

УДК 556.332.4

**Н. П. Шерстюк, Л. А. Носова, В. Н. Белик***Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара***ОСОБЕННОСТИ ЗАСОЛЕНИЯ (СОДООБРАЗОВАНИЯ)  
ПОЧВОГРУНТОВ В СУПЕАКВАЛЬНЫХ ЛАНДШАФТАХ АРИДНЫХ  
ЗОН**

**Проведено аналіз термодинамічної рівноваги поверхневих вод. Складено ймовірнісний прогноз хімічного складу річок Саксагань та Інгулець у визначених пунктах спостережень в умовах стаціонарності гідрохімічних процесів.**

*Ключові слова:* поверхневі води, рівноважні системи, марківські ланцюги.

**Проведен анализ термодинамического равновесия поверхностных вод. Сложен вероятностный прогноз химического состава рек Саксагань и Ингулец в определенных пунктах наблюдений в условиях стационарности гидрохимических процессов.**

*Ключевые слова:* поверхностные воды, равновесные системы, марковские звенья.

**The analysis of thermodynamic equilibrium of surface waters. Complex probabilistic forecast of the chemical composition of the river Saksagan and Ingulec in certain observation points in the conditions of the invariance of the hydrochemical processes.**

*Key words:* surface water, the equilibrium of the system, markov chains.

**Постановка проблеми.** В аридних зонах зазастую має місце процес засолення ландшафту. Засоленням називається ландшафт, для якого характерно накоплення легкорастворимих солей, їх активне участь в біологічному круговороті і водній міграції. Засолення посилюється з засушливістю клімату.

Основні джерела солей – вивітривання і ґрунтоутворення, переводящіе Na, Cl, S і інші рухомі елементи з гірських порід в водний розчин, атмосферні опади і пилю. В засоленні деяких територій важливу роль грають соли осадових порід або морські соли.

При близькому до поверхні (до 3 м) залеганні ґрунтових вод випаровування відбувається з їх рівня. Ґрунтові води піднімаються по капілярам і випаровуються, залишаючи в ґрунті соли. Глибина, з якою можливо капілярне підняття вод до поверхні і засолення ґрунту, називається критичним рівнем залегання ґрунтових вод [1]. Ця величина залежить від клімату і складу ґрунту.

З менше солених вод випадають труднорастворимі соли ( $\text{CaCO}_3$ , гіпс), а з більше солених – легкорастворимі. Чим менше розчинима сіль, тим ширше ареал її осадження в процесі випаровування. В вертикальному профілі ґрунту спостерігається аналогічна закономірність – ближче до рівня ґрунтових вод осаджуються найменше розчинимі соли, вище – більше розчинимі (солева епігенетическа зональність).

Супераквальні (надводні) ландшафти – приурочені до понижених елементів рельєфу з близьким залеганням ґрунтових вод.

Испарительный барьер возникает на участках сильного испарения подземных и почвенно-грунтовых вод, из которых осаждаются растворенные соли. Так образуются солевые и гипсовые коры и солевые горизонты в солончаках и солончаковых почвах. Водорастворимые органо-минеральные комплексы могут выпадать при испарении в почве и закрепляться на различной глубине. С испарительным барьером может быть связано концентрирование Ca, Na, K, Mg, F, S, Sr, Cl, Rb, Zn, Li, Ni, V, Mo.

Рассматриваемое явление относится к геохимии природных вод. Содообразование в природных водах – одна из важных народнохозяйственных проблем, поскольку оказывает негативное влияние на продуктивность биомассы сельскохозяйственной продукции, приводит к неблагоприятному водно-воздушному режиму почвогрунтов зоны аэрации, их солонцеванию и засолению.

**Анализ основных исследований и публикаций.** В гидрохимии и почвоведении в настоящее время существует несколько гипотез содообразования в природных водах, которые во многих случаях спорны. Так, предположения Н. И. Базилевича [2] о значительной роли процессов выщелачивания, сорбции, биогенеза в формировании содовых вод Барабинской равнины не доказаны, так как имеют место и в смежных территориях, где содовых вод нет [3]. Аналогичные возражения и к гипотезе Никольской Ю.П. [4] – содообразование при воздействии гуминовых кислот. Не доказана существенная роль образования соды в природных водах под воздействием бактерий сульфатредукторов и нитрификаторов. В опытах А. Р Вернера, Н. В. Орловского [5] нет прямых связей между количествами образовавшегося сероводорода, восстановленного сульфата и образовавшегося биокарбоната натрия. В опытах Н. С. Пономаревой [6] отмечена вспышка щелочности в почвенных водах верхних горизонтов почв, т. е. там, где условия аэрации наиболее благоприятны, а активность сульфатредукторов минимальна. Есть и другие противоречия. Кроме того, эта гипотеза совершенно не объясняет широкого распространения содовых вод в природе и противоречит некоторым положениям физической химии.

Образование соды вследствие взаимодействия нейтральных солей натрия с карбонатами кальция или магния (реакция Гильгарда) [7] может происходить только при высоком парциальном давлении  $\text{CO}_2$  и в обычных условиях в поверхностных водах с точки зрения химической термодинамики неосуществимо (К. К. Гедройц, Е. В. Посохов, Э. А. Соколенко, Е. Н. Зеличенко). Узкое локальное значение имеет содообразование в результате обменных процессов (теория Гедройца). Проблематично широкое воздействие вод нефтяных месторождений на формирование содовых вод зоны аэрации Барабинской равнины (гипотеза Ковды – Егорова – Ропота [7]). Некоторые исследователи содообразование связывают с разной скоростью миграции солей, в результате чего наиболее подвижные хлориды и сульфаты выносятся с водами дальше соды. Таким образом, происходит пространственная дифференциация солей (Б. Б. Польшов, В. Р. Волобуев, В. В. Егоров [1]).

Однако ни одна из существующих гипотез не дает объяснения вспышки щелочности и образования соды при близком от поверхности земли залегании грунтовых вод хлоридного натриевого состава хорошо промытой химически слабоактивной верхней толщии пород зоны аэрации. Между тем, это явление имеет широкое распространение практически повсеместно в зоне лесостепей на Украине, в Северном Казахстане, Западной Сибири и в других регионах мира. Обращает на себя внимание, что во всех без исключения случаях содообразование начинается с

интенсивного процесса испарения. На основании этого было сделано предположение, что это явление имеет место в результате селективного (избирательного) выноса ионов, ассоциатов и молекул с испаряющейся влагой.

**Цель исследования.** Экспериментальное и теоретическое обоснование содообразования в малозасоленных почвогрунтах при повышении минерализации грунтовых вод.

**Изложение основного материала.** Теоретическое обоснование физической сущности выноса отдельных атомов и молекул с поверхности твердых и жидких тел сделано впервые Я. И. Френкелем [8]:

$$z = n' \cdot v \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $z$  – число атомов, испаряющихся с единицы поверхности в единицу времени;  $n'$  – поверхностная концентрация атомов;  $v$  – частота колебаний атомов, находящихся на поверхности;  $E$  – энергия активации испарения;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура. Первые количественные результаты ми грации солей с водяным паром приведены М.В. Левитским [9].

Настоящее исследование посвящено анализу явления содообразования в породах зоны аэрации, заключающееся в возникновении в них гидрокарбоната или карбоната натрия, вследствие селективного выноса ионов с испаряющейся влагой. Данный эффект теоретически обоснован и экспериментально доказан.

Были проведены экспериментальные исследования процесса содообразования на установке, которая имела следующую конструкцию. Металлопластиковую трубу диаметром 5 см и длиной 200 см заполнили лессовидными суглинками. Предварительно низ трубы плотно закрыли водонепроницаемым материалом. Затем погрузили ее в цилиндрическую емкость, заполненную раствором натрия хлористого концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> и закрепили вертикально на штативе. Этот эксперимент длился 1 год. По мере насыщения грунта в емкость доливали раствор натрия хлористого.

Опыт проводился при постоянной температуре – 20°C.

По окончании эксперимента трубу распилили на равные участки, извлекли суглинки, приготовили из них водные вытяжки и определили в них концентрацию макрокомпонентов.

В результате эксперимента получены закономерности распределения солей по профилю, которые сведены в таблицу 1.

Таблица 1

**Определение типа засоления и селективного солеобразования в вертикальном профиле породы по результатам эксперимента**

Глубина отбора (снизу – вверх), м	Влажность, д.е.	Тип засоления	Селективное солеобразование
0,1	0,32	Хлоридный	Кальцит (CaCO <sub>3</sub> )
0,2	0,32		
0,3	0,32		
0,4	0,32		
0,5	0,31		
0,6	0,31		
0,7	0,30		
0,8	0,29		
0,9	0,29		
1,0	0,28		Сепиолит
1,1	0,28		

1,2	0,25	Содово-хлоридный	Сода
1,3	0,23		
1,4	0,21		
1,5	0,18		
1,6	0,17		
1,7	0,16		
1,8	0,15		

Тип засоления определен по материалам изложенным в [9], для анализа селективного солеобразования использован принцип Харди – Эгстера [10]. Исходя из названного принципа, количество ионов кальция и магния при приближении к поверхности постоянно остается низким после выпадения карбонатов ( $0,3 - 0,1$  ммоль/дм<sup>3</sup>) на глубине 1,0 м при постоянном увеличении содержания гидрокарбонатного иона до 1,4 ммоль/дм<sup>3</sup> на поверхности. Когда же содержание ионов кальция и магния достигает минимального содержания и не приводит к образования солей, то из раствора выпадает сепиолит ( $MgSi_3O_6(OH)_2$ ) и вода становится карбонатным щелочным рассолом. В точках солеобразования соответственно уменьшается сумма солей: при образовании кальцита – 0,202 г/100г и при образовании сепиолита – 0,288 г/100г. На рисунке 1 отображено распределение концентрации солеобразующих ионов (моль/дм<sup>3</sup>) в зависимости от глубины (м).

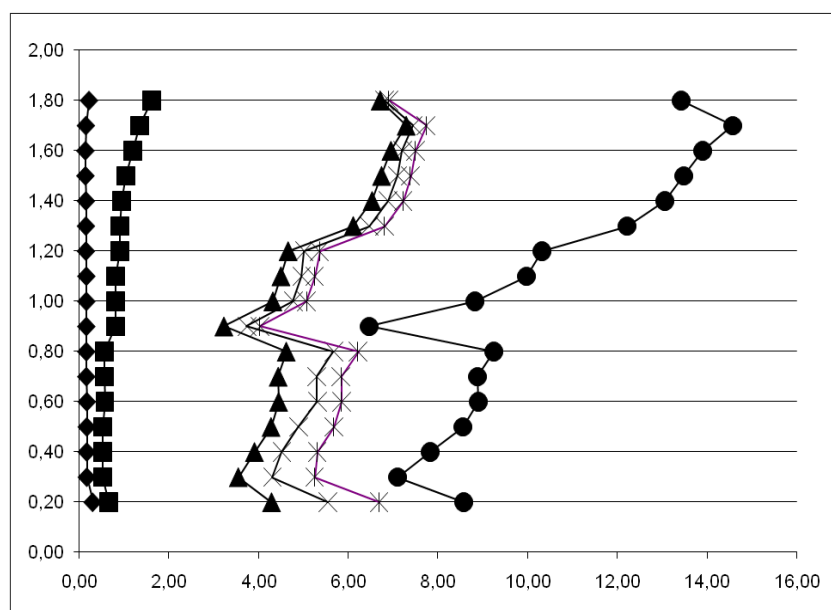


Рис. 1 Зависимость распределения концентрации ионов от глубины.

Далее, ближе к поверхности, из натриевого рассола, содержащего ионы гидрокарбоната, сульфата и хлора, происходит солеобразования соответственно с растворимостью [11]. Соответственно, при температуре 20°C натриевые соли имеет такую растворимость:  $NaHCO_3 - 96$  г/дм<sup>3</sup>;  $Na_2SO_4 - 192$  г/дм<sup>3</sup>;  $NaCl - 359$  г/дм<sup>3</sup>. Поэтому из рассола с глубины от поверхности 0,8 м в первую очередь выпадает сода ( $NaHCO_3$ ) и породы имеют содово-хлоридный тип засоления. На поверхности, кроме соды, из рассола выпадает  $Na_2SO_4$ , что подтверждается увеличением содержания сульфат-иона с 0,15 ммоль/дм<sup>3</sup> на глубине 0,3 м до 0,22 ммоль/дм<sup>3</sup> на глубине 0,2 м. Необходимо отметить, что при увеличении температуры до 30°C и выше растворимость сульфата натрия существенно увеличивается и превышает растворимость хлорида натрия при той же температуре. В природных условиях это может привести к значительному увеличению количества хлорида натрия в поверхностном слое.

Изменение типа засоления и селективного солеобразования связаны с изменением влажности породы обратной корреляционной зависимостью:

для пары: влажность – ион натрия, он составил -0,963;

для пары: влажность – гидрокарбонатный ион – -0,958;

для пары: влажность – хлор-ион – -0,875.

**Выводы.** Содообразование в природных водах с химически неактивной вмещающей средой является результатом действия двух противоположно направленных процессов протекающих в системе водный раствор – атмосферный воздух: 1) селективный вынос ионов растворенного в воде вещества с испаряющейся влагой, 2) выпадение в осадок карбонатов, не связанных с кальцием и магнием, в процессе метаморфизации при испарении, например  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ .

Сущность первого процесса заключается в преимущественном выносе с испаряющейся влагой ионов, входящих в раствор в состав молекул и комплексных ионов (ассоциаций), гидратированных ассоциаций, гидратированных простых ионов. Преимущество в выносе принадлежит частицам растворенного вещества, имеющим наименьшие энергии связи с окружающими частицами, – это, в первую очередь, гидратированные ионы, затем гидратированные ассоциации, простые ионы и молекулы. Негидратированные ионы, обладающие максимальной энергией связи, практически не выносятся с испаряющейся влагой.

Для любого естественного или искусственного раствора концентрации ионов, остающихся в нем и выносимых в атмосферу с испаряющейся влагой, с учетом селективности этого процесса, является функцией следующих величин: времени испарения, температуры, давления, концентраций, валентности частиц, номенклатуры и числа ионов, способности молекул и комплексных ионов к диссоциации, ионных радиусов.

#### Бібліографічні посилання

1. Польшов Б.Б. Избранные труды / Б.Б. Польшов. – М.: АН СССР, 1956. – 549 с.
2. Базилевич Н.И. Опыт классификации почв по засолению / Н.И. Базилевич, Е.И. Панкова // Почвоведение. – 1968. – № 11. – С. 3 – 15.
3. Перельман А.И. Геохимия ландшафтов / А.И. Перельман, Н.С. Касимов. – М., 1999. – 612 с.
4. Никольская Ю.П. Процессы солеобразования в озерах и водах Кулундинской степи / Ю.П. Никольская. – Новосибирск, изд-во СО АН СССР, 1961. – 176 с.
5. Вернер А.Р. О роли сульфатредуцирующих бактерий в соле-вом режиме почв / А.Р. Вернер, Н.В Орловский // Почвоведение. – № 9. – 1948. – С. 28 – 35.
6. Пономарева В.В. Гумус и почвообразование / В.В. Понома-рева В.В., Плотникова Т.А. – Л., 1980. – 221 с.
7. Почвоведение. Типы почв, их география и использование. Ч.2. / под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова.– М., 1987. – 368 с.
8. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов В 3-х томах / Я.И. Френкель. – Т.1. – М., 1956. – 387 с.
9. Горев Л.Н. Основы мелиоративной гидрохимии / Л.Н. Горев, В.И. Пелешенко. – К., 1991. – 535 с.
10. Шерстюк Н.П. Особливості гідрохімічних процесів у техногенних та природних водних об'єктах Кривбасу : монографія / Н.П. Шерстюк, В.К. Хільчевський. – Дніпропетровськ., 2012.– 263 с.
11. Горев Л.Н. Мелиоративная гидрохимия / Л.Н. Горев, В.И. Пелешенко. – К., 1984. – 256 с.

*Поступила в редколлегию 26.03.2013*