

Számítógépes modell az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásainak tanulmányozására telítési talajkivonatokban

CSILLAG JULIANNA és DARAB KATALIN

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

A talaj folyadékfázisában a sók — alkotórészeik kölcsönhatásának eredményeként — különböző formákban vannak jelen. Ezek a formák:

1. *Ionpárok*: az ellentétes töltésű ionok közötti elektrosztatikai vonzás eredményeképpen jönnek létre. Az elektrosztatikai kölcsönhatás és az ionpárképzés mértékét az ionpárt alkotó ionok töltése, mérete és koncentrációja, azaz egymástól való távolsága határozza meg azonos oldószer esetén [1, 5, 13, 15, 24, 36].

2. *Komplexek*: jellemzőjük a komplexképző komponensek közti kovalens, koordinációs kötés, ezért ezek általában stabil vegyületek [5, 15, 34, 36].

3. „*Szabad*” ionok, melyek a fenti részecskeformák egyikében sem kötöttek (valójában azonban hidratáltak, vízmolekulák kapcsolódnak hozzájuk).

A szokásos kémiai analitikai elemzések során az ionpárok — illetve esetleg egyes kis stabilitású komplexek — elbomlanak. Egy adott ion mért összes koncentrációja ezért nagyobb, mint tényleges koncentrációja [1, 8].

A talajoldatban leggyakrabban előforduló Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , valamint Al^{3+} és Fe^{3+} -kationok elsősorban ionpárokat képeznek. A nehézfémek, átmeneti fémek többnyire komplexképzők. Az anionok közül a CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , OH^- az alkáliföldfém- és alkálifém-kationokkal ionpárokat alkotnak, míg a Cl^- és OH^- -anion, valamint a talajoldatban oldott szerves anyagok a nehézfémekkel, átmeneti fémekkel stabil komplexeket képeznek [1, 4, 5, 6, 8, 16, 22, 24, 32, 34].

A különböző részecskeformák együttes megnevezésére az angol szakirodalom a „species” (magyarul: részecskefajta) szót használja. A „species” tehát a mérendő komponens azon formáit jelöli, amelyekben az az adott közegben jelen lehet. Erről kapta nevét egy viszonylag új tudományág, a kémiai „speciation”, amely az oldott komponensek egymásra gyakorolt kölcsönhatásaival, a különböző részecskeformáknak az oldatban való eloszlásával, az oldat „szerkezetével” foglalkozik [8, 20, 23, 34, 36].

Az elektrolitoldat tulajdonságainak az ideális, végtelen híg oldat tulajdonságaitól való eltérését (az ionpárképződést előidéző kis hatótávolságú elektrosztatikai vonzáson túlmenően) az okozza, hogy minden iont ellentétes töltésű „ionatmoszféra” vesz körül. Ezek az elektrosztatikai kölcsönhatások az oldatban az ionoknak a Debye—Hückel-elmélet által leírt statisztikus eloszlását idézik elő [15]. A reális

oldatnak az ideálistól való eltérését számszerűen az ionaktivitási koefficiensekkel jellemezzük, melyek az oldat ionerősségéből számíthatók [13, 15].

Az aktivitási koefficienszt levezető elmélet elsősorban a nagy hatótávolságú, ún. nem „specifikus”, ionerősségtől függő elektrosztatikai kölcsönhatásokat veszi figyelembe, míg az ionasszociációt az ionok kis hatótávolságú, ún. „specifikus” elektrosztatikai vonzása idézi elő [5, 7, 15, 18, 29, 36].

A talajoldat fizikai-kémiai szempontból nagymértékben változó kémiai összetételű és ionerősségű reális elektrolitoldatnak tekinthető [9]. Különösen a nagy sókoncentrációjú talajoldatokban (pl. szikes talajok esetén, kis nedvességtartalmú talaj oldatában, viszonylag koncentrált tápoldatok vagy nagy műtrágyaadagok alkalmazásakor) a „szabad” (ionpárt aktuálisan nem képező ionok aktivitása, és nem a mért összes ionkoncentrációértékek a meghatározóak. A talajkémiai folyamatok, egyensúlyok (oldódás, kicsapódás, ioncsere, a növényi gyökér és a talajoldat közti kölcsönhatások stb.) jellemzése ezért az utóbbi időben nem a mért ionkoncentrációkkal, hanem a „szabad” ionok aktivitásával történik [1, 2, 3, 4, 6, 10, 12, 19, 20, 30, 34, 35, 39]. A „szabad” ionok aktivitását egyes esetekben ionszelektív elektródokkal mérhetjük, de többnyire csak számítással határozhatjuk meg közelítő értéküket [1, 12, 17, 25, 27, 29, 37].

A talajoldat fizikai-kémiai tulajdonságait erősen befolyásolják az ionok közötti elektrosztatikai kölcsönhatások. Az ionpárképződés következtében csökken a töltéssel rendelkező részecskék mennyisége, s ezért az oldat ionerőssége, elektromos vezetőképessége kisebb, mint a mért koncentrációk alapján várható lenne [7, 15, 21, 26, 38]. Az egy- és többvegyértékű ionok eltérő ionpárképzési hajlama és aktivitási koefficiense miatt a talajoldatban az ionarányok az egyvegyértékűek javára tolódnak el [9]. Az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásai befolyásolják a talajban jelenlevő, vagy talajjavító anyagként, ill. műtrágyával a talajba került gyengén vagy közepesen oldódó sók (CaCO_3 , CaSO_4 , CaHPO_4 stb.) kicsapódását, oldódását is [3, 4, 5, 7, 11, 20, 22, 25, 26, 28, 34, 37]. A talaj szilárd- és folyadékfázisa közti kationcsere-egyensúlyok pontosabb megközelítése szintén lehetővé válik e kölcsönhatások figyelembevételével [2, 7, 10, 30, 31, 35].

Anyag és módszerek

Különböző szikes talajszelvények (kérges réti szolonyec: KNP-13, Hortobágy-V/3; kérges, ill. közepes szolonyos szolonyec: Mezőtúr-7, ill. Mezőtúr-109; karbonátos szoloncásák: KNP-65, ill. Apaj-1; karbonátos szoloncásák-szolonyec: Apaj-2) genetikai szintjeinek szokásos módon készített telítési talajkivonataiban [14] az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásait figyelembe vevő fokozatos közelítési eljárással számítottuk az oldatban lévő különböző részecskeformák mennyiségi megoszlását (azaz az oldat tényleges elektrolit-összetételét). A telítési kivonatok standard módszerekkel [9, 14] mért ionkoncentrációinak minimum és maximum értékeit az 1. táblázat mutatja. A talajkivonatokat sóösszetételük szerint két csoportra osztottuk: „A”: Na_2CO_3 és NaHCO_3 az uralkodó só (Ap-1, Ap-2, KNP-65); „B”: Na_2SO_4 dominál (Mt-7, Mt-109, KNP-13, H-V/3).

Az Mt-7, ill. -109 és az Ap-1, ill. -2 talajok telítési kivonatainak részletes kémiai elemzési adatait korábban publikáltuk [9].

A tényleges elektrolit-összetételt számító program leírása

1. A számítás elve

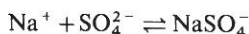
Az oldatokban előforduló részecskeformák mennyiségi megoszlása közvetlen módszerrel nem határozható meg, mivel a kémiai elemzés során az ionpárok elbomlanak; a szokásos kémiai eljárásokkal (pl. titrimetriás, gravimetriás, atomabszorpciós, lángfotometriás mérés) az egyes ionok összes mennyiségét („totál” koncentrációját) mérjük. Az ionasszociáció és ionaktivitás elméletén alapuló fokozatos matematikai közelítési eljárással (szukcesszív approximációval) azonban lehetőség van az elektrolitoldat tényleges összetételének közelítő meghatározására [1, 8, 9, 10, 17, 24, 26, 27]. A mért ionkoncentrációkból kiindulva, az oldatban képződött ionpárok termodinamikai disszociációállandóinak és az ionok aktivitási koefficienseinek ismeretében számítható az oldatban levő ionpárok és a „szabad”, ionpárt aktuálisan nem alkotó hidratált ionok koncentrációja, aktivitása.

A vizsgált telítési kivonatok legfontosabb ionjai a Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} és Cl^- . Ezek mért [9] koncentrációi, valamint az oldat mért pH-értéke a számítás kiinduló adatai. Tömegmérleg-egyenletek segítségével nem-lineáris egyenletrendszert állítottunk fel, majd iterációs módszerrel számítottuk a CaCO_3^0 -, CaHCO_3^+ -, CaSO_4^0 -, CaOH^+ -, MgCO_3^0 -, MgHCO_3^+ -, MgSO_4^0 -, MgOH^+ -, NaCO_3^- -, NaHCO_3^0 -, NaSO_4^- -ionpárok koncentrációit és a fent említett ionok „szabad” ion koncentrációit, aktivitásait.

A számítást korábban az ADAMS [1] által megadott módszer alapján végeztük [9, 10]. Minthogy ez a módszer bizonyos kiinduló adatok esetén túlságosan lassan konvergált, illetve egyes esetekben divergencia lépett fel [11], egy számítástechnikailag kedvezőbb eljárást kerestünk. A továbbiakban MINKIN [24] módszere alapján fejlesztettük tovább programunkat. (A programot PL/1 programnyelven írtuk, PINTÉR ISTVÁN számítástechnikai munkatárs közreműködésével, melyért ezúton is köszönetünket fejezzük ki.) A két program közti eltérés abban áll, hogy az újabb modellben az ionpárok konstans termodinamikai disszociációállandói helyett az oldat ionerősségétől függő, változó „K”-értékeket használtunk a „szabad” ionok koncentrációjának számítására az egyenletrendszerben.

2. Az egyenletrendszer levezetése

Az ionpárképződés az alábbi egyenletekkel jellemezhető (pl. Na_2SO_4 -oldat esetén):



$$K_d = \frac{(\text{Na}^+)(\text{SO}_4^{2-})}{(\text{NaSO}_4^-)} = \frac{[\text{Na}^+]^{\gamma_{\text{Na}^+}} [\text{SO}_4^{2-}]^{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}}{[\text{NaSO}_4^-]}$$

ill. általánosan kifejezve:

$$a = \gamma c \tag{1}$$

$$K_d = \frac{a_1 a_2}{a_{1,2}} = \frac{c_1 c_2}{c_{1,2}} \gamma_1 \gamma_2 = „K” \gamma_1 \gamma_2 \tag{2}$$

$$„K” = \frac{c_1 c_2}{c_{1,2}} = \frac{K_d}{\gamma_1 \gamma_2} \tag{3}$$

1.

A telítési talajkivonatok mért ionkoncentrációinak

(1) Szelvény jele	pH	$[Ca^{2+}]_i$	$[Mg^{2+}]_i$	$[Na^+]_i$
„A”				
Ap-1	9,35–10,15	0,11–0,62	0,07–0,45	33,50–95,30
Ap-2	9,40–10,40	0,33–1,05	0,26–0,84	17,70–91,30
KNP-65	9,00–9,80	0,12–0,39	0,53–0,67	24,78–70,44
„B”				
Mt-7	6,44–8,22	0,90–11,27	0,65–9,17	35,91–186,64
Mt-109	6,75–7,83	0,63–1,11	1,11–3,85	9,66–35,12
KNP-13	8,40–9,50	0,35–1,80	0,55–1,37	13,91–51,30
H-V/3	7,50–8,45	0,31–2,07	0,63–3,32	40,00–86,96

„A” és „B”: ld. a szövegben

*: nem mértük

ahol:

 K_d : az ionpárképződés termodinamikai disszociációállandója;„ K ”: az ionpárképződés látszólagos, az ionerősségtől függő disszociációállandója; γ : a kation, illetve anion aktivitási koefficiense, melyet a DEBYE--HÜCKEL-egyenlet második közelítésével számítottunk [9]; $[] = c$: ionkoncentráció, mol/l. $() = a$: ionaktivitás, mol/l.

Az indexként használt 1: a kation; 2: az anion; 1, 2: az ionpár jelzésére szolgál.

Az ionpárok aktivitási koefficiensét 1-nek véve, a (2) egyenletben $a_{1,2} = c_{1,2}$.

A (2) egyenletből látható, hogy az ionpárok termodinamikai disszociációállandója két részre bontható:

— „ K ”-értékre, mely az ionerősség függvénye (2. táblázat),

— valamint a kation és anion aktivitási koefficienseinek szorzatára.

2. táblázat

„ K ”-értékek az oldat ionerősségének függvényében

„ K ”	(1) Ionerősség, mol/l			K_d
	0,025	0,131	0,345	
„ K ” _{NaHCO₃}	2,366	3,029	3,551	1,780
„ K ” _{NaSO₄}	0,394	0,752	1,152	0,191
„ K ” _{CaSO₄}	0,015	0,039	0,070	0,005

 K_d és „ K ”: ld. a (2) és (3) egyenletet

táblázat

(mol/l · 10³) minimum és maximum értékei

[K ⁺] _i	[CO ₃ ²⁻] _i	[HCO ₃ ⁻] _i	[SO ₄ ²⁻] _i	[Cl ⁻] _i
*	2,65 – 8,90	11,30 – 38,80	2,30 – 17,05	5,55 – 17,80
*	1,10 – 12,50	8,60 – 56,70	1,35 – 11,50	4,50 – 12,60
0,11 – 0,70	1,00 – 9,93	6,66 – 17,47	0,26 – 1,54	17,44 – 37,60
*	0	1,53 – 8,44	17,13 – 104,34	0 – 3,88
*	0	3,35 – 6,60	2,22 – 11,75	0 – 17,23
0,19 – 0,56	0,25 – 3,09	3,44 – 20,61	0,60 – 12,68	2,28 – 14,44
0,23 – 0,49	0 – 0,58	2,24 – 4,59	16,17 – 32,07	11,12 – 24,16

„A” és „B”: ld. a szövegben

*: nem mértük

A tömegmérleg-egyenlet pl. a Na⁺-ion esetében:

$$[Na^+]_i = [Na^+]_f + [NaCO_3^-] + [NaHCO_3^0] + [NaSO_4^-], \quad (4)$$

ahol a „i” index a mért összes ionkoncentrációt, az „f” pedig az előbbiből az ionpár-koncentrációk levonásával kapott „szabad” ion koncentrációt jelzi.

A (3) egyenletből kifejezve az ionpár-koncentrációkat:

$$c_{1,2} = \frac{c_1 c_2}{„K”}, \quad (5)$$

majd azokat a tömegmérleg-egyenletbe helyettesítve kapjuk:

$$[Na^+]_i = [Na^+]_f + \frac{[Na^+]_f [CO_3^{2-}]_f}{„K”_{NaCO_3}} + \frac{[Na^+]_f [HCO_3^-]_f}{„K”_{NaHCO_3^0}} + \frac{[Na^+]_f [SO_4^{2-}]_f}{„K”_{NaSO_4^-}} =$$

$$= [Na^+]_f \cdot \left\{ 1 + \frac{[CO_3^{2-}]_f}{„K”_{NaCO_3}} + \frac{[HCO_3^-]_f}{„K”_{NaHCO_3^0}} + \frac{[SO_4^{2-}]_f}{„K”_{NaSO_4^-}} \right\} \quad (6)$$

A Ca²⁺- és Mg²⁺-ionok esetén a CaCO₃⁰ + CaHCO₃⁺ + CaSO₄⁰, ill. MgCO₃⁰ + MgHCO₃⁺ + MgSO₄⁰ összegekhez a tömegmérleg-egyenletben a CaOH⁺, ill. MgOH⁺-tag járul, melyek MINKIN [24] modelljében nem szerepelnek. Ezek koncentrációit a (7) egyenlet segítségével számítjuk a telítési kivonat mért pH-értékéből:

$$[OH^-]_f = \frac{(OH^-)_f}{\gamma_{OH^-}} = \frac{10^{(pH-14)}}{\gamma_{OH^-}}. \quad (7)$$

Ily módon felírhatjuk a nem-lineáris egyenletrendszer, melyben a talajkivonat mért ionkoncentrációi konstans értékek. Az egyenletek ismeretlen értékei, melyekre az egyenletrendszer megoldjuk, a []_f-fel jelölt „szabad” ion koncentrációértékek.

$$\begin{aligned}
[\text{Ca}^{2+}]_t &= [\text{Ca}^{2+}]_f \cdot \left\{ 1 + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_f}{\text{„K”}_{\text{CaCO}_3}} + \frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{\text{„K”}_{\text{CaHCO}_3}} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_f}{\text{„K”}_{\text{CaSO}_4}} + \frac{[\text{OH}^-]_f}{\text{„K”}_{\text{CaOH}^+}} \right\} \\
[\text{Mg}^{2+}]_t &= [\text{Mg}^{2+}]_f \cdot \left\{ 1 + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_f}{\text{„K”}_{\text{MgCO}_3}} + \frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{\text{„K”}_{\text{MgHCO}_3}} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_f}{\text{„K”}_{\text{MgSO}_4}} + \frac{[\text{OH}^-]_f}{\text{„K”}_{\text{MgOH}^+}} \right\} \\
[\text{Na}^+]_t &= [\text{Na}^+]_f \cdot \left\{ 1 + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_f}{\text{„K”}_{\text{NaCO}_3}} + \frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{\text{„K”}_{\text{NaHCO}_3}} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_f}{\text{„K”}_{\text{NaSO}_4}} \right\} \\
[\text{K}^+]_t &= [\text{K}^+]_f \\
[\text{CO}_3^{2-}]_t &= [\text{CO}_3^{2-}]_f \cdot \left\{ 1 + \frac{[\text{Ca}^{2+}]_f}{\text{„K”}_{\text{CaCO}_3}} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]_f}{\text{„K”}_{\text{MgCO}_3}} + \frac{[\text{Na}^+]_f}{\text{„K”}_{\text{NaCO}_3}} \right\} \\
[\text{HCO}_3^-]_t &= [\text{HCO}_3^-]_f \cdot \left\{ 1 + \frac{[\text{Ca}^{2+}]_f}{\text{„K”}_{\text{CaHCO}_3}} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]_f}{\text{„K”}_{\text{MgHCO}_3}} + \frac{[\text{Na}^+]_f}{\text{„K”}_{\text{NaHCO}_3}} \right\} \\
[\text{SO}_4^{2-}]_t &= [\text{SO}_4^{2-}]_f \cdot \left\{ 1 + \frac{[\text{Ca}^{2+}]_f}{\text{„K”}_{\text{CaSO}_4}} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]_f}{\text{„K”}_{\text{MgSO}_4}} + \frac{[\text{Na}^+]_f}{\text{„K”}_{\text{NaSO}_4}} \right\} \\
[\text{OH}^-]_t &= [\text{OH}^-]_f \cdot \left\{ 1 + \frac{[\text{Ca}^{2+}]_f}{\text{„K”}_{\text{CaOH}^+}} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]_f}{\text{„K”}_{\text{MgOH}^+}} \right\} \\
[\text{Cl}^-]_t &= [\text{Cl}^-]_f
\end{aligned} \tag{8}$$

A K^+ és Cl^- gyakorlatilag nem vesz részt az ionpároképzésben ezekben az oldatokban, ezért „szabad” ion koncentrációjukat mért koncentrációjukkal egyenlőnek vettük. Értékük csupán az ionerősség és az ionaktivitások számításához szükséges.

3. A számítás menete

A fenti nem-lineáris egyenletrendszer (8) a fokozatos közelítés módszerével oldjuk meg. Az első lépésben a mért ionkoncentrációkból számítjuk az oldat ionerősségét, ebből az ionok aktivitási koefficienseit, valamint a „K”-értékeket (3. egyenlet). Ezután az egyenletrendszer megoldása következik, melynek során megkapjuk a számítás első fordulójának (ciklusának) „szabad” ion koncentráció-értékeit. Ezek természetesen még nem a valóságnak megfelelő értékeket jelentenek, mivel a „K”-értékek számításához a mért ionkoncentrációkból kapott ionerősséget használtuk. A második ciklus az új, módosított ionerősség számításával kezdődik, melyet az első ciklusban kapott „szabad” ion koncentrációkból és a töltéssel rendelkező ionpárok koncentrációiból kapunk. (Az ionpárkoncentrációkat az (5) egyenlettel számítjuk.) Ebből az ionerősség-értékből új γ majd „K”-értékeket nyerünk, és ismét számítjuk a „szabad” ionkoncentrációkat a (8) egyenlet megoldásával.

Az iteráció során minden „szabad” ion koncentráció egy adott értékhez tart, az eljárás konvergens. A számítás akkor fejeződik be, ha minden ion esetében elhanyagolhatóvá válik a két utolsó fordulóban számított „szabad” ion koncentrációk különbsége. Elhanyagolhatónak akkor tartjuk az eltérést, ha annak aránya a mért ionkoncentrációk összegéhez (Σc_i) képest egy, az alábbiakban definiált határ alá csökken:

$$\frac{|c_{n-1} - c_n|}{\Sigma c_i} < f(n), \tag{9}$$

ahol c_{n-1} , illetve c_n az $n-1$, illetve n -edik számítási fordulóban kapott „szabad” ion koncentrációkat jelöli, n pedig a ciklusszámot.

Az $f(n)$ függvénnyel azt a sok számítás során nyert tapasztalatot vettük figyelembe, hogy egyes szélsőséges mért ionkoncentráció-értékek esetén előfordulhat, hogy a számítás lassan konvergál. Ezért, hogy az ismétlések számát egy ésszerű határ alatt tarthassuk, a ciklusszám növekedésével egy nem lineárisan növekvő pontossági határt tekintünk elfogadhatónak. A pontossági határ tehát a ciklusszám függvényében változik, azzal monoton növekvő függvényt követ. A függvényt a számítások során nyert tapasztalati értékek alapján a következő összefüggéssel adtuk meg:

$$f(n) = \left(\frac{n}{20 \cdot \text{ionpárok száma}} \right)^4 \quad (10)$$

Modellünkben 6, 9, ill. 11 ionpárt veszünk figyelembe a vizsgált talajkivonatokban, azok eredeti összetétele alapján. A ciklusszám általában 9 és 12 között változónak adódott. Mindezeknek megfelelően a pontossági határ $3 \cdot 10^{-6}$ és $1 \cdot 10^{-4}$ között változott. Az eljárás befejezésének feltétele, hogy a (9) egyenlőtlenség baloldalának a fent leírt pontossági határnál kisebbnek kell lennie. Így az előforduló legnagyobb hiba (ionkoncentráció-eltérés két egymás utáni ciklusban) a mért ionkoncentrációk összegének 1 tizedred részénél is kisebb. Ennél nagyobb pontosság talajkivonatok esetében gyakorlatilag értelmetlen.

4. A számítás eredménye

Az egyenletrendszerrel számított „szabad” ion koncentrációkból a „szabad” ionok aktivitását az (1) egyenlettel kapjuk. A program eredményként kiírt adatai: a „szabad” ionok koncentrációi (c_f) és aktivitásai (a_f), az ionpár-koncentrációk ($c_{1,2}$), valamint az oldat tényleges ionerőssége (I_f), a „szabad” ionok aktivitási koefficiensei (γ_f) és az utolsó ciklusban számított „K”-értékek.

5. A számítási modell helytállóságának bizonyítása

5.1 Összehasonlítottuk a modellel számított „szabad” Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ és Na^+ ionaktivitás-értékeket a kivonatokban ionszelektív elektródokkal mért értékekkel és megállapítottuk, hogy köztük a korreláció jó, középértékeik nem különböznek szignifikánsan egymástól [12]. A mért és számított ionaktivitások negatív logaritmusait (pX) megadva kimutattuk, hogy az átlagértékek közti eltérés nem haladja meg a pH-mérés talajkivonatok esetén szokásos hibahatárát.

5.2 Kimutattuk, hogy a modellel számított „szabad” Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -aktivitásértékek szorzata a gipsszel telített talajkivonatokban nem függ az ionerősségtől, és átlaga jól egyezik a gipsz termodinamikai oldhatósági szorzatával [10, 11].

Az adatok értékelése és következtetések

1. A talajkivonatok tényleges elektrolit-összetétele

A telítési talajkivonatok „szabad” ion és ionpárkoncentrációinak szelvényenkénti átlagértékeit a 3. táblázatban közöljük. A mért és „szabad” ion koncentráció különbsége az adott ion ionpárjainak összkoncentrációját adja meg (1. és 3. táblázat). A „szabad” ion koncentrációk a mért ionkoncentrációk %-ában kifejezve jellemzőek az egyes ionok ionpárképzési hajlamára. Az általunk vizsgált talajkivonatokban ezek első értékei az egyes ionok esetében a következők:

- az „A” talajok telítési kivonataiban: Ca^{2+} : 31—72%; Mg^{2+} : 21—64%; Na^+ : 94—99%; K^+ és Cl^- : 100%; CO_3^{2-} : 59—77%; HCO_3^- : 97—99% és SO_4^{2-} : 88—93%.
- A „B” talajok telítési kivonataiban: Ca^{2+} : 46—83%; Mg^{2+} : 37—82%; Na^+ : 93—99%; K^+ és Cl^- : 100%; HCO_3^- : 92—98% és SO_4^{2-} : 77—91%.

3. táblázat

A telítési talajkivonatok tényleges elektrolit-összetétele (a különböző részecskeformák koncentrációinak szelvényenkénti átlagértékei)

(1) Részecske- formák	(2) Csoport és szelvény jele						
	„A”			„B”			
	Ap-1	Ap-2	KNP-65	Mt-7	Mt-109	KNP-13	H-V 3
	mol/l · 10 ⁵						
$[\text{Ca}^{2+}]_f$	16,0	26,1	15,5	181,1	58,7	54,3	64,0
$[\text{CaCO}_3^0]$	15,3	25,1	8,9	0	0	10,4	2,3
$[\text{CaHCO}_3^+]$	2,2	4,1	1,4	3,4	2,8	5,6	1,4
$[\text{CaSO}_4^0]$	2,9	5,0	0,6	181,1	18,0	12,4	40,7
$[\text{Mg}^{2+}]_f$	9,8	16,7	25,0	138,5	192,1	55,9	88,0
$[\text{MgCO}_3^0]$	16,4	28,6	31,5	0	0	18,8	3,8
$[\text{MgHCO}_3^+]$	1,3	2,5	1,9	2,4	4,9	4,4	1,4
$[\text{MgSO}_4^0]$	24,6	3,4	1,1	178,2	60,3	18,1	68,6
	mol/l · 10 ³						
$[\text{Na}^+]_f$	56,35	54,81	45,92	84,75	20,94	35,20	56,41
$[\text{NaCO}_3^-]$	1,30	1,45	1,04	0	0	0,22	0,05
$[\text{NaHCO}_3^0]$	0,53	0,73	0,25	0,11	0,04	0,16	0,07
$[\text{NaSO}_4^-]$	0,58	0,48	0,07	4,61	0,29	0,51	1,82
$[\text{CO}_3^{2-}]_f$	3,55	4,28	2,96	0	0	0,80	0,16
$[\text{HCO}_3^-]_f$	23,94	29,66	13,52	5,00	4,86	11,89	3,24
$[\text{SO}_4^{2-}]_f$	5,42	4,46	0,83	40,05	5,56	6,82	19,97
$[\text{Cl}^-]_f = [\text{Cl}^-]_t$	13,48	8,85	27,83	2,71	10,28	11,04	15,43
\bar{I}_t	72,15	72,50	57,00	158,86	37,70	51,35	90,47
\bar{I}_f	66,30	65,25	52,78	135,05	33,81	47,15	81,99

„A” és „B”: ld. a szöveget

$[]_f$: a „szabad” ion koncentrációk átlagértékei az egyes szelvényekben;

$[]$: az ionpár-koncentrációk átlagértékei az egyes szelvényekben;

\bar{I}_t : a mért ionkoncentrációkból számított ionerősség-értékek átlaga az egyes szelvényekben;

\bar{I}_f : a „szabad” ion koncentrációkból és a töltéssel rendelkező ionpárok koncentrációiból számított ionerősség-értékek átlaga az egyes szelvényekben.

A K^+ és Cl^- ionpárképzése elhanyagolható. A kétvegyértékű, és ezért nagyobb elektrosztatikai hatást kifejtő Ca^{2+} - és Mg^{2+} -ionok a lúgosan hidrolizáló Na-sókat tartalmazó szikes talajok telítési kivonatában relatíve kis koncentrációban vannak jelen. Ezért a Ca- és Mg-tartalmú ionpárok abszolút mennyisége ezekben az oldatokban csekély (3. táblázat), azonban az oldatban levő Ca^{2+} - és Mg^{2+} -ionok teljes mennyiségének jelentős részét adják.

Az egyvegyértékű Na^+ és HCO_3^- kevésbé vesz részt ionasszociátumok képzésében („szabad” ion koncentrációjuk a mért koncentrációnak több mint 90%-a). Mégis, minthogy a Na^+ a szikes talajok kivonataiban a legnagyobb koncentrációban előforduló kation, az ionpárok közül az „A” csoporthoz tartozó talajok lúgos kémhatású kivonataiban a $NaCO_3^-$ - és $NaHCO_3^0$ -ionpárok koncentrációja a legnagyobb, a szulfátos szikes talajok csoportjában („B”) pedig a telítési kivonatban az ionpárok közül a $NaSO_4$ dominál (3. táblázat).

2. A $CaOH^+$ - és $MgOH^+$ -ionpárok szerepe a talajkivonatokban

Vizsgáltuk, hogy a talajkivonatokban szükséges-e a $CaOH^+$ - és $MgOH^+$ -ionpárok figyelembevétele. A szakirodalomban ezzel kapcsolatban eltérő vélemények vannak. LINDSAY [20] és MINKIN [24] szerint ezek elhanyagolhatóak a talajoldatokra leginkább jellemző pH-értékeknél. BOLT [6] viszont szükségesnek tartja figyelembe vételüket erősen lúgos talajoldatok esetén. SPOSITO és MATTIGOD [35] is figyelembe veszi ezeket az ionpárokat öntözővizek és telítési talajkivonatok SAR-értékeinek számításakor.

A $CaOH^+$ - és $MgOH^+$ -ionpárok koncentrációinak átlagértékei az általunk vizsgált telítési talajkivonatokban a 4. táblázatban láthatók. Mennyiségük elsősorban az oldat kémhatásától, azaz OH^- -ion aktivitásától függ, mely egyben az oldatban levő Ca^{2+} - és Mg^{2+} -ionok mennyiségét is befolyásolja.

4. táblázat

$CaOH^+$ - és $MgOH^+$ -ionpárok a telítési talajkivonatokban

(1) Csoport és szelvény jele	(2) n	1.		2.	
		$[CaOH^+]$	$[MgOH^+]$	$\frac{[CaOH^+]}{[Ca^{2+}]_r} \cdot 100$	$\frac{[MgOH^+]}{[Mg^{2+}]_r} \cdot 100$
„A”					
Ap-1	6	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$9,86 \cdot 10^{-7}$	0,07	1,20
Ap-2	7	$2,66 \cdot 10^{-7}$	$3,71 \cdot 10^{-6}$	0,13	2,35
KNP-65	4	$3,10 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$	0,03	0,55
„B”					
Mt-7	8	$4,36 \cdot 10^{-9}$	$6,03 \cdot 10^{-8}$	0,0004	0,007
Mt-109	7	$2,22 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	0,0003	0,006
KNP-13	6	$4,02 \cdot 10^{-8}$	$7,29 \cdot 10^{-7}$	0,012	0,20
H-V/3	5	$1,06 \cdot 10^{-8}$	$1,85 \cdot 10^{-7}$	0,002	0,03

1. $CaOH^+$ és $MgOH^+$ ionpár-koncentrációk (szelvényenkénti átlagértékek, mol/l)

2. A $CaOH^+$ és $MgOH^+$ ionpár-koncentrációk a „szabad” ion koncentrációk százalékában kifejezve (szelvényenkénti átlagértékek)

„A” és „B”: ld. a szövegben

Számításaink szerint a CaOH^+ - és MgOH^+ -ionpárok koncentrációja még a leglúgosabb ($\text{pH} = 10,4$) talajkivonatban sem számottevő: $3,5 \cdot 10^{-7}$ mol/l, ill. $1,1 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Ezek az értékek a „szabad” Ca^{2+} - és Mg^{2+} -ionoknak csak 0,26, ill. 4,5%-át jelentik, és bár valamivel nagyobbak a LINDSAY [20] által megadott maximum értékeknél, mennyiségüket elhanyagolhatónak tekinthetjük. Még inkább vonatkozik ez a kevésbé lúgos talajokra (1. és 4. táblázat).

3. Az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásainak befolyása a talajkivonatok fizikai-kémiai tulajdonságaira

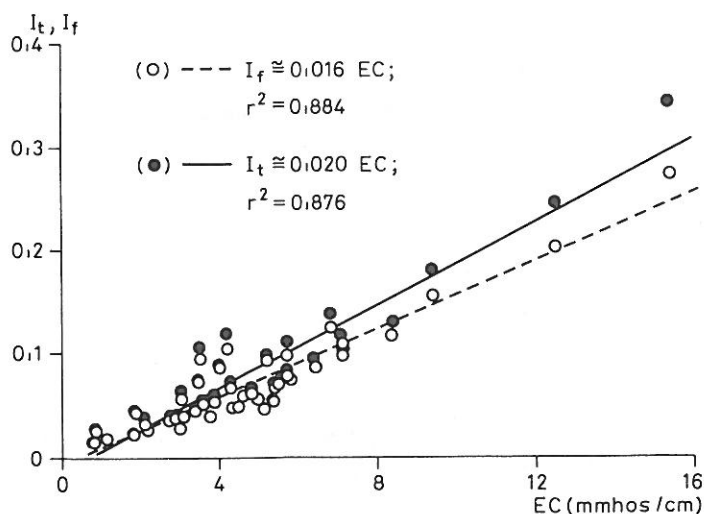
3.1 Ionerősség, elektromos vezetőképesség

Az ionpárképződés következtében az oldatok tényleges ionerőssége lényegesen kisebb a mért ionkoncentráció-értékekből számítottnál (3. táblázat). Az eltérés az ionerősség növekedésével, az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásainak erősödésével nő.

Az oldat ionerőssége (I) empirikus függvények segítségével becsülhető az egyszerűen és gyorsan mérhető elektromos vezetőképességből (EC) [7]. Az 1. ábrán az $I=f(\text{EC})$ függvény meredeksége nagyobb, ha az ionasszociációt a számításokban figyelmen kívül hagyjuk.

3.2 A „szabad” ionok aktivitása és a mért ionkoncentrációk közti eltérés értékelése

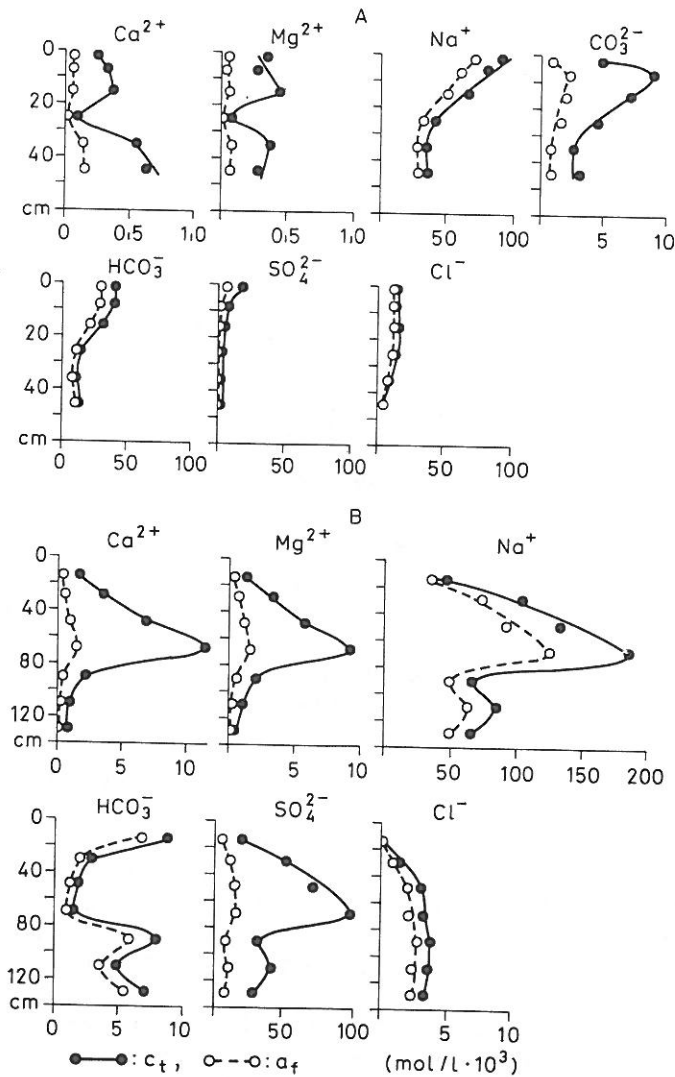
Az oldatok reális tulajdonságait jellemző ionaktivitás-értékek számításakor figyelembe vettük az ionasszociációt is, mint az ideális oldat viselkedésétől való további eltérést okozó tényezőt. A vizsgált talajkivonatokban a „szabad” ionok aktivitásai (a_f) szignifikánsan kisebbek a talajkémiai gyakorlatban a talajoldat, ill.



1. ábra

Telítési talajkivonatok ionerőssége és mért elektromos vezetőképessége közti összefüggés. I_t : A mért ionkoncentrációkból számított ionerősség; I_f : A „szabad” ionok koncentrációjából számított ionerősség.

-kivonatok jellemzésére általában használt mért ionkoncentráció- (c_i) értékeknél. Ezt szemlélteti két talajszelvény esetén a 2. ábra. Az eltérést az ionok nagy hatótávolságú (az aktivitási koefficienssel jellemzett) és kis hatótávolságú (ionasszociációt előidéző) elektrosztatikai kölcsönhatásai együttesen okozzák. A $c_i - a_i$ különbség — közel azonos mért ionkoncentrációk esetén — a kétvegyértékű ionoknál nagyobb, mint az egyvegyértékűeknél, mivel az előbbiek ionasszociátumok képzésére hajlamosabbak, és aktivitási koefficiens értékük is kisebb, mint az utóbbiaké. A különbség az oldat

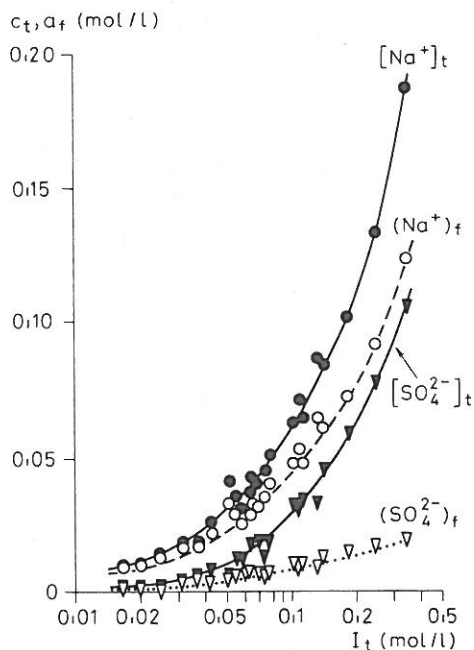


2. ábra

Két talajszelvény telítési kivonatainak mért ionkoncentráció (c_i) és „szabad” ion aktivitás (a_i) értékei. A. Karbonátos szoloncsák talaj (Apaj-1). B. Szulfátos szolonyec talaj (Mezőtúr-7).
Függőleges tengely: szintmélység, cm

ionerősségének növekedésével nő, mivel az ionok elektrosztatikai kölcsönhatása erősödik (3. ábra).

Az oldatokban nagy mennyiségben előforduló Na^+ -ion esetén pl. a c_t és a_t átlagértékek különbsége 13 me/l ($n=43$), mely meghaladja a Na^+ -koncentráció lángfotometriás meghatározásának hibáját. A legnagyobb ionerősségű talajkivonatban pedig (a Mt-7 szelvény B-szintjében, ahol $I=0,345$ mol/l), az eltérés már 63 me/l,



3. ábra

Mért ionkoncentráció (c_t vagy $[]_t$) és „szabad” ion aktivitás (a_t vagy $()_t$) értékek az ionerősség függvényében. I_t : lásd az 1. ábrát

mely igen jelentős a mért 187 me/l Na^+ -koncentrációhoz viszonyítva. Még nagyobb eltérés tapasztalható ugyanezen mintánál a SO_4^{2-} -ion esetén: a $c_t - a_t$ különbség 171 me/l, 209 me/l összes SO_4^{2-} -ionkoncentrációnál (3. ábra). Ez azt jelenti, hogy pl. az oldódási—kicsapódási egyensúlyokban a mért SO_4^{2-} -ionkoncentrációnak csak egyötödét lehet számításba venni ennél a nagy sókoncentrációjú oldatnál.

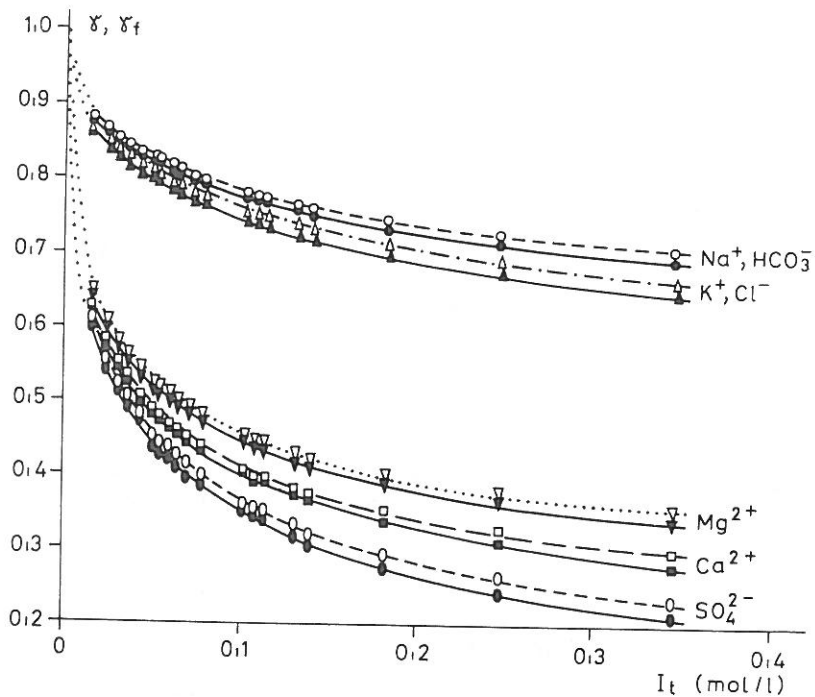
Az ionok aktivitási koefficienseit az oldat ionerőssége függvényében ábrázolva látható, hogy a kétegyértékű ionok (pl. SO_4^{2-}) nagyobb szerepet játszanak az oldatnak a $\gamma=1$ -gyel jellemezhető ideális oldattól való eltérő viselkedésében, mint az egyvegyértékűek (4. ábra). Az ionpárképződés az oldatok ionerősségét csökkenti, az aktivitási koefficiensek kismértékben nőnek, 1-hez közelebb kerülnek (4. ábra).

Az (1) egyenlet értelmében az aktivitási koefficiensnek az ionpárképződés következtében történő kismértékű növekedése az ionaktivitásokat kissé növeli (max. 10%-kal). Ennél nagyobb befolyása van azonban az ionaktivitásra annak, hogy az ionpárképződés következtében az (1) egyenlet „ c ”-értéke nagymértékben csökken. A

nagy sókoncentrációjú oldatokban az ionasszociációnak az ionok aktivitására gyakorolt e két ellentétes hatása eredőjeként a „szabad” ionok aktivitása jóval kisebb a mért ionkoncentrációknál.

3.3 A talajkivonatok nátrium adszorpciós aránya

A talajkivonatokban a Na^+ -ionok relatív mennyiségét a nátriumadszorpciós aránnyal jellemezzük: $\text{SAR} = \text{Na}^+ / \sqrt{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$, $(\text{mol/l} \cdot 10^3)^{1/2}$ [14]. Az ionok nagy és kis hatótávolságú elektrosztatikai kölcsönhatásait figyelembe vevő aktivitásokkal számolva, a kémiai elemzési adatokhoz viszonyítva, az oldatokban az ionok aránya az egyvegyértékűk javára tolódik el. Minthogy a Ca^{2+} és Mg^{2+} aktivitási



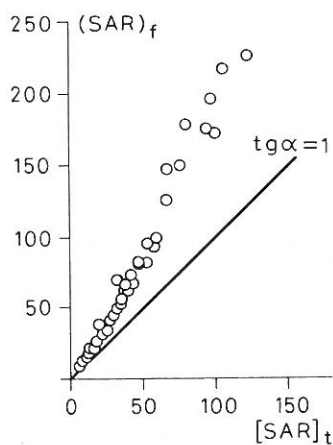
4. ábra

Ionok aktivitási koefficiensei a mért és a „szabad” ion koncentrációk alapján számítva. γ : A mért ionkoncentrációkból számított aktivitási koefficiensek (folyamatos vonal, fekete jelek). γ_f : A „szabad” ionok koncentrációiból számított aktivitási koefficiensek (szaggatott vonal, fehér jelek). I_t : lásd az 1. ábrát

koefficiense kisebb mint a nátriumé, valamint, mivel mért koncentrációjukhoz viszonyítva több ionpárt képeznek, mint a Na^+ -ion, a Na^+ /kétvegyértékű ionok aránya nagyobb, mint mért koncentrációjuk alapján várnánk. Így az $(\text{SAR})_f$ -érték, melyben az ionok nagy és kis hatótávolságú kölcsönhatásait egyaránt figyelembe vesszük, szignifikánsan nagyobb, mint a mért ionkoncentrációkból számított $[\text{SAR}]_f$ -érték. Ezért az előbbieket az 1-es iránytangensű egyenes felett helyezkednek el az $(\text{SAR})_f = f([\text{SAR}]_f)$ összefüggés ábrázolásakor (5. ábra).

Külön-külön értékelve a nagy es kis hatótávolsagu kölcsönhatásokat az 5. táblázatban megadott regressziós egyenesek iránytangensei alapján, megállapítható, hogy:

- a nagy hatótávolságú kölcsönhatások figyelembevétele ($(SAR)_t$) önmagában alig növeli az SAR értékét;
- az ionasszociáció hatása ennél jóval nagyobb ($[SAR]_t$);
- a legnagyobb iránytangenst a két hatás együttes figyelembevételével kapjuk ($(SAR)_f$), azaz az $[SAR]_t$ -értékektől az $(SAR)_f$ -értékek térnek el legjobban (5. táblázat, 5. ábra). Az ioncsere-egyensúlyok leírásánál ezért az ionok aktivitási koefficiensei mellett az ionasszociációt is figyelembe kell venni.



5. ábra

Az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásainak a telítési talajkivonatok Na-adszorpciós arányára gyakorolt hatása. $[SAR]_t$ és $(SAR)_f$: lásd az 5. táblázatot

5. táblázat

Az $(SAR)_t$ — $[SAR]_t$, $[SAR]_f$ — $[SAR]_t$ és $(SAR)_f$ — $[SAR]_t$ függvények iránytangens-értékei

(1) Függő változó	(2) n	(3) b	(4) r^2
$(SAR)_t$	43	$1,198 \pm 0,011$	0,999
$[SAR]_f$	43	$1,686 \pm 0,084$	0,976
$(SAR)_f$	43	$2,017 \pm 0,097$	0,977

$[SAR]_t$: a mért ionkoncentrációkból számított SAR-érték;

$(SAR)_t$: az aktivitási koefficienseket figyelembe véve számított SAR-érték;

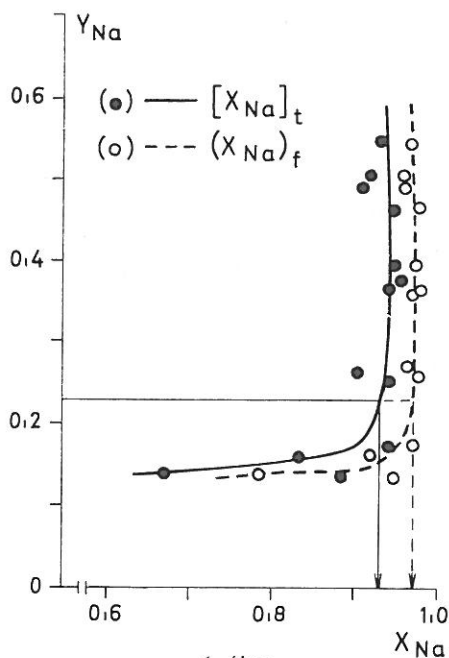
$[SAR]_f$: a „szabad” ionok koncentrációiból számított SAR-érték;

$(SAR)_f$: a „szabad” ionok aktivitásaiból számított SAR-érték.

3.4 A szilárd- és folyadékfázis közti kationcsere-egyensúly

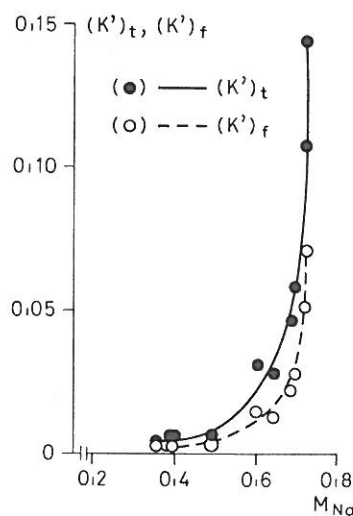
Az ioncsere szelektivitási koefficiensét számítva már korábban megállapítottuk [31], hogy a talaj mint adszorbens szelektivitását Na^+ -ra túlbecsüljük, ha a számításhoz a mért koncentrációkat használjuk a „szabad” ionok aktivitása helyett.

Ezt illusztráljuk a Na^+ -kétvegyértékű kationcsere izoterma alapján, ahol a Na^+ -ion egyenértéktörtjét az adszorbensen (Y_{Na}) az egyik esetben az oldatban mért ionkoncentrációkból ($[X_{\text{Na}}]_t$), a másik esetben a „szabad” ionok aktivitásából ($(X_{\text{Na}})_f$) számított Na^+ -egyenértéktörtek függvényében ábrázoltuk (6. ábra). Az izoterma kevésbé konkáv jellegű, ha a mért koncentrációkat használjuk a kationcsere-egyensúly jellemzésére. A szilárd fázis adott Na-telítettségéhez (Y_{Na}) a Na^+ -ionok nagyobb



6. ábra

Kationcsere-izoterma néhány vizsgált talaj adatai alapján. Y_{Na} , $[X_{\text{Na}}]_t$ és $(X_{\text{Na}})_f$: lásd a szövegben



7. ábra

A kationcsere szelektivitási koefficiense a kieserélhető Na^+ mólfraekciója függvényében az ionpároképződés figyelembevételével ($(K')_f$) és anélkül ($(K')_t$)

tényleges aránya tartozik az oldatban ($(X_{\text{Na}})_f$), mint ahogy azt a mért ionkoncentrációk ($[X_{\text{Na}}]_t$) alapján váránk.

Hasonlóképpen, a szelektivitási koefficiens (K') a nátriumnak a talajban mért mólfraekciója függvényében ábrázolva [31] látható, hogy az adszorbens szelektivitását nátriumra túlbecsüljük, ha a szelektivitási koefficiens számításakor az oldat „szabad” ion aktivitásai helyett ($(K')_f$) a mért kation-koncentrációkból számított aktivitásokat használjuk ($(K')_t$) (7. ábra).

3.5 A CO_3^{2-} - és HCO_3^- -ionok aktivitásának aránya a lúgos kémhatású talajkivonatokban

A karbonáttartalmú talajokban ($n=28$) a $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ koncentrációarányának átlagértéke 0,192, míg az ionpároképződést figyelmen kívül hagyó, ill. figyelembe

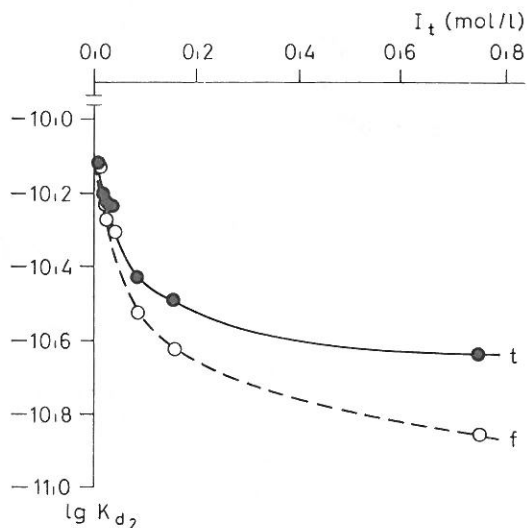
vevő aktivitásarányok értéke 0,102, ill. 0,071. Tehát a $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ arányt is a nagy és kis hatótávolságú elektrosztatikai kölcsönhatások együttesen befolyásolják.

A szénssav második disszociációállandóját az oldat mért pH-jából és a $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ aktivitásarányából kifejezhetjük:

$$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+; \quad K_{d2} = \frac{(\text{CO}_3^{2-})(\text{H}^+)}{(\text{HCO}_3^-)}. \quad (11)$$

A CO_3^{2-} nagyobb mérvű ionpárképzése miatt a K_{d2} értéke kisebb, ha azt a „szabad” ionok aktivitásából számítjuk: $(K_{d2})_f < (K_{d2})_t$.

Na_2CO_3 - NaHCO_3 -oldatokban [10] K_{d2} értéke függ az oldat ionerősségétől: az ionerősség növekedésével értéke csökken (8. ábra). Ezt részben a HCO_3^- -ionok hidrolízisének visszaszorulása, részben az elektrosztatikai kölcsönhatások erősödése okozza a töményebb oldatokban. Mindkét hatás a $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ aktivitásarányt csökkenti. A $(K_{d2})_t$ -értékek csökkenése az oldat ionerősségének növekedésével kisebb mértékű, mint a $(K_{d2})_f$ -értékeké, mivel az előbbit a HCO_3^- -hidrolízis visszaszorulásán kívül csak a nagy hatótávolságú elektrosztatikai kölcsönhatások fokozódása okozza, míg az utóbbi a kis hatótávolságú kölcsönhatásokat is tartalmazza.



8. ábra

A szénssav látszólagos második disszociációállandójának függése az oldat ionerősségétől Na_2CO_3 - NaHCO_3 oldatokban. I_t : lásd az 1. ábrát; t: Az ionpárképződés figyelembevétele nélkül; f: Az ionpárképződés figyelembevételével

Végtelen híg oldatban ($I=0$) a K_{d2} értéke kb. $7 \cdot 10^{-11}$ (8. ábra), ami jól egyezik a kémiai kézikönyvekben [33] a szénssav második disszociációállandójára megadott $4,7 \cdot 10^{-11} - 5,6 \cdot 10^{-11}$ értékkel.

3.6 Oldhatóság

A CaCO_3 ionaktivitás szorzata a telítési talajkivonatokban a 6. táblázatban látható. A „szabad” Ca^{2+} és CO_3^{2-} ionaktivitás szorzatok átlaga $(IAP)_f = 1,0 \cdot 10^{-7}$,

6. táblázat

A CaCO_3 ionaktivitás szorzata telítési talajkivonatokban

(1) Szelvény jele és szintmélység, cm	$(IAP)_t \cdot 10^7$	$(IAP)_f \cdot 10^7$	(1) Szelvény jele és szintmélység, cm	$(IAP)_t \cdot 10^7$	$(IAP)_f \cdot 10^7$
Apaj-1			Apaj-2		
0—3	1,514	0,457	0—3	16,145	3,440
3—10	4,183	1,042	3—10	6,788	1,677
10—20	4,158	1,115	10—20	2,251	0,741
20—30	1,099	0,354	20—30	3,034	0,867
30—40	3,470	1,252	30—40	5,105	1,345
40—50	4,539	1,560	40—50	5,467	1,737
			50—60	3,345	1,283
KNP-65			KNP-13		
1—30	2,186	0,826	0—5	3,719	1,114
30—50	1,848	0,451	15—25	2,206	0,831
50—77	1,301	0,455	33—45	1,785	0,605
77—83	1,110	0,509	58—68	2,141	0,732
			85—95	1,096	0,450
			115—120	0,528	0,191

$$(IAP)_t = (\text{Ca}^{2+})_t \cdot (\text{CO}_3^{2-})_t; (IAP)_f = (\text{Ca}^{2+})_f \cdot (\text{CO}_3^{2-})_f$$

t és f: ld. a szövegben

ami szignifikánsan kisebb a mért koncentrációkból kapott aktivitásértékekből számítottaknál: $(IAP)_t = 3,4 \cdot 10^{-7}$. Az ionasszociáció figyelembevétele tehát közelíti a CaCO_3 ionaktivitás szorzatát az irodalmi értékhez [9, 34], mely 10^{-9} nagyságrendű, azonban talajkivonatainkban így is egy-két nagyságrenddel meghaladja azt.

Ennek okai részben az ionok analitikai meghatározásának hibái, részben más tényezők (pl. a kristályosodás során keletkező rácshibák, Mg-helyettesítés stb.), melyek nagyobb szerepet játszanak a CaCO_3 oldódási—kicsapódási egyensúlyában, mint az ionasszociáció. A talajoldatból kicsapódó CaCO_3 aktivitása ezért nem 1 lesz, mint ahogy az tiszta rendszerek, egyszerű elektrolitoldatok esetén történik.

Összefoglalás

Az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásainak figyelembevétele a talajoldat fizikai-kémiai tulajdonságainak jobb megközelítését teszi lehetővé. Ezért a fokozatos közelítés módszerével a mért ionkoncentrációkból kiindulva számítottuk a telítési talajkivonatokban levő részecskeformák megoszlását, az oldatok tényleges elektrolitösszetételét.

Megállapítottuk, hogy az ionpárképződés az oldat tényleges ionerősségének csökkenéséhez vezet. Minthogy a szikes talajok telítési kivonatában a Na^+ dominál, az oldatban a Na-tartalmú ionpárok koncentrációja a legnagyobb az ionpárok közül. A CaOH^+ - és MgOH^+ -ionpárok mennyiségét elhanyagolhatónak találtuk.

Kimutattuk, hogy a „szabad” ionok aktivitásai, melyek a talajkémiai tolyamato-
kat és egyensúlyokat jellemzik, szignifikánsan kisebbek a mért ionkoncentráció-
értékeknél.

Az ionok nagy és kis hatótávolságú elektrosztatikai kölcsönhatásait figyelem-
bevéve nagyobb „nátrium adszorpciós arányt” számítottunk a talajkivonatokban,
mint a mért ionkoncentrációk alapján. Hatásuk figyelembevétele a kationcsere-
egyensúlyok pontosabb elméleti megközelítését teszi lehetővé.

Megállapítottuk, hogy az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásai befolyásolják a
talajkivonatok $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ aktivitásarányát és a CaCO_3 oldhatóságát.

Irodalom

- [1] ADAMS, F.: Ionic concentrations and activities in soil solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**. 420—426. 1971.
- [2] ALZUBAIDI, A. & WEBSTER, G. R.: Ion pairs in a solonchic soil. *Can. J. Soil Sci.* **63**. 479—484. 1983.
- [3] BENNETT, A. C. & ADAMS, F.: Solubility and solubility product of gypsum in soil solutions and other aqueous solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**. 288—291. 1972.
- [4] BENNETT, A. C. & ADAMS, F.: Solubility and solubility product of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous solutions and soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**. 39—42. 1976.
- [5] BOHN, H. L., MCNEAL, B. L. & O'CONNOR, G. A.: *Soil chemistry*. John Wiley & Sons, New York. 1979.
- [6] BOLT, G. H.: *Soil chemistry. B. Physico-chemical models*. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam. 1982.
- [7] BRESLER, E., MCNEAL, B. L. & CARTER, D. L.: *Saline and sodic soils. Principles—Dynamics—Modeling*. Springer-Verlag. Berlin. 1982.
- [8] BUFFLE, J.: Speciation of trace elements in natural waters. *Trends in Analytical Chemistry*. **1**. 90—95. 1981.
- [9] DARAB K., CSILLAG J. & PINTÉR I.: Elektrolitok szerkezetének vizsgálata modelloldatokban és talajkivonatokban. *Agrokémia és Talajtan*. **26**. 219—250. 1977.
- [10] DARAB K., CSILLAG J. & PINTÉR I.: Studies on the ion composition of salt solutions and of saturation extracts of salt affected soils. *Geoderma*. **23**. 95—111. 1980.
- [11] DARAB K., RÉDLY L-NÉ & CSILLAG J.: A kalciumszulfát oldhatóságának számítása szikes talajok telítési kivonataiban. *Agrokémia és Talajtan*. **28**. 45—64. 1979.
- [12] DARAB K., RÉDLY L-NÉ & CSILLAG J.: Az ionaktivitás mérése és számítása szikes talajok telítési kivonataiban. *Agrokémia és Talajtan*. **28**. 399—410. 1979.
- [13] DAVIES, C. W.: *Ion association*. Butterworths. London. 1962.
- [14] *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. (Ed.: RICHARDS, L. A.) USDA Handbook No. 60. Washington, D. C. 1954.
- [15] ERDEY-GRÚZ T.: Az oldott ionok egymás közötti kölcsönhatása. (In: ERDEY-GRÚZ T.: *Transzportfolyamatok vizes oldatokban*.) 357—399. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1971.
- [16] GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L.: *Solutions, minerals and equilibria*. Harper—Row. New York. 1965.
- [17] GARRELS, R. M. & THOMPSON, M. E.: A chemical model for sea water at 25 °C and one atmosphere total pressure. *Amer. J. Sci.* **260**. 57—66. 1962.
- [18] HASSETT, J. J. & JURINAK, J. J.: Effect of ion-pair formation on calcium and magnesium ion activities in aqueous carbonate solutions. *Soil Sci.* **111**. 91—94. 1971.

- [19] KHASAWNEH, F. E.: Solution ion activity and plant growth. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 426—436. 1971.
- [20] LINDSAY, W. L.: *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons. New York. 1979.
- [21] MARION, G. M. & BABCOCK, K. L.: Predicting specific conductance and salt concentration in dilute aqueous solutions. *Soil Sci.* **122**, 181—187. 1976.
- [22] MARION, G. M. & BABCOCK, K. L.: The solubilities of carbonates and phosphates in calcareous soil suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 724—728. 1977.
- [23] MATTIGOD, S. V. & SPOSITO, G.: Estimated association constants for some complexes of trace metals with inorganic ligands. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 1092—1097. 1977.
- [24] MINKIN, M. B., JENDOVICKIJ, A. P. & LEVCSENKO, V. M.: Asszociácija ionov v pocsvenüh rasztvorah. *Pocsvovedenie* (2) 49—58. 1977.
- [25] NAKAYAMA, F. S.: Calcium activity, complex and ion-pair in saturated CaCO_3 solutions. *Soil Sci.* **106**, 429—434. 1968.
- [26] OSTER, J. D. & MCNEAL, B. L.: Computation of soil solution composition variation with water content for desaturated soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 436—442. 1971.
- [27] PACSEPSZKIJ, JA. A. & PONYIZOVSKIJ, A. A.: O rászcsote aktivnosztyej ionov v pocsvenüh rasztvorah. *Pocsvovedenie* (1) 52—61. 1980.
- [28] PONYIZOVSKIJ, A. A., PACSEPSZKIJ, JA. A. & ASCSIAN, T. O.: Rasztvorimoszty gipsza i kalcita v pocsvenüh rasztvorah, vodnüh vitjazskah i filtratah, polucsennüh pri promüvanii pocsv. *Vesztn. Moszk. UN.-TA. Szer. 17. Pocsvovedenie* (3) 58—62. 1983.
- [29] PYTKOWICZ, R. M., DUEDALL, I. W. & CONNORS, D. N.: Magnesium ions: activity in seawater. *Science*. **152**, 640—642. 1966.
- [30] RAO, T. S., PAGE, A. L. & COLEMAN, N. T.: The influence of ionic strength and ion-pair formation between alkaline-earth metals and sulfate on Na-divalent cation-exchange equilibria. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**, 639—643. 1968.
- [31] RÉDLY M. & DARAB K.: The évaluation of physico-chemical processes from the point of view of alkali soil amelioration. *Agrokémia és Talajtan* **30**, Suppl. 178—188. 1981.
- [32] SCHNITZER, M. & HANSEN, E. H.: Organo-metallic interactions in soils: 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal—fulvic acid complexes. *Soil Sci.* **109**, 333—340. 1970.
- [33] SILLÉN, L. G. & MARTELL, A. E.: Stability constants of metal-ion complexes. I. *The Chem. Soc. London*. 1964.
- [34] SPOSITO, G.: *The thermodynamics of soil solutions*. Clarendon Press. Oxford. 1981.
- [35] SPOSITO, G. & MATTIGOD, S. V.: On the chemical foundation of the sodium adsorption ratio. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **41**, 323—329. 1977.
- [36] STUMM, W. & MORGAN, J. J.: *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons. New York. 1981.
- [37] TANJI, K. K.: Solubility of gypsum in aqueous electrolytes as affected by ion association and ionic strengths up to 0,15 M and at 25 °C. *Environm. Sci. Technol.* **3**, 656—661. 1969.
- [38] TANJI, K. K.: Predicting specific conductance from electrolytic properties and ion association in some aqueous solutions. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**, 887—890. 1969.
- [39] TANJI, K. K. et al.: A computer method for predicting salt concentrations in soils at variable moisture contents. *Hilgardia*. **38**, 307—318. 1967.

Érkezett: 1984. november 19.

New Results in the Study of the Electrostatic Interactions of Ions in Soil Saturation Extracts

J. CSILLAG and K. DARAB

Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

The soil solution may be considered as a mixed electrolyte solution of varying chemical composition and ionic strength. Due to the electrostatic interactions of the dissolved components, different species ("free" hydrated ions, ion-pairs, complexes or molecules) are present in the solution. The physico-chemical properties of the solutions are determined by the concentrations and ratios of these species, and not by the measured ion concentrations. Chemical speciation, being a newly developing branch of physico- and analytical chemistry, investigates the actual forms of the components, the distribution of the species, that is, the actual composition of the electrolyte solution.

During chemical analyses the ion-pairs and/or some complexes with low stability dissociate, therefore the measured "total" ion concentrations of the components exceed the actual concentrations of "free" ions. It is possible, however, to estimate the actual composition of a mixed electrolyte solution by the method of successive approximation.

A model has been developed and applied to compute the concentrations (c_i) and activities (a_i) of "free" ions and the ion-pair concentrations ($c_{1,2}$), from the measured "total" ion concentrations (c_t) of soil saturation extracts, with the help of the thermodynamic dissociation constants of ion-pairs (K_d) and the ion activity coefficients (γ).

It has been demonstrated that the electrostatic interactions of ions influence the physico-chemical behaviour of the liquid phase in the soil, in the following ways:

1. The quantity of charged species decreases in the solution due to ion-pairing, therefore the ionic strength and EC of the solution are less than expected on the basis of the measured ion concentrations (Table 3, Fig. 1).

2. The speciation analysis of the saturation extracts of alkali soils shows that:

- a) Due to the high concentration of Na^+ in the solutions, the Na^+ containing ion-pairs dominate among ion-pairs (Table 3) despite the fact that the participation of the univalent Na^+ in ion-pair formation is relatively slight (1—7%).

- b) Ion-pairs containing Ca^{2+} and Mg^{2+} are present in low concentrations (Table 3) in spite of the fact that they represent a large part of the total dissolved quantity of divalent cations (17—69% and 18—79%, respectively).

- c) The concentrations of CaOH^+ and MgOH^+ ion-pairs are negligible in the studied soil extracts (Table 4).

3. It has been demonstrated that the activities of "free" ions, characterizing soil chemical processes and equilibria (e.g. dissolution, precipitation, ion-exchange) are significantly less than the measured ion concentrations (Figs. 2, 3). The difference can be attributed both to the short-range or "specific" electrostatic interactions of ions (ion association) and to the long-range or non "specific" interactions (activity coefficients).

4. It has been proved that the SAR value of the soil extracts is higher if the electrostatic interactions of ions are taken into consideration (Table 5, Fig. 5). Evaluation of the Na adsorption isotherm has led to the conclusion, that to a given Na^+ saturation of the solid phase of the soil, a higher actual sodium equivalent fraction belongs in the solution, than it is expected on the basis of the measured ion concentrations (Fig. 6). The selectivity of the adsorbent for Na^+ is overestimated if, instead of "free" ion activities, the measured ion concentrations are used in the calculation of the selectivity coefficient (Fig. 7).

5. The electrostatic interactions of ions decrease the ratio of $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ activities in the

solution and, consequently, the apparent second dissociation constant of carbonic acid (Fig. 8), and they influence the solubility of CaCO_3 (Table 6).

Table 1. The minimum and maximum values of the measured "total" ion concentrations ($\text{mol/l} \cdot 10^3$) in the soil saturation extracts. (1) No. of profile. "A": Na_2CO_3 and NaHCO_3 dominate in the soil saturation extracts. "B": Na_2SO_4 dominates in the soil saturation extracts. *Not measured.

Table 2. The relationship between the "K" values and the ionic strength of the solution. (1) Ionic strength, mol/l . For K_d and "K" see equations (2) and (3) in the text.

Table 3. The actual electrolyte composition of the soil saturation extracts (the mean values of the concentrations of different species). (1) Species. (2) Group and No. of profile. For "A" and "B" see Table 1. $[\]_f$: The mean value of "free" ion concentrations. $[\]$: The mean value of ion-pair concentrations. \bar{I}_i : The mean value of ionic strengths calculated from measured ion concentrations. \bar{I}_f : The mean value of ionic strengths calculated from "free" ion concentrations and charged ion-pair concentrations.

Table 4. CaOH^+ and MgOH^+ ion-pairs in the soil saturation extracts. (1) Group and No. of profile. (2) Number of samples. 1. The mean values of CaOH^+ and MgOH^+ ion-pair concentrations, mol/l . 2. The mean values of CaOH^+ and MgOH^+ ion-pair concentrations in the percentage of "free" ion concentrations. For "A" and "B" see Table 1.

Table 5. Values of the slopes of the linear regression equations between the $(\text{SAR})_i$ — $[\text{SAR}]_i$, $[\text{SAR}]_f$ — $[\text{SAR}]_i$ and $(\text{SAR})_f$ — $[\text{SAR}]_i$ functions. (1) Dependent variable. (2) Number of samples. (3) Slope (regression coefficient). (4) Determination coefficient. $[\text{SAR}]_i$: SAR calculated from measured ion concentrations. $(\text{SAR})_i$: SAR calculated from the measured ion concentrations multiplied by the ion activity coefficients (γ in Fig. 4). $[\text{SAR}]_f$: SAR calculated from "free" ion concentrations. $(\text{SAR})_f$: SAR calculated from "free" ion activities.

Table 6. Ion activity products of CaCO_3 in soil saturation extracts. (1) No. of profile and depth of horizon, cm . () : Activities calculated from measured ion concentrations. ()_f: Activities calculated from "free" ion concentrations.

Fig. 1. The relationship between the measured EC and the ionic strength of the soil saturation extracts. I_i : Ionic strength calculated from measured ion concentrations. I_f : Ionic strength calculated from "free" ion concentrations.

Fig. 2. The measured ion concentrations (c_i) and the "free" ion activities (a_f) of two soil profiles. A. Carbonate containing solonchak soil (Apaj-1). B. Sulphate containing solonetz soil (Mezötúr-7). Vertical axis: Depth, cm .

Fig. 3. Measured ion concentrations (c_i or $[\]_i$) and "free" ion activities (a_f or $()_f$) as functions of the ionic strength. For I_i see Fig. 1.

Fig. 4. Ion activity coefficients calculated from measured and "free" ion concentrations γ : Activity coefficients calculated from measured ion concentrations (solid line, black signs). γ_f : Activity coefficients calculated from "free" ion concentrations (dashed line, white signs). For I_i see Fig. 1.

Fig. 5. The effect of the electrostatic interactions of ions on the "sodium adsorption ratio" of soil saturation extracts. For $[\text{SAR}]_i$ and $(\text{SAR})_f$ see Table 5.

Fig. 6. Cation exchange isotherm plotted for some of the studied soils. Y_{Na} : The equivalent fractions of Na^+ on the solid phase, and X_{Na} : in the soil saturation extracts. $[\text{X}_{\text{Na}}]_i$: Calculated from measured ion concentrations. $(\text{X}_{\text{Na}})_f$: Calculated from "free" ion activities.

Fig. 7. The correlation between the selectivity coefficient (K') and the mole fraction of exchangeable Na^+ (M_{Na}), with taking into account ion-pairing ($(K')_i$) and without taking into account ion-pairing ($(K')_f$).

Fig. 8. The apparent second dissociation constant of carbonic acid (K_{d_2}) as a function of the ionic strength in Na_2CO_3 - NaHCO_3 solutions. For I_i see Fig. 1. t: Without taking into account ion-pairing; f: with taking into account ion-pairing.

Computer-Modell zur Untersuchung der elektrostatischen Wechselwirkungen von Ionen in Sättigungsauszügen der Böden

J. CSILLAG und K. DARAB

Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrikulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Zusammenfassung

Die Bodenlösung kann als eine Elektrolytlösung von veränderlicher chemischer Zusammensetzung und Ionenstärke betrachtet werden. Die aufgelösten Komponenten können wegen ihren aufeinander einwirkenden elektrostatischen Wechselwirkungen in verschiedenen Formen in der Lösung gegenwärtig sein: als „freie“, hydratisierte Ionen, als Ionenpaare, als Komplexe oder Moleküle. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lösungen werden durch die Konzentration und das Verhältnis dieser Ionenformationen bestimmt, und nicht durch die mit der üblichen chemischen Analyse gemessenen Ionenkonzentrationen. Die chemische „speciation“, welche eine sich neu entwickelnde Richtung der physikalischen- und analytischen Chemie bildet, befasst sich mit den tatsächlichen Ionenformationen der gelösten Komponenten, mit deren quantitativer Verteilung, d. h. mit der tatsächlichen Zusammensetzung der Elektrolytlösungen.

Im Laufe der üblichen chemischen Analysenverfahren zerfallen die Ionenpaare — bzw. einige Komplexe von geringerer Stabilität — weshalb die bestimmte „gesamte“ Ionenkonzentration der Komponenten grösser ist, als die tatsächlichen Konzentrationswerte der „freien“ Ionen. Mit Hilfe der sukzessiven Approximationsmethode besteht die Möglichkeit für eine annähernde Bestimmung der tatsächlichen Zusammensetzung der Elektrolytlösung.

In unserem Modell haben wir aus den bestimmten „gesamten“ Ionenkonzentrationen (c_i) der Sättigungsauszüge die Konzentration der „freien“ Ionen (c_f), deren Aktivität (a_f) und die Ionenpaarkonzentrationen ($c_{1,2}$) berechnet. Dabei haben wir die thermodynamischen Dissoziationskonstanten (K_d) der Ionenpaare und die Aktivitätskoeffizienten der Ionen (γ) in Betracht genommen.

Es wurde nachgewiesen, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Flüssigkeitsphase des Bodens beeinflussen, und zwar:

1. Infolge der Ionenpaarbildung nimmt die Menge der über eine elektrische Ladung verfügenden Teilchen ab, weshalb die Ionenstärke und die elektrische Leitfähigkeit der Lösung geringer ist als dies aufgrund der gemessenen analytischen Konzentrationen zu erwarten wäre (Tab. 3., Abb. 1.).

2. Die Analyse der Mengenverteilung der in den Sättigungsauszügen der Szikböden in gelöster Form anwesenden Teilchen ergab folgendes:

a) Infolge der hohen Na^+ -Konzentration in den Lösungen ist die Konzentration der Na-haltigen Ionenpaare die grösste (Tab. 3.). Dies beträgt aber nicht mehr als 1—7% des gesamten, in der Lösung enthaltenen Na^+ -s.

b) Die Konzentration der Ca- und Mg-haltigen Ionenpaare ist gering (Tab. 3.), trotzdem sie einen beträchtlichen Teil der Gesamtmenge der zweiwertigen Kationen in der Lösung ausmachen (17—69%, bzw. 18—79%).

c) Die Konzentration der CaOH^+ - und MgOH^+ -Ionenpaare konnte in den untersuchten Bodenauszügen vernachlässigt werden (Tab. 4.).

3. Es wurde nachgewiesen, dass die Aktivität der „freien“ Ionen, die die bodenchemischen Vorgänge und Gleichgewichte (z. B. die Löslichkeit, die Ausfällung, den Ionenaustausch) kennzeichnet, signifikant geringer ist als die gemessenen Ionenkonzentrationswerte. Diese Abweichung wird durch die elektrostatischen Wechselwirkungen, und zwar durch solche von geringer Reichweite (s. g. „spezifische“, Ionenassoziationen verursachende), und durch solche

von grosser Reichweite (s. g. „nicht spezifische“, durch den Aktivitätskoeffizienten gekennzeichnete) gemeinsam verursacht (Abb. 2. und 3.).

4. Es wurde bewiesen, dass der SAR-Wert der Bodenauszüge grösser ist, wenn die elektrostatischen Ionenwechselwirkungen in Betracht genommen werden (Tab. 5., Abb. 5.). Aufgrund der Na-Adsorptionsisotherme ist ersichtlich, dass zu einer gegebenen Na-Sättigung der festen Phase in der Wirklichkeit in der Lösung ein grösserer Äquivalentbruch der Na^+ -Ionen zugeordnet ist als dies aufgrund der gemessenen Ionenkonzentrationen zu erwarten wäre (Abb. 6.). Wir überwerten die Na^+ -Selektivität der Adsorbenten, wenn wir zur Berechnung der Selektivitätskoeffizienten die gemessenen Ionenkonzentrationen anstelle der Aktivität der „freien“ Ionen verwenden (Abb. 7.).

5. Die elektrostatischen Ionenwechselwirkungen senken das Aktivitätsverhältnis $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ der Lösungen, und infolge dessen auch die scheinbare zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure (Abb. 8.), und verschieben die Löslichkeit von CaCO_3 (Tab. 6.).

Tab. 1. Minimum- und Maximumwerte der gemessenen „gesamten“ Ionenkonzentrationen der Sättigungsauszüge der Böden ($\text{mol/l} \cdot 10^3$). (1) Bezeichnung des Bodenprofils. „A“: Sättigungsauszüge der Böden, in denen Na_2CO_3 und NaHCO_3 das vorherrschende Salz sind. „B“: Sättigungsauszüge der Böden, in denen das Na_2SO_4 dominiert. *: keine Messergebnisse.

Tab. 2. „K“-Werte in der Funktion der Ionenstärke der Lösung. (1) Ionenstärke, mol/l . K_a und „K“: siehe Gleichungen (2) und (3) im Text.

Tab. 3. Tatsächliche Elektrolytzusammensetzung der Sättigungsauszüge der Böden (Mittelwerte der Konzentrationen der verschiedenen Ionenformationen je Bodenprofil). (1) Ionenformationen. (2) Bezeichnung des Bodenprofils. „A“ und „B“: siehe Tab. 1. $[\]_f$: Mittelwerte der Konzentrationen der „freien“ Ionen in den einzelnen Bodenprofilen; $[\]$: Mittelwerte der Konzentrationen der Ionenpaare in den einzelnen Bodenprofilen; \bar{I}_f : Mittelwert der aus den gemessenen Ionenkonzentrationen berechneten Ionenstärkewerten in den einzelnen Bodenprofilen; \bar{I} : Mittelwert der aus der Konzentration der „freien“ Ionen und aus derjenigen der Ionenpaare mit elektrischer Ladung berechneten Ionenstärkewerten in den einzelnen Bodenprofilen.

Tab. 4. CaOH^+ - und MgOH^+ -Ionenpaare in den Sättigungsausügen der Böden. (1) Bezeichnung des Bodenprofils. (2) Anzahl der Bodenauszüge. 1. CaOH^+ - und MgOH^+ -Ionenpaarkonzentrationen (Mittelwerte je Bodenprofil, mol/l); 2. CaOH^+ - und MgOH^+ -Ionenpaarkonzentrationen in % der Konzentrationen der „freien“ Ionen (Mittelwerte je Bodenprofil). „A“ und „B“: s. Tab. 1.

Tab. 5. Richtungstangentenwerte der linearen Regressionsgeraden $(\text{SAR})_t - [\text{SAR}]_f$, $[\text{SAR}]_f - [\text{SAR}]_t$ und $(\text{SAR})_t - [\text{SAR}]_t$. (1) Abhängige Variable. (2) Bezeichnung der Bodenauszüge. (3) Richtungstangente der Geraden. (4) Determinationskoeffizient. $[\text{SAR}]_f$: Aus der gemessenen Ionenkonzentration berechneter SAR-Wert; $(\text{SAR})_t$: Aus dem Produkt der gemessenen Ionenkonzentrationen und Aktivitätskoeffizienten (γ -Werte in Abb. 4.) berechneten SAR-Werte; $[\text{SAR}]_f$: Aus der Konzentration der „freien“ Ionen berechneten SAR-Werte; $(\text{SAR})_t$: Aus der Aktivität der „freien“ Ionen berechneten SAR-Werte.

Tab. 6. Ionenaktivitätsprodukte von CaCO_3 in Sättigungsausügen der Böden. (1) Bezeichnung des Bodenprofils, Tiefe des Horizontes (cm); $(\)_f$: aus gemessenen Ionenkonzentrationen berechnete Ionenaktivitätswerte; $(\)$: aus den Konzentrationen der „freien“ Ionen berechnete Ionenaktivitätswerte.

Abb. 1. Zusammenhang zwischen der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit (EC) und der Ionenstärke der Sättigungsauszüge der Böden. I_f : aus den gemessenen Ionenkonzentrationen berechnete Ionenstärke; I : aus den Konzentrationen der „freien“ Ionen berechnete Ionenstärke.

Abb. 2. Durch Messung gewonnene Ionenkonzentrationswerte (c_i) und Aktivitätswerte der „freien“ Ionen (a_f) der Sättigungsauszüge von zwei Bodenprofilen. A. Karbonathaltiger Solonchakboden (Apaj-1). B. Sulfathaltiger Solonetzboden (Mezötúr-7). Ordinate: Tiefe des Horizontes, cm.

Abb. 3. Werte der gemessenen Ionenkonzentration (c_i oder $[]_i$) und der Aktivität der „freien“ Ionen (a_i oder $()_i$) in der Funktion der Ionenstärke. I_1 : s. Abb. 1.

Abb. 4. Ionenaktivitätskoeffizienten berechnet aufgrund der gemessenen Ionenkonzentrationen und der Konzentrationen der „freien“ Ionen. γ : Aktivitätskoeffizienten berechnet aufgrund der gemessenen Ionenkonzentrationen (fortlaufende Linie, dunkle Zeichen); γ_f : Aktivitätskoeffizienten berechnet aufgrund der Konzentration der „freien“ Ionen (gestrichelte Linie, weisse Zeichen). I_1 : s. Abb. 1.

Abb. 5. Wirkung der elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen auf die Na-Adsorptionsverhältnisse in den Sättigungsausüngen der Böden. $[SAR]_i$ und $(SAR)_f$: s. Tab. 5.

Abb. 6. Kationenaustausch-Isotherme aufgrund von Angaben einiger untersuchter Böden. Y_{Na} : Na^+ -Äquivalentbruch im Falle der festen Phase; X_{Na} : in den Sättigungsausüngen der Böden; $[X_{Na}]_i$: berechnet aus den gemessenen Ionenkonzentrationen; $(X_{Na})_f$: berechnet aus den Aktivitätswerten der „freien“ Ionen.

Abb. 7. Korrelation zwischen dem Selektivitätskoeffizienten des Kationenaustausches (K') und der Molfraktion der austauschbaren Na^+ (M_{Na}), mit $[(K')_f]$ und ohne $[(K')_i]$ in Betrachtung der Ionenpaarbildung.

Abb. 8. Abhängigkeit der scheinbaren zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure (K_{a2}) von der Ionenstärke der Lösung in Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ -Lösungen. I_1 : s. Abb. 1.; t: ohne in Betrachtung der Ionenpaarbildung; f: mit in Betrachtung der Ionenpaarbildung.

Новые результаты изучения электростатического взаимодействия ионов в насыщенных почвенных вытяжках

Ю. ЧИЛЛАГ и К. ДАРАБ

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии Венгерской Академии Наук, Будапешт

Резюме

Почвенный раствор можно принять за сложный электролит с изменчивым химическим составом и ионной силой. В результате электростатического взаимодействия между растворенными компонентами, последние находятся в растворе в различных формах, как «свободные», гидратированные ионы, ионные пары, комплексы и молекулы. Физико-химические свойства растворов определяются, прежде всего, концентрацией и соотношением частичек указанной формы, а не ионными концентрациями, определенными обычными химическими анализами. Химическая „precipitation“, которая является новым, развивающимся направлением в физической и аналитической химии, занимается с действительными формами частичек растворенных компонентов, с их количественным распределением, т. е. с действительным составом электролитического раствора.

В ходе обычного химического анализа ионные пары — или может быть отдельные, менее стабильные комплексы — распадаются, поэтому измеренные «тотальные» ионные концентрации компонентов выше, чем действительные концентрации «свободных» ионов. Метод суксесивной аппроксимации позволяет приближенно определить действительный состав сложного электролитического раствора.

В нашей модели по «тотальной» ионной концентрации, измеренной в насыщенных почвенных вытяжках (c_i), рассчитали концентрацию «свободных» ионов (c_f), их активности (a_f) и концентрации ионных пар ($c_{1,2}$), учитывая термодинамические постоянные диссоциации ионных пар (K_d) и коэффициенты активности ионов (γ).

Показали, что электростатические взаимодействия ионов оказывают влияние на физико-химические свойства жидкой фазы почв:

1. В результате образования ионных пар снижается количество заряженных частичек, поэтому ионная сила раствора и электропроводность меньше, чем это ожидалось бы на основе измеренных аналитических концентраций (Табл. 3, Рис. 1).

2. По анализу количественного распределения растворенных форм частичек в насыщенных вытяжках из засоленных почв следует:

а) Вследствие высокой концентрации ионов натрия в растворах концентрация ионных пар, содержащих ионы натрия самая высокая (Табл. 3). Но это составляет не более 1—7%-ов от общего количества ионов натрия, находящихся в растворе.

б) Концентрация ионных пар, содержащих кальций и магний, невысокая (Табл. 3), несмотря на то, что они составляют значительную часть от общего содержания двухвалентных катионов, находящихся в растворе (17—69% или 18—79%).

с) Концентрацией ионных пар CaOH^+ и MgOH^+ в изученных почвенных вытяжках можно пренебречь (Табл. 4).

3. Показали, что активность «свободных» ионов, характеризующая почвенные химические процессы и равновесия (например, растворение, выпадение в осадок, обмен ионов), достоверно ниже величин измеренных ионных концентраций. Разница вызвана «специфическими» (вызывающими ассоциацию ионов) с небольшим радиусом действия и не «специфическими» (характеризующимися коэффициентом активности), с большим радиусом действия, электростатическими взаимодействиями ионов (Рис. 2, 3).

4. Доказали, что при учёте электростатических взаимодействий ионов получаем более высокие значения SAR почвенных вытяжек (Табл. 5, Рис. 5). На основе адсорбционной изотермы натрия видно, что для определенного насыщения твердой фазы натрием в растворе в действительности находится больше эквивалентных фракций ионов натрия, чем ожидалось бы на основе измеренных концентраций (Рис. 6). Мы преувеличиваем селективность адсорбента на Na^+ , если для расчета коэффициента селективности используем измеренные ионные концентрации вместо свободной ионной активности (Рис. 7).

5. Электростатические взаимодействия ионов снижают соотношение активности $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ растворов, и так вторую показную постоянную диссоциации угольной кислоты (Рис. 8), и сдвигают растворимость CaCO_3 (Табл. 6).

Табл. 1. Минимальные и максимальные величины «totalных» концентраций, измеренных в насыщенных почвенных вытяжках (мол/л $\cdot 10^3$). (1) Обозначение разреза. «А»: Насыщенные почвенные вытяжки, в которых господствующими солями являются Na_2CO_3 и NaHCO_3 . «В»: Насыщенные почвенные вытяжки, в которых доминирует Na_2SO_4 . * Не измеряли.

Табл. 2. Величины «К» в функции ионной силы раствора. (1) Ионная сила, мол/л. K_d и «К»: смотри в уравнениях (2) и (3) в тексте.

Табл. 3. Действительный электролитический состав насыщенных почвенных вытяжек (средние по разрезам концентрации различных форм частичек). (1) Формы частичек. (2) Обозначение разреза. «А» и «В» смотри в таблице 1. []_r: Средние значения «свободных» ионных концентраций в отдельных разрезах; []: Средние величины концентраций ионных пар в отдельных разрезах; \bar{I}_i : Средние величины ионных сил, рассчитанных по измеренным ионным концентрациям в отдельных разрезах; \bar{I}_f : Средние величины ионных сил, рассчитанные по концентрации «свободных» ионов и концентрациям ионных пар, имеющих заряд, в отдельных почвенных разрезах.

Табл. 4. Ионные пары CaOH^+ и MgOH^+ в насыщенных почвенных вытяжках. (1) Обозначение разреза. (2) Номер почвенной вытяжки. 1. Концентрации ионных пар CaOH^+ и MgOH^+ (средние величины по отдельным разрезам, мол/л); 2. Концентрации ионных пар CaOH^+ и MgOH^+ в процентах от концентраций «свободных» ионов (средние величины по отдельным разрезам). «А» и «В» смотри в таблице 1.

Табл. 5. Величины тангенса угла наклона линейных уравнений регрессий $(SAR)_i$, $-(SAR)_{i_1}$, $[SAR]_{i_1} - [SAR]_{i_1}$ и $(SAR)_{i_1} - [SAR]_{i_1}$. (1) Зависимая переменная. (2) Номер почвенной вытяжки. (3) Тангенс угла наклона уравнений. (4) Коэффициент детерминации. $[SAR]_{i_1}$: Величина SAR, рассчитанная по измеренной ионной концентрации; $(SAR)_{i_1}$: Величина SAR, рассчитанная по произведению измеренных ионных концентраций и коэффициентов активности (величины γ на рис. 4); $[SAR]_{i_1}$: величины SAR, рассчитанные по концентрации «свободных» ионов; $(SAR)_{i_1}$: Величины SAR, рассчитанные по активности «свободных» ионов.

Табл. 6. Произведения ионной активности $CaCO_3$ в насыщенных почвенных вытяжках. (1) Обозначение разреза, глубина горизонта (см); ()_i: Величины ионной активности, рассчитанные по измеренным ионным концентрациям; ()_{i_1}: Величины ионной активности, рассчитанные по концентрациям «свободных» ионов.

Рис. 1. Связь между ионной силой насыщенных почвенных вытяжек и измеренной электропроводностью (ЕС). I_i : Ионная сила, рассчитанная по измеренной ионной концентрации; I_{i_1} : Ионная сила, рассчитанная по концентрации «свободных» ионов.

Рис. 2. Ионная концентрация (c_i) насыщенных вытяжек из почв двух разрезов и величины активности (a_i) «свободных» ионов. А. Карбонатный солончак (Апай-1). В. Сульфатный солонец (Мезётур-7). По вертикальной оси: глубина почвенного горизонта, см.

Рис. 3. Величины измеренной ионной концентрации (c_i или $[]_i$) и активности «свободных» ионов (a_i или $()_i$) в функции ионной силы. I_i : смотри на рисунке 1.

Рис. 4. Коэффициенты активности ионов, рассчитанные по измеренной концентрации и концентрации «свободных» ионов. γ_i : Коэффициенты активности, рассчитанные по измеренной ионной концентрации (сплошная линия, темные обозначения); γ_{i_1} : Коэффициенты активности, рассчитанные по концентрации «свободных» ионов (пунктирная линия, белые обозначения). I_i : смотри на рисунке 1.

Рис. 5. Влияние электростатического взаимодействия ионов на соотношение адсорбции ионов натрия в насыщенных почвенных вытяжках. $[SAR]_{i_1}$ и $(SAR)_{i_1}$ смотри в таблице 5.

Рис. 6. Изотерма катионного обмена на основе некоторых данных, полученных для почв. Y_{Na} : Эквивалентные фракции натрия в твердой фазе; X_{Na} : В насыщенных почвенных вытяжках; $[X_{Na}]_{i_1}$: При расчете по измеренной ионной концентрации; $(X_{Na})_{i_1}$: При расчете по активности «свободных» ионов.

Рис. 7. Корреляция между коэффициентами селективности катионного обмена (K') и обменной молярной фракцией ионов натрия (M_{Na}) с учетом образования ионных пар $[(K')_i]$ и без него $[(K')_i]$.

Рис. 8. Зависимость второй показной постоянной диссоциации угольной кислоты (K_{d_2}) от ионной силы раствора в растворах $Na_2CO_3 - NaHCO_3$. I_i : смотри на рис. 1; t : без учета образования ионных пар; f : при учете образования ионных пар.