

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 539.24:539.211

ВЛИЯНИЕ ПРЕАДСОРБИРОВАННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ДИСПЕРСНОСТЬ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОЧВ

© 2019 г. Г. Н. Курочкина*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения Российской академии наук (ИФХ и БПП РАН),
Россия 142290, Пушкино Московской области, ул. Институтская, 2

*e-mail: colloid41@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.03.2018 г.

После доработки 16.05.2018 г.

Принята к публикации 21.06.2018 г.

На основании адсорбционных исследований выяснены особенности формирования наноадсорбционных слоев полиэлектролитов (ПЭ) алифатического строения с образованием минералорганической матрицы на поверхности глинистых минералов и почв (каолинит, монтмориллонит, кварцевый песок, серая лесная и черноземная почвы). Установлено, что величины предельной адсорбции полиакриламида (ПАА) и полиакриловой кислоты (ПАК) на всех минералах значительно больше, чем расчетные, необходимые для образования монослоя. Это свидетельствует об адсорбции на поверхности не только отдельных макромолекул, но и вторичных структур ПЭ типа пачек или фибрилл, определяющих кластер-матричную структуру модифицированной поверхности. Исследование электроповерхностных свойств (электрофоретической подвижности, электрокинетического потенциала, рН и электропроводности), адсорбционно-модифицированных ПЭ суспензий минералов и почв, подтвердили различия в механизме адсорбции от физической до хемосорбции с образованием поверхностных соединений как за счет различия полярных групп ПЭ, так и вида минерала. Показано, что модификация поверхности минералов и почв органическими веществами, по-разному влияет на дисперсность, пористость, средние радиусы пор, суммарную площадь поверхности и объем порового пространства как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения размеров. При этом она приводит к существенному изменению дифференциального объема пор и более однородному распределению его по размерам.

Ключевые слова: минерал, почва, полиэлектролиты, поверхность, адсорбция, кластер, дисперсность, пористость, гидрофильность, текстура, фрактал

DOI: 10.1134/S0044185619020141

ВВЕДЕНИЕ

Органическая часть почвенного поглощающего комплекса (ППК) представлена, главным образом, гумусовыми веществами (ГВ), которые, в основном, существуют в форме минералорганических соединений. При этом формируются минералорганические матрицы, которые играют важную роль в почвообразовании и функционировании почв [1–5].

Образование на поверхности почвенных минералов минералорганических пленок носит островой характер и ведет к образованию зон, обладающие свойствами отличными от свойств исходной поверхности. В результате существенным образом меняется подвижность компонентов почвенного органического вещества, химическая и энергетическая неоднородность поверхности почвенных частиц и их поглощательная способ-

ность, амфифильные свойства почв и их структура в целом. Следовательно, любое изменение состояния поверхности неизбежно ведет к изменению агрегатного состояния почв, их структуры и сложения. Например, поглощение высокомолекулярных поверхностно-активных веществ, таких как полиэлектролиты, приводит к существенному изменению поверхностных свойств и повышению устойчивости агрегатов глинистых минералов и почв [6–11]. Поэтому исследование механизмов агрегативной устойчивости и структуры частиц глинистых минералов и почв в процессе адсорбции органических веществ, является актуальной проблемой в учении физикохимии поверхности и почвоведения.

Цель работы: изучение механизма адсорбции полиэлектролитов и их влияние на поверхность-

Таблица 1. Основные физические и химические характеристики исследуемых минералов

Минерал	Размер частиц, мкм	ЕКО, мг-экв/100 г	Теплота смачивания, кал/г	Удельная поверхность, м ² /г	Дзета-потенциал, мВ
Монтмориллонит (Пыжевское месторождение)	<0.05	100.0	35.5	41.6* 428.0**	-40.3
Каолинит (Глуховецкое месторождение)	1.0–1.5	1.0	1.3	11.2* 11.5**	-17.5
Кварцевый песок (Вольское месторождение)	1.18	0.8	–	8.7* 5.2**	-5.5

* По азоту, ** по воде.

Таблица 2. Основные физические и химические характеристики исследуемых почв

Почва	Гумус, %	ЕКО, мг-экв/100 г	pH (H ₂ O)	Ил, %	Удельная поверхность, м ² /г	Дзета-потенциал, мВ
Серая лесная, гор. А _{пах} , 0–20 см (Московская область)	2.30	17.80	6.45	14.3	8.86* 11.5**	-22.6
Чернозем выщелоченный, гор. А _{пах} , 0–12 см (Тульская область)	4.83	29.93	6.10	22.8	9.54* 69.62**	-14.0

* По азоту, ** по воде.

ные свойства и параметры дисперсной структуры глинистых минералов и почв.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве минеральных объектов исследования использовали глинистые минералы с различным типом структуры кристаллической решетки: монтмориллонит (Na-форма) из Пыжевского, каолинит из Глуховецкого, и кварцевый песок из Вольского месторождений, а также серую лесную почву с опытной полевой станции ИФХиБПП РАН, г. Пущино Московской области и черноземную почву Тульской области.

В качестве моделей почвенных органических веществ были использованы полиэлектролиты алифатического строения, содержащие в цепи макромолекулы карбоксильную или амидную группы – полиакриловую кислоту и полиакриламид. Оба полимера произведены в ООО “Гельсервис” (г. Саратов). Полиакриловая кислота имеет следующие характеристики: содержит активного вещества – 38%, динамическая вязкость по Брумфильду – 6 Па с, отношение вязкости ПАК к вязкости растворителя – воды (относительная вязкость) составляет: для 0.1% водного раствора – 1.096, для 1% – 1.40.

У полиакриламида марки Н-150В массовая доля нелетучих веществ составляет 90.4%, массовая доля остаточного акриламида – не более 0.02%,

молярная доля карбоксильных групп (степень гидролиза) находится в пределах 3–3.5%. Относительная вязкость ПАА при концентрации 0.01% составляет 1.13; а при концентрации 0.15% – 3.21. Характеристики минералов и почв приведены в табл. 1, 2.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что емкость обмена монтмориллонита, теплота смачивания, эффективная удельная поверхность больше, чем у других минералов. В то же время, каолиниты обладают более совершенной структурой и имеют разные степени кристалличности. Степень структурного совершенства образцов каолинита выражают рентгеновским коэффициентом Хинкли “С”. Наибольшей степенью совершенства структуры обладает природный глуховецкий каолинит (С = 1.38). Затем в порядке убывания величины С следует его тонкая фракция (С = 1.10) [12]. Содержание SiO₂ в кварцевом песке составляет 95–97%. У вольского кварцевого песка размер частиц – 1.182 мкм; индекс полидисперсности – 0.631; pH – 6.08; удельная поверхность по воде, м²/г – 5.2.

Адсорбцию ПЭ исследуемыми объектами изучали из разбавленных водных растворов в интервале концентраций от 1 × 10⁻⁵ до 1 × 10⁻¹%. Концентрацию ПЭ в растворе определяли вискозиметрическим методом. К навескам адсорбентов при концентрации твердой фазы 0.2; 1.0; 2.0% приливали растворы ПЭ различной concentra-

ции. Суспензию взбалтывали в течение одного часа, затем твердую и жидкую части суспензий разделяли центрифугированием. Центрифугат отбирали декантацией и определяли концентрацию полимера в растворе по калибровочным кривым. Адсорбцию ПЭ рассчитывали по формуле:

$$\Gamma \text{ (мг/г)} = (c_0 - c_t)V \times 10/m \quad (1)$$

или $\Gamma_1 \text{ (мг/м}^2\text{)} = (c_0 - c_t)V \times 10/mS,$

где Γ и Γ_1 величины адсорбции (мг/г и мг/м²), соответственно; c_0 – начальная концентрация и c_t – концентрация ПЭ в растворе к моменту времени t (г/100 мл или %); m – навеска адсорбента (г); V – объем растворителя (мл), S – удельная поверхность (м²/г). При проведении десорбции после адсорбции и декантации определенного количества раствора в осадок добавляли такое же количество растворителя (воды), затем перемешивали суспензию, центрифугировали и в растворе измеряли относительную вязкость. По калибровочной кривой определяли величину равновесной концентрации и, соответственно, величину десорбции (мг/г) или количество закрепленной на поверхности органической добавки (%).

При изучении кинетики адсорбции после взбалтывания суспензии “адсорбент-раствор ПЭ” смесь оставляли при комнатной температуре при 20–25°C на разные сроки, часы: 12; 24; 48; 96... и т.д. до установления равновесия. При этом после каждого срока выдерживания системы ее центрифугировали, затем отбирали центрифугат и измеряли вязкость.

По калибровочным кривым определяли концентрацию раствора после адсорбции и по полученным данным строили кинетические кривые зависимости “адсорбция–время”. Удельную поверхность измеряли по сорбции паров воды в вакуумно-сорбционной установке Мак-Бэна-Бакра с пружинными кварцевыми весами при 25 ± 0.1°C, а также по физической сорбции азота. Чувствительность пружин составляла 4–6 мкмоля на 1 грамм сорбента. По сорбции паров воды рассчитывали емкость монослоя и величину удельной поверхности, используя уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ [13]. Теплоту смачивания оценивали в адиабатическом калориметре типа Киселева–Ильина с постоянным эквивалентным теплообменом. Размер частиц, индекс полидисперсности и дзета-потенциал определяли анализатором гранулометрического состава “Zetasizer Nano ZS Malver” (Англия) [14]. Этот метод (технология рассеяния лазерного света) позволяет определять сразу несколько параметров дисперсной структуры: размер дисперсных частиц, их ζ -потенциал и количество высокодисперсных частиц – коэффициент полидисперсности, а также некоторые параметры, напрямую связанные с изучением взаимодействия дисперсных

частиц с жидкой фазой (рН, электропроводность, электрофоретическую подвижность). Среднюю величину диаметра частиц и индекса полидисперсности, а также ζ -потенциала рассчитывали из трех измерений для каждого образца.

Определение ζ -потенциала проводили по электрофоретической подвижности частиц в дисперсионной среде (воде) с погрешностью ±2 мВ. Расчеты ζ -потенциала производили по уравнению Генри (Henry's) в автоматическом режиме [14]:

$$\zeta = (3\eta u)/(2Df(ka)), \quad (2)$$

где u – электрофоретическая подвижность, D – диэлектрическая проницаемость жидкости, η – ее вязкость, $f(ka)$ – функция Генри (Henry's). D для воды = 81, $f(ka) = 1.5$ (аппроксимация Смолуховского) а $\eta = 0.01005$ при температуре 20°C и 0.00894 при температуре 25°C. Величину рН измеряли на лабораторном рН-метре “HANNA рН 211” (Германия).

Ртутно-порометрические исследования проводили на порометре фирмы “Micromeritics” модели “AutoPoreIV 9500” в широком интервале давлений 0.0036–413 МПа с учетом цилиндрической модели пор ($4V/A$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика адсорбции полиэлектролитов на минералах и почвах

Исследование кинетики адсорбции ПАК и ПАА показало, что равновесие адсорбции обоих ПЭ на минералах в основном достигало за 24–48 ч для разных концентраций и в зависимости от вида минерала.

Только для кварцевого песка с ПАК оно наступало быстрее за 3–4 ч, а для монтмориллонита при повышенных концентрациях – через 24–48 ч. При этом на этом минерале кинетическая кривая проходила через максимум, а затем падала, по-видимому, за счет процесса структурообразования в растворе полимера. На почвах адсорбционное равновесие обоих ПЭ достигало довольно быстро – за 24 ч, однако с увеличением времени контакта в системе почва-ПАК до 50 ч адсорбция для всех концентраций падала до малых величин. По-видимому, этот эффект обусловлен пептизацией обоих типов почв (серой лесной и черноземной) особенно при повышенных концентрациях твердой фазы, в результате чего вискозиметрические измерения адсорбции давали заниженные результаты. Поэтому при построении изотерм адсорбции ПАК на почвах использовали величины “квазиравновесной” адсорбции за 24 ч. При этом наибольшие величины адсорбции установлены для ПАК с каолинитом, содержащего положительно заряженные активные центры на поверх-

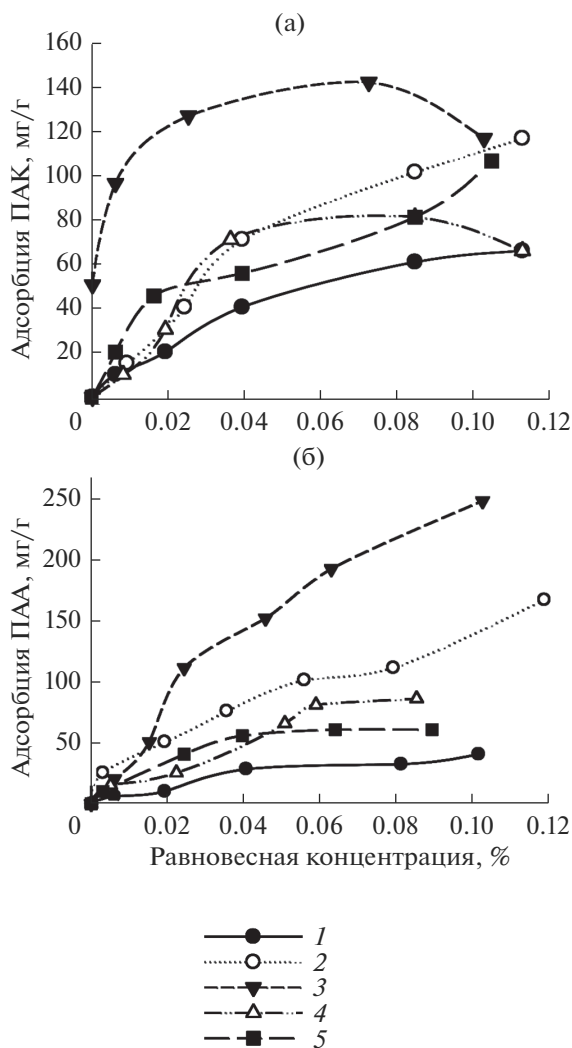


Рис. 1. Изотермы адсорбции ПАК (а) и ПАА (б) почвенными минералами и почвами: 1 – кварцевый песок, 2 – монтмориллонит, 3 – каолинит, 4 – серая лесная почва, 5 – чернозем.

ности. Они примерно в 1.5 раза больше, чем на монтмориллоните, что согласуется с данными, полученными на положительно заряженных синтетических алюмосиликатах [15, 16].

С ПАА процесс адсорбции на каолините и монтмориллоните проходил медленней по сравнению с ПАК, адсорбционное равновесие для некоторых систем достигало только к 96 ч, то есть значительно медленней, чем на синтетических алюмосиликатах [15, 16]. В отличие от минералов, на почвах – серой лесной и черноземе с ПАА уже к 48 ч на изотермах отмечались области насыщения. Различия в кинетике адсорбции ПАК и ПАА на всех адсорбентах, возможно, определяется не только кинетическим фактором, но и процессом структурообразования изучаемых ПЭ. Известно, что скорость адсорбции молекул полимера мало-

го размера обусловлена диффузией к поверхности и она больше скорости молекул полимера большего размера, причем часть поверхности пористого адсорбента может быть доступна только молекулам малых размеров [17]. Следовательно, для ПАК, имеющего более низкую молекулярную массу по сравнению с ПАА, время установления равновесия снижается. Кроме того с повышением концентрации ПЭ усиливается процесс образования агрегатов макромолекул типа пачек или фибрил, что также отражается на кинетике адсорбции.

Полученные данные свидетельствуют о том, что кинетика адсорбции в первый момент взаимодействия адсорбента с полимером максимальная и она определяется природой активных центров поверхности и составом активных групп ПЭ, то есть лимитируется химической стадией. В дальнейшем лимитирующей стадией адсорбции становится диффузия макромолекул к внешней поверхности адсорбента. Этим объясняются различия в скорости адсорбции ПЭ на минералах и почвах в зависимости от их природы и типа.

Исследование равновесной адсорбции ПАК и ПАА минералами и почвами

Изучение адсорбции полиэлектролитов показало, что она в значительной степени зависит не только от времени взаимодействия, но и от вида и концентрации твердой фазы и ПЭ, его относительной вязкости, характеризующей его молекулярную массу.

Исследование равновесной адсорбции ПАК и ПАА для разбавленных суспензий показало, что изотермы адсорбции на минералах и почвах имеют различный вид: восходящий, лангмюровский или S-образный (рис. 1). В результате некоторые из них, например, при адсорбции ПАК и ПАА на почвенных минералах подчиняются уравнению Ленгмюра, что позволило рассчитать константы этого уравнения.

Выявлено, что на почвах величины адсорбции ПЭ значительно меньше, чем на глинистых минералах и изменяются в пределах 50–70 мг/г. При этом черноземная почва, содержащая примерно в 2 раза больше гумуса по сравнению с серой лесной сильнее адсорбирует органические вещества, по-видимому, за счет более значительной органоминеральной матрицы. На всех минералах. – кварцевом песке, каолините, монтмориллоните и почвах величины адсорбции ПАА зависят также от концентрации твердой фазы, то есть соотношения фаз. Так, установлено, что с повышением концентрации твердой фазы от 0.2 до 2.0%-ной концентрации суспензии адсорбция падает более чем в 10 раз. Следовательно, чем уже соотношение фаз, тем меньше адсорбция ПЭ минеральны-

Таблица 3. Характеристики поверхностных адсорбционных слоев ПАА и ПАК исследуемыми почвами и минералами

Характеристики	Кварцевый песок	Каолинит	Монтмориллонит	Серая лесная почва	Чернозем
Полиакриламид					
Γ_{∞} , мг/г	13.0	240.0	160.0	59.0	82.0
Γ_T , мг/г	4.60	5.92	22.05	4.70	5.06
Число слоев (n)	2.83	40.55	7.26	12.55	16.21
Толщина адсорбционного слоя, нм*	84.9	1217.0	218.0	376.0	486.0
Γ_M , 0.1% ПАА, мг/г	12.0	225.0	110.0	50.0	75.0
Полиакриловая кислота					
Γ_{∞} , мг/г	60.0	140.0	110.0	78.0	100.0
Γ_T , мг/г	4.82	6.19	23.06	4.92	5.29
Число слоев (n)	12.4	22.62	4.77	15.87	18.90
Толщина адсорбционного слоя, нм*	124.0	226.0	47.7	159.0	189.0
Γ_M , 1% ПАК, мг/г	50.0	120.0	100.0	76.0	82.0

* Толщина монослоя ПАК = 0.010 мкм, а ПАА = 0.030 мкм [19].

ми компонентами почв. Это явление, по-видимому, можно объяснить уменьшением расстояния между дисперсными частицами и возникновением определенных условий, при которых часть ранее адсорбированных макромолекул способно дополнительно вступать во взаимодействие с поверхностью других частиц, образуя мостики “частица–макромолекула–частица” [17]. При этом выявлено, что на кварцевом песке для 10%-ной суспензий при адсорбции ПАА в области низких концентраций (до 0.08%) отмечались даже отрицательные величины, как и для адсорбции ПАК на синтетическом силикагеле [16]. Отрицательную адсорбцию можно объяснить преимущественной адсорбцией воды в начальной стадии взаимодействия, как это установлено для адсорбентов, модифицированных полимерами с полярными растворителями на гидрофильной поверхности [17]. Примером отрицательной адсорбции, установленной нами ранее, была адсорбция полиакриловой кислоты на синтетическом отрицательно заряженном силикагеле [16]. В этой работе Д.Л. Пинским предложено другое объяснение этого явления, а именно с точки зрения отрицательно – положительной адсорбции, когда в начальный момент времени (10–12 ч) наблюдается отрицательная адсорбция ПАК на силикагеле вследствие доминирования отталкивания одноименно заряженных молекул поверхностью адсорбентов (быстрый безбарьерный процесс).

Одновременно происходит более медленный процесс положительной адсорбции, требующий энергии активации. По истечении некоторого времени он начинает доминировать над отрицательной адсорбцией ПАК. В итоге, авторами об-

суждены механизмы наблюдаемого явления и предложен метод расчета кинетических параметров для кривых с отрицательно-положительной кинетикой адсорбции полиакриловой кислоты на отрицательно заряженных силика- и алюмосиликагелях. В связи с этим, основные закономерности адсорбции ПЭ на природных минералах изучали для разбавленной 0.2%-ной суспензии.

Установленные различия в величинах адсорбции ПЭ на минералах и почвах отразились на заполнении поверхности адсорбентов и формировании адсорбционных слоев. Учитывая возможность специфической адсорбции ПЭ для исследованных систем и, зная величину Γ_{∞} “экспериментальную” и Γ_{∞}' “теоретическую”, было подсчитано количество слоев адсорбированных полимеров на поверхности минералов и почв. Для этого сначала рассчитывали площадь q , которую занимает одно звено макромолекулы ПЭ, а затем количество адсорбированных слоев n на поверхности сорбента при условии, что плотность адсорбционного слоя равна плотности этого полимера. Расчет проводили по формулам, которые приводятся в работах [17, 18].

$$q = (M/dN)^{2/3}; \quad n = \Gamma_{\infty} qN/MS, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса основного звена цепи макромолекулы; d – плотность полимера, n – количество слоев адсорбтива; N – число Авогадро, S – удельная поверхность по азоту, м²/г. Плотности высушенных полимеров, определенные пикнометрически по бензолу (г/см³), отличались друг от друга (ПАК – 1.195, ПАА – 1.125).

Расчеты показали (табл. 3), что величины предельной адсорбции ПАА и ПАК, полученные из

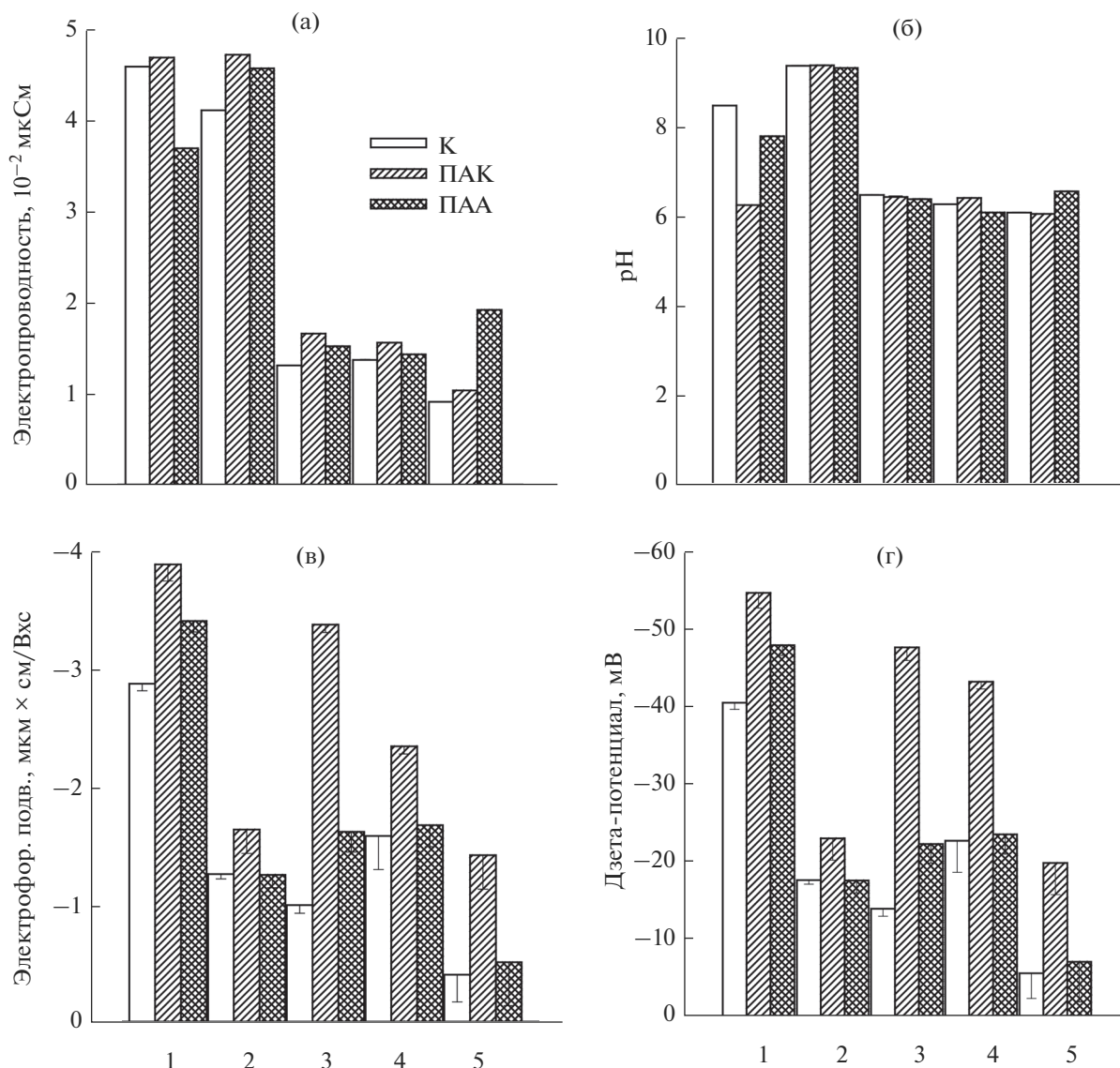


Рис. 2. Зависимость электропроводности (а), рН (б), электрофоретической подвижности (в) и дзета-потенциала (г) от вида минералов и почв: контрольный образец и образцы, и модифицированные полиэлектролитами: 1%-ным ПАК; 0,1%-ным ПАА.

экспериментальных измерений на всех минералах значительно больше, чем необходимо для образования монослоя. Превышение экспериментальных величин предельной адсорбции по сравнению с расчетными на минералах указывает на то, что макромолекулы анионных ПЭ не только распрямляются на поверхности, но и взаимодействуют с ней в виде вторичных образований типа пачек или фибрилл, определяющих кластер – матричную структуру модифицированной поверхности. Полученные расчетные данные позволили предположить, что при специфической адсорбции ПЭ на гетерополярных адсорбентах формирование адсорбционных слоев происходило по стадиям [17]. Первая стадия адсорбции отвечала такой ориента-

ции макромолекул или надмолекулярных структур, когда полярные группы закрепляются прежде всего на активных полярных участках поверхности силами электростатического характера или водородных связей. Затем на нем образуется второй слой из макромолекул или их агрегатов за счет более слабых Ван-дер-ваальсовых сил.

Исследование десорбции адсорбированного ПАА растворителем – водой с поверхности минералов (каолинита и монтмориллонита), а также почв показало, что он довольно прочно (до 95–96%) закрепляется на поверхности. Таким образом, адсорбционно-десорбционные исследования подтверждают, что на природных минералах, как и на синтетических алюмосиликатах, в механизме ад-

Таблица 4. Значения ζ -потенциала для образцов минералов и почв, модифицированных ПЭ

№ пп	Образец	Диапазон ζ -потенциала, мВ	№ пп	Образец	Диапазон ζ -потенциала, мВ
1	Кварцевый песок	0...–32.3 –5.5*	9	Монтмориллонит – ПАА	–32.3...–60.8 –47.9*
2	Кварцевый песок – ПАК	–16...–64.0 –19.7*	10	Чернозем	0...–29.0 –14.0*
3	Кварцевый песок – ПАА	+4.6...–25.84 –7.0*	11	Чернозем – ПАК	–32.3...–64.6 –47.6*
4	Каолинит	+5.7...–38.8 –17.5*	12	Чернозем – ПАА	–9.7...–42.0 –22.2*
5	Каолинит – ПАК	+12.8...–54.91 –22.9*	13	Серая лесная почва	0...–45.2 –22.6*
6	Каолинит – ПАА	+16.2...–42.0 –17.5*	14	Серая лесная почва – ПАК	–29.0...–68.0 –43.4*
7	Монтмориллонит	–16.2...–48.0 –40.3*	15	Серая лесная почва – ПАА	–12.9...–42.0 –23.5*
8	Монтмориллонит – ПАК	–29...–64.0 –54.5*			

* Примечание. Средние величины ζ -потенциала.

сорбции возможны обе стадии – первая за счет химического взаимодействия ПАА по соевым CO-NH_2 – группам или за счет водородных связей по COOH – группам (ПАК) и вторая – за счет адсорбции надмолекулярных структур. В результате подтвержден механизм адсорбции от физической до хемосорбции с образованием первичных минералорганических соединений на поверхности, влияющих на последующие поверхностные свойства минералов и почв.

Электроповерхностные свойства адсорбционно-модифицированных почвенных минералов и почв

Исследование электроповерхностных свойств (электрофоретическая подвижность, электрокинетический потенциал, рН и электропроводность) частиц адсорбционно-модифицированных ПЭ суспензий минералов и почв показало различие этих характеристик как от состава функциональных групп ПЭ, так вида минерала (рис. 2).

Как видно из рисунка измерения электропроводности в суспензиях минералов и почв показали ее увеличение для образцов, модифицированных ПАК и ПАА по сравнению с контролем (рис. 2). Исключение составили образцы монтмориллонита модифицированные ПАА. При этом влияние ПАА на электропроводность было всегда выше, чем ПАК за исключением кварцевого песка модифицированного ПАА. Очевидно, чем меньше удельная поверхность взвешенных частиц и обменная емкость, тем меньше влияние эффектов

связанных с ДЭС (диэлектрическая проницаемость раствора).

Установлено также влияние ПЭ на рН, электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал суспензий минералов и почв (рис. 2. и табл. 4). Дзета-потенциал рассчитывали, исходя из величин электрофоретической подвижности. По величине отрицательного поверхностного суммарного ζ -потенциала образцы располагались в ряд (мВ): монтмориллонит (–40.34) > серая лесная почва (–22.58) > каолинит (–17.54) > чернозем (–13.85) > > кварцевый песок (–5.54).

Гетерогенность исследуемых образцов по составу, свойствам и размерам частиц создает некоторые особенности в определении ζ -потенциала. Потенциал практически всех образцов характеризуется отрицательными значениями и изменяется в достаточно широком диапазоне (табл. 4). Модификация минералов и почв ПЭ в большинстве случаев приводит к увеличению отрицательного ζ -потенциала, причем модификация ПАК в большей степени, чем ПАА. Это обусловлено спецификой ПЭ: полиакриловая кислота является носителем отрицательного заряда ($-\text{CH}_2-\text{COO}^-\text{H}^+$). Полакриламид также содержит отрицательно заряженный анион, однако имеет больший по размерам положительно заряженный катион NH_2^+ [18]. В результате отрицательный заряд на минералах и почвах с ПАА увеличивается в меньшей степени, чем с ПАК и даже в случае кварца и каолинита приводит к перезарядке поверхности.

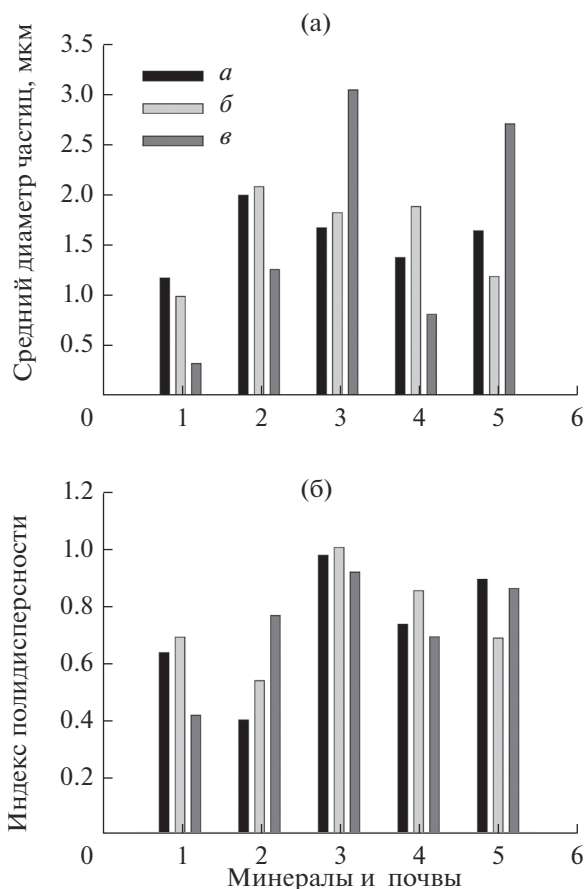


Рис. 3. Влияние ПЭ на средний размер частиц агрегатов, мкм (а) и индекс полидисперсности (б) кварцевого песка (1), каолинита (2), монтмориллонита (3), чернозема (4) и серой лесной почвы (5). А минерал, Б минерал – ПАК, В – минерал – ПАА.

Исследование дисперсности исходных и модифицированных минеральных частиц

При изучении гранулометрического состава минералов и почв с помощью анализатора “Zetasizer Nano ZS Malvern” дисперсность характеризовалась коэффициентом полидисперсности. Коэффициент полидисперсности характеризует степень неоднородности частиц минерала по размеру. Для твердых сыпучих объектов (минералов, почв и др.) коэффициент полидисперсности определяется отношением содержания высокодисперсной фракции к грубодисперсной. В простейшем варианте – соотношением остатков на двух ситах с малым и большим отверстием: например, отношением содержания фракции ила (<0.001 мм) к фракциям физической глины (>0.01 мм) [19]. На рис. 3 показаны средние величины диаметра частиц и коэффициента полидисперсности. Как видно, что исходные минералы и почвы резко различались по этим величинам. В частности, исходные минералы и почвы по средним величинам диаметра частиц располагаются в ряд:

каолинит > монтмориллонит > серая лесная почва > чернозем > кварцевый песок. В то же время по коэффициенту полидисперсности ряд несколько изменяется: монтмориллонит > серая лесная почва > чернозем > кварцевый песок > каолинит. Следует отметить, что в большинстве случаев исходные минералы имели коэффициент полидисперсности >0.5, за исключением кварцевого песка и каолинита, у которых коэффициент полидисперсности изменялся в пределах 0.38–0.40. Следовательно, все исходные образцы относились к полидисперсным системам с различной степенью однородности. Модифицирование минералов и почв ПЭ приводило к неоднозначным изменениям как среднего диаметра частиц, так и коэффициента полидисперсности. Средний диаметр частиц, модифицированных ПАК, увеличивался в ряду: каолинит, монтмориллонит, чернозем и уменьшался в кварцевом песке и серой лесной почве. В то же время коэффициент полидисперсности для этих же образцов увеличивался в ряду: кварцевый песок, каолинит, монтмориллонит, чернозем и уменьшался в серой лесной почве. При использовании модификатора ПАА средний диаметр частиц увеличивался для монтмориллонита и серой лесной почвы и уменьшался для кварцевого песка, каолинита, чернозема. Коэффициент полидисперсности, наоборот, увеличивался для адсорбционно-модифицированных ПАА каолинита и уменьшался для кварцевого песка, монтмориллонита, чернозема и серой лесной почвы. При изучении исходных и модифицированных образцов анализатором гранулометрического состава впервые выявлено концентрирование частиц в определенных размерных интервалах и моно-, би- и т.д. (полимодальное) распределение частиц минералов и почв по размерам (табл. 5). Известно, что мода – это точка, в которой плотность распределения вероятностей достигает максимума. В данном случае точка моды соответствовала размеру частиц, которые доминировали в системе. Остальные частицы распределены в пределах пика, а их общее содержание определяется площадью пика. Все минералы и почвы являлись полидисперсными с различными модами распределения частиц. Например, размеры частиц исходного каолинита изменялись в пределах 0.54–2.09 мкм (одна мода). Его частицы имели нормальное гауссово распределение по размерам. Вершина каждого пика (мода) соответствует частицам определенного размера и количества (%). У каолинита с ПАК и ПАА можно отметить би- и даже тримодальное полидисперсное распределение частиц. Бимодальное распределение частиц выявлено также для исходных и адсорбционно-модифицированных монтмориллонита и почв.

Полученные зависимости можно объяснить процессами адсорбционного формирования и влияния минералорганической матрицы на по-

Таблица 5. Диапазон изменения диаметра частиц минералов и почв, модифицированных ПАК и ПАА, определенный по распределению диаметра частиц и их содержания в моде

№ пп	Образец	Диапазон изменения диаметра частиц, мкм	Содержание частиц в моде, %	№ пп	Образец	Диапазон изменения диаметра частиц, мкм	Содержание частиц в моде, %
1	Кварцевый песок	0.09–0.63 3.89–7.24	12 34	9	Монтмориллонит – ПАА	0.036–0.56	60
2	Кварцевый песок – ПАК	0.14–1.097 1.74–7.24	5 16	10	Чернозем	0.14–0.26 0.34–0.58	5 45
3	Кварцевый песок – ПАА	0.096–0.69 2.46–7.94	14 5	11	Чернозем – ПАК	0.12–0.23 0.48–1.24	3 21
4	Каолинит	0.54–2.09	32	12	Чернозем – ПАА	0.07–0.12 0.26–0.83	3 22
5	Каолинит – ПАК	0.28–0.74 0.63–3.24 4.07–7.24	3 20 5	13	Почва серая лесная	0.096–0.15 0.31–0.69	2 40
6	Каолинит – ПАА	0.37–1.59	31	14	Почва серая лесная – ПАК	0.12–0.195 0.34–1.20	2 24
7	Монтмориллонит	0.14–0.26 0.45–1.20	8 22	15	Почва серая лесная – ПАА	0.41–1.45 4.68–6.61	34 13
8	Монтмориллонит – ПАК	0.07–0.12 0.21–0.49	3 42				

верхности изучаемых минералов и почв, установленных ранее в работе [9, 10, 18]. Следствием этих процессов можно ожидать изменений также и в пористых характеристиках адсорбционно-модифицированных образцов.

Модифицирующее влияние полиэлектролитов на пористые характеристики почвенных минералов и почв

По данным исследования ртутной порометрии установлено влияние преадсорбированных слюев полиэлектролитов на текстуру адсорбционно-модифицированных минералов и почв. Выявлено, что модификация поверхности минералов и почв ПЭ по-разному влияет на устойчивость, пористость, средние радиусы, суммарную площадь поверхности и объем порового пространства как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения размеров рис. 4, табл. 6.

Показано, что модифицирование поверхности минералов органическими веществами в меньшей степени влияют на общую пористость и суммарный объем пор, но сильнее на дифференциальные величины объема и распределение пор по размерам (микро-, мезо- и макропоры) больше в сторону увеличения размера пор. Для почв выявлено значительно более однородное распределение дифференциального суммарного объема пор

и большую устойчивость структуры при воздействии органических добавок.

Средние радиусы пор агрегатов у исходных минералов и почв резко различаются между собой и уменьшаются в последовательности: кварцевый песок – каолинит – серая лесная почва – чернозем – монтмориллонит. Суммарная площадь поверхности и объем порового пространства адсорбентов изменяются в порядке практически противоположном порядку распределения пор по размерам. Адсорбция ПЭ слабо влияет на эти показатели в пределах от 4–20% от среднего, как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения размеров. Модифицирование монтмориллонита, каолинита и черноземной почвы ПАК и ПАА уменьшает суммарный объем пор на величину от 2 до 16%, тогда как суммарный объем пор кварцевого песка и черноземной почвы, модифицированных ПАА, увеличился на 6–12%.

Поровое пространство монтмориллонита представлено наибольшим разнообразием пор. Модификация поверхности минерала ПЭ приводит к существенному изменению дифференциального объема пор минералов. В обоих случаях объем пор размером 0.0014 мкм практически не изменяются. Однако появились более широкие поры в области 0.011–0.45 мкм, обладающие значительным объемом. ПАК обуславливает появление дифференциального объема за счет широкого спектра пор в области ультрамикро- и микро-

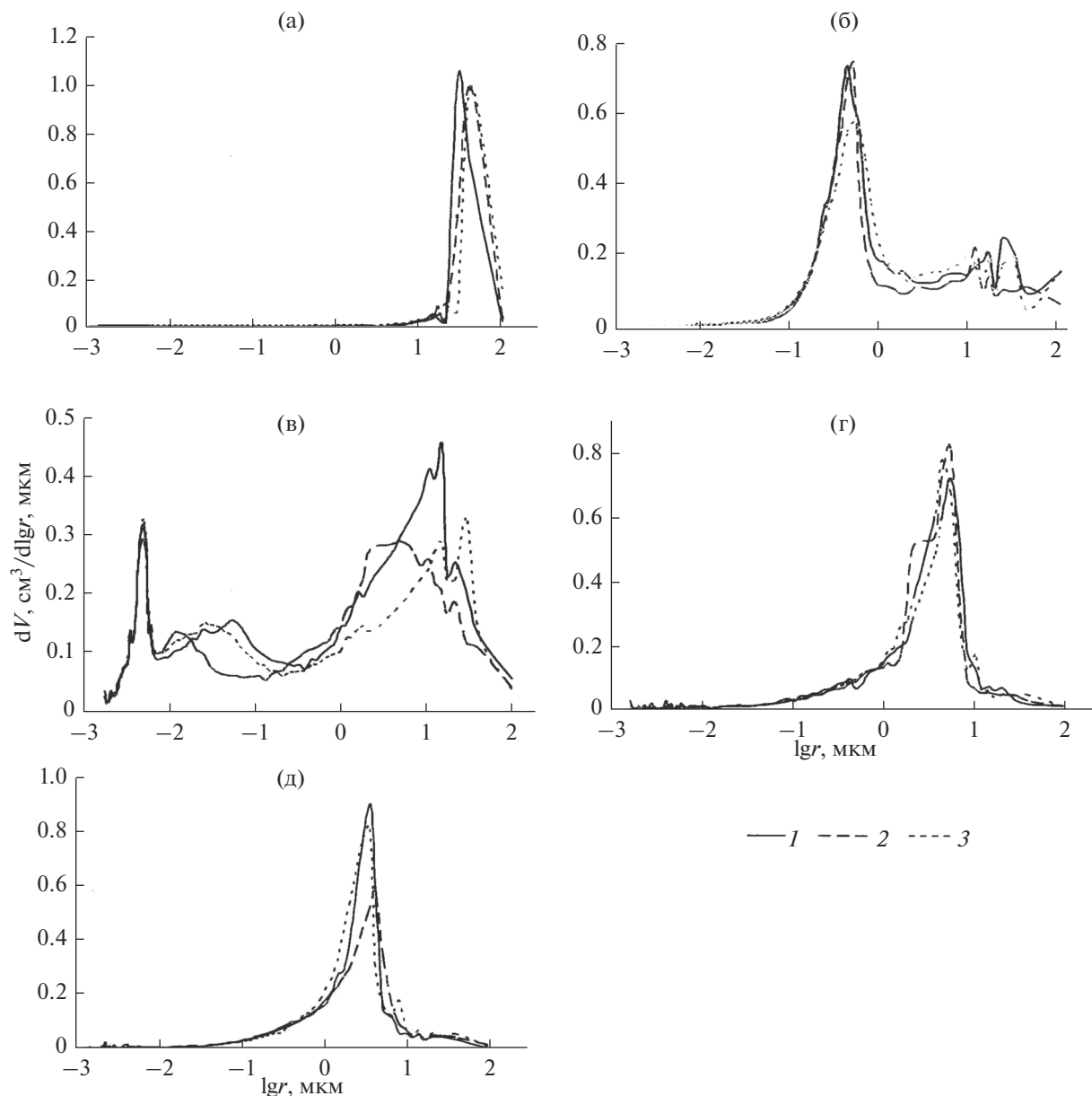


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор агрегатов в почвенных минералах и почвах: а – кварцевый песок, б – каолинит, в – монтмориллонит, г – чернозем, серая лесная почва: исходные (1), модифицированные ПАК (2) и ПАА (3).

пор в области 1.6–22 мкм, а ПАА – появление двух интенсивных пиков в области микропор. Для почв выявлено значительно более однородное распределение дифференциального суммарного объема пор, основная масса которых обусловлена порами размером 3.6–4.5 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании адсорбционных исследований выяснены особенности формирования наноадсорбционных слоев полиэлектролитов (ПЭ) алифа-

тического строения с образованием минералорганической матрицы на поверхности глинистых минералов и почв (каолинит, монтмориллонит, кварцевый песок, серая лесная и черноземная почвы). Установлено, что величины предельной адсорбции полиакриламида (ПАА) и полиакриловой кислоты (ПАК) на всех минералах значительно больше, чем расчетные, необходимые для образования монослоя. Это свидетельствует об адсорбции на поверхности не только отдельных макромолекул, но и вторичных структур ПЭ типа пачек или фибрилл, определяющих кластер-

Таблица 6. Данные ртутной порометрии почвенных минералов и почв до и после адсорбции полиакриловой кислоты и полиакриламида (поромер фирмы МИКРОМЕТРИК модели “Aurorog” IV 9500, при давлении 0.0036 – 413 Мра с учетом цилиндрической модели пор (4V/A))

Образец	Суммарный объем смеси, мл/г	Суммарная Площадь Пор, м ² /г	Средний диаметр пор, мкм	Плотность массы при давлении 0.0036 МПа, г/мл	Пористость, %	Суммарный объем пор, см ³ /г*
Кварцевый песок	0.283	0.027	41.89	1.51	42.68	0.28
Кварцевый песок + ПАК	0.275	0.025	43.93	1.53	41.92	0.28
Кварцевый песок + ПАА	0.308	0.032	38.12	1.45	44.61	0.32
Каолинит	0.714	3.74	0.76	0.91	64.71	0.71
Каолинит + ПАК	0.564	3.55	0.64	1.05	59.11	0.57
Каолинит + ПАА	0.708	4.00	0.71	0.91	64.44	0.71
Монтмориллонит	0.784	56.12	0.056	0.82	64.47	0.78
Монтмориллонит + ПАК	0.661	55.54	0.048	0.91	60.30	0.66
Монтмориллонит + ПАА	0.660	58.63	0.045	0.91	60.18	0.65
Чернозем	0.495	6.21	0.32	1.11	55.04	0.50
Чернозем + ПАК	0.486	2.77	0.70	1.11	54.08	0.48
Чернозем + ПАА	0.526	5.57	0.38	1.06	55.49	0.53
Серая лесная почва	0.456	3.12	0.59	1.16	52.81	0.46
Серая лесная почва + ПАК	0.445	3.12	0.57	1.19	52.96	0.45
Серая лесная почва + ПАА	0.456	2.94	0.62	1.10	50.21	0.44

* Суммарный объем пор, определенный по кумулятивным кривым зависимости суммарного объема пор от логарифма радиуса.

матричную структуру модифицированной поверхности. Исследование электроповерхностных свойств (электрофоретической подвижности, электрокинетического потенциала, рН и электропроводности), адсорбционно-модифицированных ПЭ суспензий минералов и почв, подтвердили различия в механизме адсорбции от физической до хемосорбции с образованием поверхностных соединений как за счет различия полярных групп ПЭ, так и вида минерала. Показано, что модификация поверхности минералов и почв органическими веществами, по-разному влияет на дисперсность, пористость, средние радиусы пор, суммарную площадь поверхности и объем порового пространства как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения размеров. При этом она приводит к существенному изменению дифференциального объема пор и более однородному распределению объема пор по размерам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-04-00924.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зубкова Т.А.* Матричная организация почв. М.: Изд. Русаки. 2001. 207 с.
2. *Пинский Д.Л., Курочкина Г.Н.* Кластер-матричные процессы почвообразования и функционирования почв. Биосферные функции почвенного покрова. Пушкино. 2010. С. 240–242.
3. *Пинский Д.Л.* Эволюция учений о поглотительной способности почв. Почвенные процессы и пространственно-временная организация почв. М.: Наука. С. 295–312.
4. *Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л.* // Почвоведение. 2012. № 11. С. 1057–1067.
5. *Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л.* // Журн. физ. химии. 2010. Том 84. № 1. С. 81–89.
6. *Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 1–6.
7. *Ермакова Т.Б., Сергеев Е.П.* Изучение структуры и свойств адсорбционных слоев катионных полиэлектролитов на отрицательно заряженной поверхности. Кн. “Структура и динамика молекулярных систем”. Яльчик. 2002. Т. 1. С. 181–185.

8. Данилова В.Г. // Почвоведение. 1994. № 2. С. 93–99.
9. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л., Федотов Г.Н., Хайнос М., Соколовска З., Цесла И. // Почвоведение. 2013. № 8. С. 993–1004.
10. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л., Федотов Г.Н., Хайнос М., Соколовска З., Цесла И., Бованко Гжегош // Агрохимия. 2013. № 10. С. 58–66.
11. Deng Youjun, Dixon Joe B., White Norman G. // Soil Sci. Soc. Am. J. 2006. V. 70. P. 297–304.
12. Yinckley D.N. Clays and clay Minerals // Proc. 11th Nail. Conf. Pergamon Press. Oxford, 1963. P. 229.
13. Брунауэр С.А. Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во ИЛ, 1949. 503 с.
14. Zetasizer Nano Series. (User Manual). Nano 317. Issue 1.1. Feb. 2004. P. 2–24.
15. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л. // Почвоведение. 2004. № 4. С. 441–451.
16. Пинский Д.Л., Курочкина Г.Н. // Журн. физ. хим. 2005. Т. 79. № 10. С. 1853–1859.
17. Липатов Ю.С. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка. 1972. 196 с.
18. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л., Федотов Г.Н., Хайнос М., Соколовска З., Цесла И. // Почвоведение. 2014. № 7. С. 842–859.
19. Зинченко С.И., Мазиров М.А., Зинченко В.С. // Усп. совр. естествознания. 2013. № 2. С. 47.