P$  для гидратированных катионов, а также экспоненциальная зависимость между  $P$  и влажностью почв (в интервале гигроскопической влаги) свидетельствуют о том, что гидратация обменно-поглощенных катионов является эффективным механизмом связывания воды почвами.

\* \* \*

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-04-99202-Монг\_а.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Глобус А. М.** Экспериментальная гидрофизика почв / А. М. Глобус. – Л. : Гидрометеиздат, 1969. – 355 с.
- Грим Р. Е.** Минералогия глин / Р. Е. Грим. – М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1959. – 452 с.
- Иванова В. П.** Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова, Б. К. Касагов, Т. Н. Красавина и др. – Л. : Недра, 1974. – 399 с.
- Киреев П. С.** Курс физической химии / П. С. Киреев. – М. : Госхимиздат, 1955. – 832 с.
- Павлов К. Ф.** Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. – М. : РусМедиаКонсалт, 2004. – 576 с.
- Перельман В. И.** Краткий справочник химика / В. И. Перельман. – М. : ГНТИ химической лит-ры, 1954. – 559 с.
- Роде А. А.** Основы учения о почвенной влаге / А. А. Роде. – Л. : Гидрометеиздат, 1965. – 663 с.
- Соколова Т. А.** Глинистые минералы в почвах / Т. А. Соколова, Т. Я. Дронова, И. И. Толпешта. – Тула : Гриф и К, 2005. – 336 с.
- Судницын И. И.** Закономерности движения почвенной влаги / И. И. Судницын. – М. : Наука, 1964. – 86 с.
- Судницын И. И.** Новые методы оценки водно-физических свойств почв и влагообеспеченности леса / И. И. Судницын. – М. : Наука, 1966. – 82 с.
- Судницын И. И.** Движение почвенной влаги и водопотребление растений / И. И. Судницын. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 252 с.
- Судницын И. И.** Зависимость влажности почв от полного давления почвенной влаги / И. И. Судницын, А. П. Шваров, Е. А. Коренева // Грунтознавство. – 2009. – Т. 10, № 1-2 (14). – С. 38-43.
- Уэндланд У.** Термические методы анализа / У. Уэндланд. – М. : Мир, 1978. – 526 с.
- Dixon J. B., Schulze D. G.** (Ed.). Soil Mineralogy with Environmental Application. – Madison, Wisconsin, USA, 2002. – 866 p.
- Hendricks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T.** Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various ions // J. Am. Chem. Soc. – 1940. – V. 62. – P. 1437- 1464.
- Trouton F.** On Molecular Latent Heat. Philosophical Magazine (Taylor & Francis.). – 1884. – V. 18. – P. 54-57.
- Velde B.** (Ed.). Origin and Mineralogy of Clays. Springer-Verlag. Berlin–Heidelberg–New York, 1995. – 335 p.

*Надійшла до редколегії 05.07.11*