

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Показано, что влияние растворимых солей на поверхностные свойства глинистых минералов зависит от природы минерала, свойств используемой соли и ее состояния (в растворе или сорбированное). Обработка глинистых минералов растворами NaCl, MgCl₂, Ca(CH₃COO)₂ и ZnCl₂ приводит к увеличению их водоудерживающей способности согласно следующей серии: NaCl > MgCl₂ > Ca(CH₃COO)₂ ≈ ZnCl₂.

Ключевые слова: глинистые минералы, растворимые соли, поверхностные свойства, гидрофизические свойства.

Известно, что неблагоприятные водно-физические свойства засоленных почв связаны с высоким содержанием растворимых солей. В зависимости от химизма засоления и генезиса почв суммарная концентрация растворимых солей в почве составляет от 0,5 до 2–3% и более [1, 2].

В растворах солей катионы металлов вступают в быстрые реакции обмена с глинистыми минералами, что приводит к изменению поверхностных свойств минералов и, как следствие, изменению их способности сорбировать воду [4, 7].

При моделировании поведения системы «почва – растворимая соль» большую сложность представляет разделение влияния на поверхностные свойства почв самой соли и изменения состава поглощенных обменных катионов. В этом отношении представляется актуальным оценить изменения, происходящие с глинистыми минералами при обработке их солями, катионы которых резко отличаются радиусами, гидратационным поведением и силой связи с ионообменными центрами поверхности.

В данной работе мы попытались оценить влияние растворимых солей натрия, магния, кальция, цинка и свинца на гидрофизические свойства глинистых минералов (сметита <0,074 мкм и каолинита <0,074 мкм). Влияние растворимых солей на гидрофизические свойства глинистых минералов (ГМ) определялось в сравнении характеристик двух серий образцов: I серия – образцы ГМ обработаны раствором соответствующей соли, II серия – образцы ГМ диализованы после обработки солью и высушивания при комнатной температуре. Обработку ГМ проводили 1 н. растворами NaCl, MgCl₂ и ZnCl₂. Поскольку хлорид Pb(II) – малорастворимое соединение, в эксперименте была исполь-

зована растворимая соль свинца (II) Pb(CH₃COO)₂. Для получения сравнимых данных была использована соль кальция с тем же анионом Ca(CH₃COO)₂. Образцы I серии получали обработкой 10,0 г образца 200 мл 1 н. раствора соответствующей соли. Выбор концентрации соли в случае NaCl обусловлен содержанием солей (г/л) в высокоминерализованных грунтовых водах [3], остальные растворы брались в той же концентрации (1 г-экв/л). Суспензию взбалтывали на ротаторе в течение 6 час., затем фильтровали, осадок высушивали.

Оценку влияния растворимых солей на поверхностные свойства ГМ проводили по изменению величин интегральной энергии E (кал/г) адсорбционного взаимодействия минералов с водой, вычисленных по адсорбции паров воды [8].

Анализ изотерм сорбции паров воды показал, что влияние растворимых солей на гидрофизические свойства ГМ зависит от природы минерала, свойств используемой соли и области сорбции (табл. 1). Интегральные характеристики изотерм адсорбции E_{\max} , E^L и E^K характеризуют энергию адсорбционного взаимодействия минерала в разных интервалах сорбции: E_{\max} – $0 \leq p/p_0 \leq 0,98$, E^L – в лэнгмюровской области ($0 \leq p/p_0 \leq 0,55$), E^K – в области капиллярной конденсации ($0,55 \leq p/p_0 \leq 0,98$), их изменение – влияние растворимых солей (серия I) и влияние обменных катионов (серия II). Для свертки информации, упорядочивания и ранжирования полученного массива данных (табл. 1) был проведен групповой анализ величин E_{\max} , E^L и E^K минералов.

Для сметита было выделено шесть групп сорбции: –2, –1, 0, +1, +2, +3 (табл. 2). Знак у номера группы указывает на меньшие (–) или большие (+) значения соответствующих вели-

чин по сравнению с исходным смектитом, группу которого определили как нулевую. Наибольшее влияние (номер группы +3) на гидросорбционные свойства смектита оказывает $MgCl_2$. Такое сильное влияние $MgCl_2$ на смектит отвечает ее крайне высокой гигроскопичности.

Химически чистая соль $NaCl$ практически не гигроскопична, однако ее влияние на смектит лишь несколько ниже – группа сорбции +2.

Влияние $Ca(CH_3COO)_2$ и $ZnCl_2$ на смектит существенно меньше, чем $MgCl_2$ и $NaCl$, и зависит от области сорбции. Так, в лэнгмюровской области сорбции поглощение паров воды выше у $Ca(CH_3COO)_2$ -смектита, в области капиллярной конденсации, наоборот, у $ZnCl_2$ -смектита.

Анализ влияние диализа на сорбционные характеристики смектита показал, что исходный смектит практически не меняет своих характеристик. Диализ $MgCl_2$ -, $Ca(CH_3COO)_2$ - и $ZnCl_2$ -смектита возвращает смектит к исходным сорбционным характеристикам (группа сорбции 0). В отличие от них способность $NaCl$ -смектита после диализа сорбировать пары воды резко падает. Максимальные изменения происходят в лэнгмюровской области сорбции – группа сорбции –2. Это может быть связано с дегидратированным состоянием смежных слоев (одного из двух) Na -смектита и свидетельствует о невозможности образования диализованным $NaCl$ -смектитом в данной области двухслойной молекулярной структуры включения [9]. Изотермы характеризуется плато с влажностью $W_d \sim 9\%$ в области $0,32 \leq p/p_0 \leq 0,55$. Межслоевые катионы Na^+ смектита становятся доступными для молекул воды только в области капиллярной конденсации. По Ю.И. Тарасевичу [6], при обезвоживании $NaCl$ -смектита происходит фиксация катионов натрия в дитригональных лунках кислородной сетки SiO_2 -слоя структуры минерала ($r_{эф}$ дитригональной лунки $\sim 0,13$ нм, $r_{эф} Na^+ \sim 0,098$ нм). Устойчивость фиксированного состояния катионов натрия при низких значениях p/p_0 определяется их низкой энергией гидратации (101 ккал/г-ион). Согласно величинам эффективных радиусов негидратированные катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} ($r_{эф} \sim 0,078$ нм и $0,106$ нм соответственно) тоже могут быть зафиксированы в дитригональных лунках. Однако энергия гидратации катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} (467 и 386 ккал/г-ион соответственно) слишком высока для того, чтобы они при $20^\circ C$, подобно ка-

тионам Na^+ , перешли в негидратированное состояние [5, 10].

В отличие от остальных вариантов сорбционная способность $Pb(CH_3COO)_2$ -смектита после диализа возрастает: группа сорбции, как и диализованного $NaCl$ -смектита, –1. Однако их сорбционное поведение различно. После диализа у $NaCl$ -смектита резко уменьшается способность сорбировать пары воды в лэнгмюровской области, в области $0,86 \leq p/p_0 \leq 0,98$ $NaCl$ -смектит по сорбционным свойствам приближается к исходному смектиту. Изотермы диализованных образцов $Pb(CH_3COO)_2$ -смектита и исходного смектита симбатны.

Для каолинита выделено пять групп сорбции: 0, +1, +2, +3, +4; нулевая группа – исходный каолинит. Этим разбиением величин E_{max} , E^L и E^K

Таблица 1. Величины интегральной энергии адсорбционного взаимодействия глинистых минералов с парами воды – E (кал/г)

Образец	E_{max} (кал/г)		E^L (кал/г)		E^K (кал/г)	
	А	Б	А	Б	А	Б
Исходный 0	37,7	7,3	14,6	2,5	23,1	4,8
Исходный 0D	38,1	6,8	15,1	2,4	23,1	4,4
$NaCl$ S	55,5	27,0	20,1	2,1	35,6	24,8
$NaCl$ SD	55,5	27,0	20,0	2,1	35,6	24,8
$MgCl_2$ S	67,5	43,4	26,3	15,0	41,2	28,4
$MgCl_2$ SD	4,04	3,87	17,0	1,3	23,4	2,6
$Ca(CH_3COO)_2$ S	43,3	12,1	18,4	3,1	24,9	9,0
$Ca(CH_3COO)_2$ SD	40,6	–	17,2	–	23,3	–
$ZnCl_2$ S	44,1	19,5	15,8	5,2	28,3	14,3
$ZnCl_2$ SD	48,5	7,5	16,4	2,6	32,1	4,9
$Pb(CH_3COO)_2$ S	19,5	5,1	7,8	1,8	11,7	3,4
$Pb(CH_3COO)_2$ SD	29,4	7,1	11,9	2,5	17,4	4,6

Примечание: 0 – минерал без обработки, S – обработка солью, D – диализ, А – смектит, Б – каолинит

Таблица 2. Групповой анализ величин интегральной энергии E (кал/г) адсорбционного взаимодействия глинистых минералов с парами воды

Обработка	E – кал/г	Исходный		Na^+		Mg^{2+}		Ca^{2+}		Zn^{2+}		Pb^{2+}	
		А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
S	E_{max}	0	0 ₀	2	3	3	4	0	1	1	2	-2	0 ₋₁
S	E^L	0	0 ₀	1	0 ₀	3	4	1	1	0	2	-2	0 ₋₁
S	E^K	0	0 ₀	2	4	3	4	0	1	2	2	-2	0 ₋₁
SD	E_{max}	0	0 ₀	-1	0 ₋₂	0	0 ₂	0	0 ₂	0	0 ₀	-1	0 ₋₁
SD	E^L	0	0 ₀	-2	0 ₋₂	0	0 ₂	0	0 ₋₁	0	0 ₀	-1	0 ₋₁
SD	E^K	0	0 ₀	-1	0 ₋₂	0	0 ₂	0	0 ₂	0	0 ₀	-1	0 ₋₁

Примечание: S – образцы обработаны солью, SD – после диализа, А – смектит, Б – каолинит

на группы удается проранжировать все образцы каолинита за исключением $Pb(CH_3COO)_2$ -каолинит: каолинит < $Ca(CH_3COO)_2$ -каолинит < $ZnCl_2$ -каолинит < $NaCl$ -каолинит < $MgCl_2$ -каолинит (группы сорбции 0, 1, 2, 3 и 4 соответственно). Выделить для $Pb(CH_3COO)_2$ -каолинита отдельную группу сорбции простым увеличением числа групп не удастся – при увеличении числа групп получаем пустые множества. Поэтому нулевая группа была разбита на подгруппы 0_0 , 0_1 и 0_2 .

Для каолинита влияние солей не зависит от области сорбции. Как и для смектита, наибольшее влияние на минерал оказывает $MgCl_2$, но влияние на каолинит более выражено. Величины E^L и E_{max} образца $MgCl_2$ -каолинит возрастают в шесть раз. Это может быть связано не только с различной природой минералов (дискретная и сопряженная системы разнокачественных адсорбционных центров соответственно), но и с изменением структурной организации частиц каолинита. Наименьшее влияние на каолинит оказывает $Pb(CH_3COO)_2$ – группа сорбции 0_1 . Из общего ряда выпадает $NaCl$. Ее влияние в лэнгмюровской области сорбции нулевое – изотермы $NaCl$ -каолинита и исходного каолинита практически совпадают. В области капиллярной конденсации

влияние $NaCl$ резко возрастает и становится сопоставимым с влиянием $MgCl_2$ – группа сорбции +4. Одна из возможных причин такого поведения $NaCl$ -каолинита – изменение структурной организации частиц каолинита под влиянием $NaCl$.

Процедура диализа не влияет на исходный каолинит – группа сорбции 0_0 . После диализа образцы $ZnCl_2$ – и $Pb(CH_3COO)_2$ -каолинита возвращаются к характеристикам исходного каолинита – группа сорбции 0_0 . В этой экспериментальной серии несколько выделяются образцы $NaCl$ -, $MgCl_2$ – и $Ca(CH_3COO)_2$ -каолинита. По всем трем величинам E_{max} , E^L и E^K они попадают в подгруппу сорбции 0_2 . Их поглощение и удержание адсорбированной воды несколько ниже исходного каолинита.

Заключение

Влияние соли на поверхностные свойства глинистых минералов зависит от природы минерала, свойств используемой соли и ее состояния (в растворе или сорбированное). Обработка глинистых минералов растворами $NaCl$, $MgCl_2$, $Ca(CH_3COO)_2$ и $ZnCl_2$ приводит к увеличению их водоудерживающей способности: $NaCl > MgCl_2 > Ca(CH_3COO)_2 \approx ZnCl_2$.

1.10.2010

Список литературы:

1. Ковда В.А. Солонцы и солончаки. М.-Л., 1937.
2. Молодцов В.А. Содержание солей в почвах и изменение уровня грунтовых вод при орошении новых земель Голодной степи // Почвоведение. 1964. № 1.
3. Молодцов В.А. Изменение глубины залегания и минерализации грунтовых вод при орошении целинных почв Голодной степи // Почвоведение. 1967. № 5.
4. Палавеев Т.Д., Пенков М.Д. Свойства глинистых поверхностно-переувлажненных почв, содержащих обменный Mg // Почвоведение. 1989. № 7.
5. Пинский Д.Л. Ионнообменные процессы в почвах. Пушкино, 1997. 166 с.
6. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова Думка, 1988.
7. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова Думка, 1975.
8. Харитоновна Г.В., Манучаров А.С., Смагин А.В., Витязев В.Г., Дембовецкий А.В. Адсорбция паров воды почвами и почвенными агрегатами. Тула: Гриф и К, 2009.
9. Moore D.M., Hower J. Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite // Clays and Clay Minerals. 1986. V. 34 (4). P. 379-384.
10. Soil Mineralogy with Environmental Applications. SSSA Book Series, N 7. Soil Science Society of America, 677 South Segoe Road, Madison, W153711, USA, 2002.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант № 08-04-00656

Сведения об авторах: **Харитоновна Галина Владимировна**, старший научный сотрудник Института водных и экологических проблем (ИВЭП) ДВО РАН, доктор биологических наук

Манучаров Александр Сергеевич, старший научный сотрудник кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения Московского государственного университета, кандидат биологических наук

Початкова Татьяна Николаевна, старший научный сотрудник кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения Московского государственного университета, кандидат биологических наук

Тюгай З., старший научный сотрудник кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения Московского государственного университета, кандидат биологических наук

тел. (499) 9390164, e-mail: zemfira@53yandex.ru