

УДК 631.4

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СИЛЬНОНАБУХАЮЩИХ
ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ВОДОУДЕРЖИВАЮЩУЮ
СПОСОБНОСТЬ МОДЕЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕД***© 2014 г. Н. Б. Садовникова¹, А. В. Смагин^{1, 2}, М. А. Сидорова¹¹Факультет почвоведения МГУ, 119991, Москва, Ленинские горы²Институт экологического почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы
e-mail: smagin@list.ru

Поступила в редакцию 20.02.2013 г.

Исследуется влияние различных доз и фракций сильнонабухающего полимерного гидрогеля (СПГ) на основе радиационно-сшитого полиакриламида на водоудерживающую способность и структурное состояние модельных пористых сред в виде фракций кварцевого песка различной дисперсности. В качестве базового термодинамического показателя используется основная гидрофизическая характеристика (ОГХ) песчаных пористых сред, полученная капилляриметрическим методом. Предложен оригинальный способ сравнительного исследования влияния СПГ на ОГХ на базе аппроксимации данных нелинейной функцией ван-Генухтена и ее последующего дифференциального анализа. Приведены уравнения для расчета капиллярной влагоемкости и структурных кривых распределения пор по их размерам. Концентрации СПГ 0.05–0.2% от массы вмещающего материала достоверно повышают водоудерживающую способность песчаных фракций, увеличивая до 2–3 раз величины полной, капиллярной, наименьшей влагоемкостей, определенных методом секущих по Воронину, а также диапазона доступной влаги, количества тонких макропор и мезопор. При этом выявлены факторы, ограничивающие набухание СПГ в модельных пористых средах.

Ключевые слова: сильнонабухающие полимерные гидрогели, пористые среды, водоудерживающая способность, основная гидрофизическая характеристика.

DOI: 10.7868/S0032180X14040066

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных почвенных кондиционеров, использующихся на практике для оптимизации физического состояния почв и создания влагоаккумулятивных почвенных конструкций, особый интерес представляют гидрофильные сильнонабухающие полимерные гидрогели (СПГ), относящиеся к классу влагопоглотителей (суперабсорбентов) [9, 10]. Эти вещества обладают очень высокой степенью набухания в воде (до 1000 г H₂O/г сухого полимера) и могут быть эффективными средствами регуляции водоудерживающей способности особенно для широко распространенных почв легкого гранулометрического состава. Однако их использование сдерживается недостатком количественной информации об эффективности тех или иных доз полимеров с учетом специфики конкретных почв, их структурной организации, факторов возможного подавления набухания гелей, а в конечном итоге — отсутстви-

ем четких научно-обоснованных технологических регламентов в данной области. Очевидно, что проведение подобных исследований целесообразно начинать с анализа состояния СПГ в модельных пористых средах известного строения и дисперсности.

Цель данной работы состоит в изучении воздействия различных доз и фракций СПГ на термодинамическое состояние влаги и структурную организацию модельных пористых сред в виде образцов мономинерального кварцевого песка различной дисперсности. В качестве базового показателя при этом используется основная гидрофизическая характеристика (ОГХ) минеральных субстратов и их композиций с СПГ, являющаяся, согласно структурно-энергетической концепции Воронина [2], своеобразным паспортом почвенных физических систем.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве сильнонабухающего полимерного гидрогеля испытывался синтезированный в

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 12-04-00528-а.

ИХФ РАН радиационно-сшитый технический полиакриламид со степенью набухания в воде 700–1000 г/г, а в солевых растворах 0.01–0.1 М концентрации не менее 250–500 г/г [4–6]. Для получения образцов геля использовалась технология γ -радиационного сшивания сополимера линейного акриламида и акриловой кислоты в 10%-ном водном растворе при дозе облучения 0.85 Мрад действием γ -лучей ^{60}Co . Количество акриловой кислоты в исходном сополимере составляло 10 молярных процентов. Содержание золь фракции в свежих образцах – менее 10–15%, ионогенных групп – до 20–30%. Полученный гель из установки измельчали механически и высушивали на воздухе до постоянной массы. В лабораторных условиях СПГ измельчался дополнительно, с помощью отсева на ситах получены различные фракции, используемые в экспериментах. Модельные минеральные пористые среды были представлены мелкозернистым стекольным кварцевым песком и его отдельными фракциями размерами 1–0.5, 0.5–0.25 и <0.2–5 мм.

Получение ОГХ минеральных песчаных субстратов и их композиций с СПГ осуществлялось с помощью лабораторной капилляриметрической установки нулевого типа с максимальным разрежением до 50–55 кПа ($pF \approx 2.7$) [1, 13]. Аппроксимация экспериментальных данных ОГХ производилась при помощи модели ван-Генухтена [14]. Связь переменных давления (P) и содержания почвенной влаги (W) задается в ней следующей нелинейной функцией:

$$W = W_r + \frac{(W_s - W_r)}{\{1 + (\alpha P)^n\}^m}, \quad (1)$$

где W_r – остаточная влажность, соответствующая практически неподвижной прочносвязанной влаге; W_s – влажность в состоянии насыщения почвы (аналог общей пористости); α , n , m – эмпирические константы, причем $m = 1 - 1/n$. Заметим, что исходно в функции ван-Генухтена предполагается использование величин объемной влажности (Θ), а не массовой доли (W), но поскольку $\Theta = \rho_b W$, а плотность песчаных субстратов (ρ_b) практически не меняется от влажности, модель можно упростить, сократив ее левую и правую часть на величину (ρ_b) и получив форму (1). Для оценки параметров W_r , W_s , α , n по экспериментальным данным ОГХ в виде последовательности $W(P)$ использовалась программа S-Plot версии 7, позволяющая решить эту задачу нелинейной регрессии методом итераций посредством встроенного алгоритма наименьших квадратов (Regression Wizard).

Имея адекватную модель ОГХ в виде функции ван-Генухтена, легко автоматизировать ее качественный анализ с целью определения характерных (предельно-равновесных по Воронину) со-

стояний почвенной физической системы. Для вычисления значений наименьшей влагоемкости (**НВ**), максимальной молекулярной влагоемкости или влажности разрыва капиллярной связи (**ММВ** или **ВРК**) использован следующий простой алгоритм на базе функций Excel. В ячейке записывалась формула разности между функцией матричного потенциала (давления) по ван-Генухтену (обратная уравнению (1)) с известными параметрами и уравнением соответствующей секущей по Воронину [2] в виде функции давления от влажности. Используя стандартную операцию Excel “Подбор параметра” из меню “Сервис”, легко получить искомое значение влажности, при котором разность давлений обращается в ноль, то есть абсцисса точки пересечения секущей по Воронину с ОГХ. Предложенный автоматизированный алгоритм выгодно отличается от традиционного графического анализа быстротой и точностью определения.

Для сравнительного анализа ОГХ различных образцов определенный интерес представляет положение точки перегиба функции ван-Генухтена [9, 15–17]. Есть основания считать эту точку границей между гравитационной и капиллярной влагой, которая в грубодисперсных почвах, очевидно должна быть ниже абсолютного значения потенциала (давления) в 14.7 кПа, предложенного Ворониным [2] для подобной границы в почвах среднего и тяжелого гранулометрического состава. При давлении 14.7 кПа или эквивалентном разрежении ≈ 150 см вод. ст. из песков будет удалена практически вся подвижная влага, включая капиллярную, поэтому способ Воронина для этих объектов не пригоден [8]. Точка же перегиба на ОГХ в области высоких влажностей, отчетливо проявляющаяся для грубодисперсных почв и пористых сред, символизирует состояние дренированности крупных макропор, лишенных капиллярности и начала удерживания влаги капиллярными силами (сопротивление дренированию). Величина влажности (абсциссы ОГХ) в этой точке, соответствующей границе появления капиллярных сил, очевидно может характеризовать капиллярную влагоемкость (**КВ**) [9, 10].

При $m = 1 - 1/n$, принятым в наиболее распространенном варианте формулы ван-Генухтена, условие точки перегиба будет выглядеть следующим образом:

$$W = \text{KB} = \{(m + 1)^{-m}\}(W_s - W_r) + W_r, \quad (2)$$

как это показано в нашей работе [9]. Заметим, что полученное условие перегиба ОГХ (2) отличается от предложенного за рубежом, например, в работах [15–17]. Внимательный анализ приложений в публикациях [15–17], показывает, что автор исследовал не реальный, а “визуальный” эффект перегиба функции ван-Генухтена в логарифмическом масштабе. То есть им было найдено условие

точки перегиба rF -кривой, а не самой функции ОГХ. Но поскольку rF -кривая — есть лишь способ изображения ОГХ, а реально в теории физики почв и в моделях массопереноса используется величина потенциала, а не его логарифма, исследование rF -кривой не должно подменять анализ собственно ОГХ как базовой зависимости матричного потенциала влаги от ее содержания в почве.

Подставляя значение абсциссы точки перегиба (2) в исследуемую функцию ван-Генухтена (1), находим ординату или значение потенциала (давления) при капиллярной влагоемкости:

$$P_{KB} = (m)^{1-m}/\alpha. \quad (3)$$

Возвращаясь к анализу функции ван-Генухтена, обратимся к возможности ее использования для расчета распределения объемов пор по их радиусам (диаметрам). Для получения не дискретного, а непрерывного спектра пор следует, очевидно, определить величину первой производной функции (1) по потенциалу (давлению) или дифференциальную влагоемкость почвы [14]. Далее необходимо значение дифференциальной влагоемкости умножить на давление, при котором дренируется данная категория пор. Следует также учесть, что формула (1) характеризует не объемную влажность, как это надо для расчета объемов пор, а степень насыщенности влагой эффективного порового пространства (за вычетом прочносвязной влаги). Поэтому после дифференцирования уравнения (1) полученную величину дифференциальной влагоемкости dW/dP следует домножить на плотность почвы (ρ_b) и разность ($W_s - W_r$). После несложных вычислений получаем следующую формулу для расчета распределения объемов пор по их размерам из модели ван-Генухтена [10]:

$$V(r) = (n-1)(W_s - W_r)\rho_b \left(1 + (\alpha P)^n\right)^{-m-1} (\alpha P)^n. \quad (4)$$

В работах [15] для описания распределения пор получена формула:

$$V(r) = (\Theta_s - \Theta_r)nm \left(1 + \left(\frac{\alpha C}{r}\right)^n\right)^{-(m+1)} \left(\frac{\alpha C}{r}\right)^n, \quad (5)$$

где r — радиус поры, $C = 2\sigma$ (σ — поверхностное натяжение воды), $\Theta_s = \rho_b W_s$, $\Theta_r = \rho_b W_r$. Из соотношения параметров функции ван-Генухтена $m = 1 - 1/n$ следует, что $nm = (n-1)$. Поскольку $P = 2\sigma/r$ (формула Жюрена), выражения (4) и (5) являются тождественными друг другу.

Для всех расчетов по ОГХ составлены соответствующие алгоритмы в Excel, позволившие проводить автоматизированный анализ показателей физического состояния и структурной организации исследуемых образцов легкого гранулометрического состава под воздействием СПГ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Характеристика модельных пористых сред. Исследование поведения СПГ в грубодисперсных модельных пористых средах, состоящих из частиц кварцевого песка фиксированных размеров, представляет интерес в связи с потенциальным ингибированием способности гелей к набуханию в реальном поровом пространстве почвы из-за его ограниченности. ОГХ различных фракций минеральных пористых сред на базе кварцевого песка показаны на рис. 1. Весьма сильные различия во влажности проявлялись в области, близкой к насыщению почвы. По мере дренирования образцов они сглаживались, и при потенциале влаги 14.7 Дж/кг, который, согласно концепции Воронина, является граничным значением между капиллярной и капиллярно-гравитационной влагой, разница во влажностях не превышала 2–3%. Как и следовало ожидать, наименьшими величинами влагоемкости характеризовалась фракция самых крупных размеров 0.5–1 мм. Ее полная влагоемкость (ПВ) составляла порядка 14%, а НВ или максимальная капиллярно-сорбционная влагоемкость (МКСВ по Воронину) не более 2%. Влажность точки перегиба на ОГХ, которую, с нашей точки зрения, есть основания отождествлять с капиллярной влагоемкостью, была близкой к ПВ и равнялась 11.5%.

Промежуточная фракция 0.25–0.5 мм обладала заметно более высокой водоудерживающей способностью, в связи с чем, ее ОГХ закономерно сдвигалась в сторону больших значений капиллярно-сорбционного потенциала и равновесных влажностей (вправо, относительно предыдущей ОГХ более крупных размеров частиц). В результате величина ПВ здесь достигала 23%, КВ — 17%, а НВ (МКСВ) — 3.7%. Еще большее смещение ОГХ наблюдалось для фракции самых малых размеров (<0.25 мм). Здесь полная, капиллярная и наименьшая влагоемкости составляли 27, 20 и 5% соответственно. Собственно кварцевый песок как полидисперсная система, состоящая из анализированных выше отдельных фракций, характеризовался ОГХ, занимающей промежуточное положение между таковыми для фракций размером 0.25–0.5 и <0.25 мм. Его полная и капиллярная влагоемкости были близки к таковым для фракции <0.25 мм и составляли 27, 20%, а наименьшая (МКСВ) была ниже — 4.4%. Заметим, что ММВ (ВРК), определенная методом секущих по Воронину для всех исследованных образцов значимо не отличалась от НВ (МКСВ), поэтому ее значения не приведены в анализе.

Аппроксимация ОГХ функцией ван-Генухтена позволила получить структурные кривые распределения объемов пор по их размерам, приведенные на рис. 1 вверху справа. Как видно распределения отражали сами размеры фракций и, вероят-

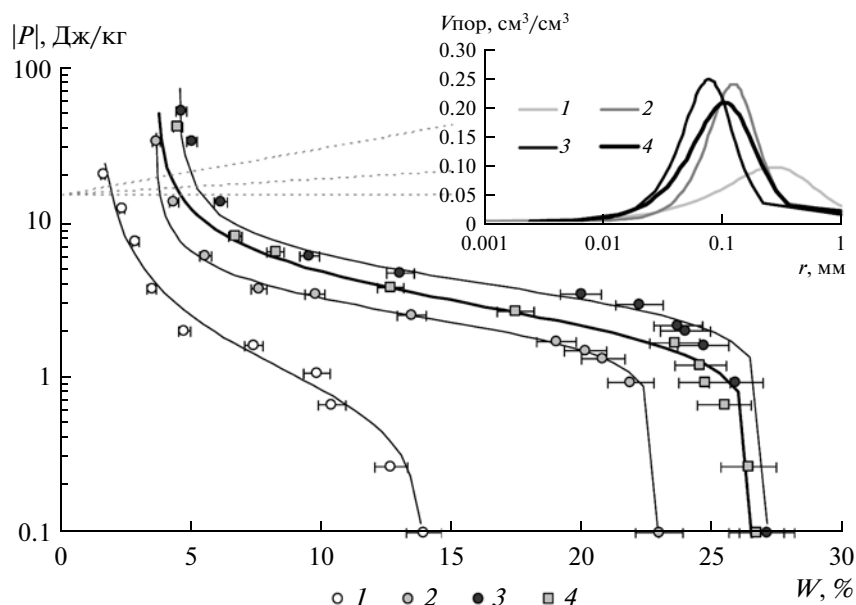


Рис. 1. ОГХ (основной рисунок) и распределение пор (вверху справа) фракций кварцевого песка разных размеров. Размеры фракций, мм: 1 – 0.5–1; 2 – 0.25–0.5; 3 – <0.25; 4 – песок в целом. Пунктирные линии – секущие по Воронину.

но их отсортированность. Наибольшие размеры доминирующих пор отмечались во фракции 0.5–1 мм, где максимум (экстремум) распределения приходился на эффективный радиус пор в 0.26–0.27 мм. Наименьшими величинами доминирующих размеров пор (0.07–0.08 мм) характеризовалась, как и следовало ожидать, фракция <0.25 мм. Фракция средних размеров 0.25–0.5 мм закономерно занимала промежуточное положение, и экстремум распределения приходился здесь на диаметр пор порядка 0.12–0.13 мм. Собственно кварцевый песок имел распределение пор, как и ОГХ, промежуточное между таковыми для фракций <0.25 и 0.25–0.5 мм. Такое положение также вполне закономерно, поскольку по данным просеивания исследуемый песок содержал 60% частиц размером менее 0.25 мм, 35% частиц от 0.25 до 0.5 мм, и только 5% элементов крупной фракции 0.5–1 мм.

Полученные характеристики, в целом, близки к приводимым в литературе эффективным размерам пор песчаных фракций в 0.17 мм для среднезернистого песка (0.25–0.5 мм) и 0.09 мм для мелкозернистого песка (0.1–0.25 мм), согласно Гель и Смирновой [3]. Характерные размеры порового пространства исследуемых фракций имеют значение при оценке поведения СПГ в них, поскольку локализация и последующее набухание частиц геля происходит в порах и может подавляться при наличии обжимающего давления вышележащих слоев почвы, превышающего давление набухания [5, 6].

Влияние добавок СПГ на водоудерживающую способность и по-

казатели физического состояния фракций кварцевого песка. При внесении гидрогеля в почвы его частицы должны располагаться в поровом пространстве. В результате степень набухания геля (количество воды, поглощенное единицей массы) будет зависеть как от свойств самого геля, так и от почвенных условий. В литературе есть сведения, что в почвенных условиях данная величина, как правило, ниже, чем при свободном набухании в избытке дистиллированной воды, поскольку давление почвы на частицы геля, их взаимодействие с твердой фазой почв могут уменьшать набухание СПГ [7]. Для проверки этих положений и уточнения количественных характеристик набухания в лабораторных условиях были изучены ОГХ описанных выше модельных пористых сред с добавками СПГ. Были использованы дозы гидрогеля 0.01, 0.05 и 0.2% от массы вмещающего субстрата при размерах частиц геля 0.1–0.2 мм, соизмеримых с характерным размером доминирующих в структуре фракций пор. В отдельном эксперименте брали более крупные частицы сухого гидрогеля размером 0.25–1 мм.

Рассмотрим закономерности влияния СПГ на водоудерживающую способность и структурную организацию грубодисперсных пористых сред в виде фракций фиксированных размеров. Начнем анализ с наиболее крупной фракции 0.5–1 мм, имеющей минимальные характеристики водоудерживания. На этом фоне даже малые добавки СПГ 0.01–0.05% дали ощутимые результаты (рис. 2). При использовании СПГ размером частиц 0.1–0.2 мм, соизмеримых с доминирующими порами

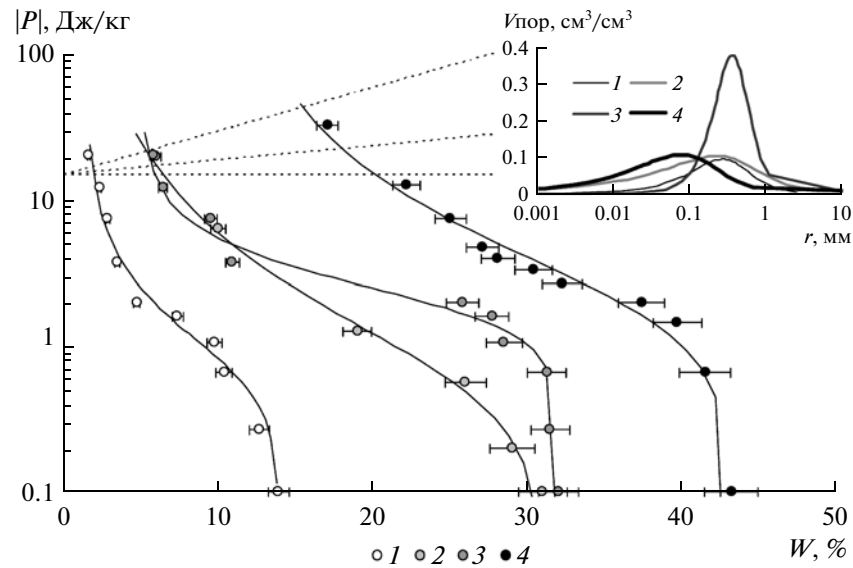


Рис. 2. ОГХ (основной рисунок) и распределение пор (вверху справа) песчаной фракции 0.5–1 мм под воздействием СПГ размером 0.1–0.2 мм. Обозначения здесь и далее: дозы СПГ: 1 – контроль, 2 – 0.01%, 3 – 0.05%, 4 – 0.2%.

модельной среды в 2–4 раза возросла полная (до 30–50%) и капиллярная (25–40%) влагоемкости и в 2–2.5 раз НВ (до 4–6%). При этом размер доминирующих пор в структуре сохраняется в большинстве случаев прежним (0.23–0.27 мм). То есть гель не менял кардинальным образом структуру пористой среды, увеличивая влагоемкость преимущественно за счет собственного набухания и разрыхления (увеличение значений ПВ, КВ) песчаного субстрата.

Характерно, что, несмотря на большой разброс данных в области насыщения почвы влагой, наименьшая влагоемкость субстрата с малыми добавками СПГ 0.01–0.05% была во всех случаях практически одинакова (4.5–5.5%) и значимо не различалась. Из работ [4, 6] по измерению давления свободного набухания разнообразных слабосшитых гелей следует, что уже при небольших разрежениях порядка 3–5(10) кПа СПГ теряют основную часть влаги. Поэтому в грубодисперсных средах с большим размером пор СПГ в малых концентрациях вначале развивает максимальную степень набухания (600–1000 г $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$ и более), обеспечивая очень высокое увеличение ПВ и КВ, а потом быстро теряет влагу на начальных стадиях разрежения.

С технологической точки зрения интересен тот факт, что гель с исходно большими размерами зерен (0.25–1 мм), превышающими характерный размер пор, давал стабильно большую влагоемкость (в 1.5–2 раза) по сравнению с теми же дозами тонко помолотого СПГ (0.1–0.2 мм) (рис. 2 и 3). По-видимому, тонкие частицы геля, попадая в поровое пространство, были разобщены и набухали каждая по отдельности, испытывая ограни-

чения со стороны твердой фазы субстрата (стенок пор). Тогда как частицы крупных размеров, соизмеримые с песчинками, имея исходно большие объем и массу, при набухании расширяли вокруг себя необходимое пространство, обеспечивая более высокие значения водовместимости и капиллярной влагоемкости среды. Эта закономерность повторилась и при максимальной дозе СПГ в 0.2%. Значит, на практике использовать специальные тонко размолотые частицы СПГ нет смысла, что означает сокращение затрат на подготовку геля посредством дробления стекловидной массы – продукта радиационного сшивания полимера.

Малые дозы СПГ 0.01–0.05% в большинстве случаев нельзя признать удовлетворительными, поскольку их кажущаяся эффективность с увеличением влагоемкости субстрата, близком к насыщению, очень быстро сходит на нет уже при первых небольших разрежениях. Весьма вероятно, что часть геля в крупнопористой среде, находясь в состоянии предельного набухания (1000 г $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$ и более) не только теряет воду при перепаде давления, но и начинает сама перемещаться в виде вязкого раствора. Попадая на фильтр капиллярметрической установки, гель коагулирует тонкие поры, приводя к кажущемуся увеличению влагоемкости образца. Этот механизм объясняет практически одинаковые результаты по наименьшей влагоемкости при малых дозах СПГ, различающихся в 5 раз (0.01 и 0.05%).

Вместе с тем применение максимальной концентрации СПГ (0.2%) равномерно увеличивает влагоемкость грубодисперсного субстрата во всем диапазоне давлений до величин, в 4–6(9) раз пре-

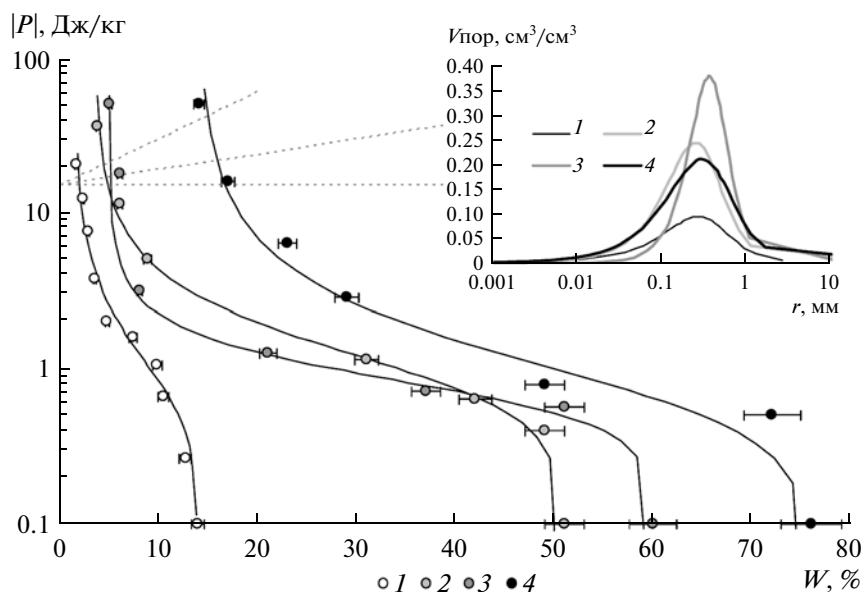


Рис. 3. ОГХ (основной рисунок) и распределение пор (вверху справа) песчаной фракции 0.5–1 мм под воздействием СПГ размером 0.25–1 мм.

вышающих таковые в исходной пористой среде. Как видно, значительно возрастает не только ПВ и КВ, но и самое главное — наименьшая влагоемкость, достигающая здесь величин 15–18%, против 2 — в исходной песчаной фракции. Такие значения НВ свойственны супесям и легким суглинкам [14], что означает “перевод” водоудерживающей способности несвязного песка как минимум на две градации по гранулометрическому составу при весьма небольшом количестве добавляемого органического вещества (0.2%). Как видно 0.2%-ная доза меняет и исходную структуру порового пространства. Максимум, отражающий размеры доминирующих пор, смещается в сторону меньших диаметров (0.08 мм против 0.27), что означает распространение в субстрате сети тонких макропор, обладающих капиллярными эффектами и удерживающих значительную часть ранее подвижной гравитационной влаги (рис. 3). Если сформировать слой такой смеси на исходном грубодисперсном субстрате (подложке) с крупными макропорами (>0.25 мм), капиллярная связь разорвется, и можно будет “подвесить” поливную влагу, минимизировав непродуктивные потери на гравитационное стекание.

Итак, в грубодисперсных пористых средах эффективная концентрация геля должна быть порядка 0.1–0.2%, но не меньше. Гель не реализует при этом свою максимальную степень набухания и характеризуется величинами набухания порядка 200–400%, что удерживает его от гравитационного перемещения в виде вязкого раствора в крупных порах структуры, и вместе с тем позво-

ляет сформировать высокую водоудерживающую способность в пористой среде.

При переходе к фракциям более тонких размеров, выявленные тенденции влияния СПГ на водоудерживающую способность и структурную организацию физических сред сохранились, однако при этом появились особенности, характерные для данного класса почвенных объектов (рис. 4, 5). Из экспериментальных результатов видно, что увеличение влагоемкости в данных фракциях не столь высокое, как в рассматриваемой ранее грубодисперсной среде с максимальными размерами частиц 0.5–1 мм. Для фракции 0.25–0.5 мм полная и капиллярная влагоемкости возросли под воздействием СПГ в среднем в 1.5–2 раза, достигнув 30–45 и 26–42% соответственно, против исходных 17–23%. Наименьшая влагоемкость при минимальной дозе СПГ 0.01% фактически не изменилась (3.7%), а при более высокой (0.05%) возросла в 2.7 раза, достигнув значения 10%, характерного в природе для супесчаных почв [3, 14]. При максимальной дозе СПГ 0.2% от массы песка НВ увеличилась в 6–6.5 раз, достигнув уровня суглинистых почвенных объектов (24–24.5%). При этом размер доминирующих пор в структуре модельной среды практически не меняется, оставаясь в диапазоне 0.1–0.13 мм. Поскольку в данном опыте используется гель с минимальными размерами частиц 0.1–0.2 мм, можно предположить, что частицы здесь также локализовались внутри существующей пористой структуры, испытывая ограничение со стороны твердой фазы и несколько уменьшая плотность среды (разрыхляя субстрат) при максимальном набухании.

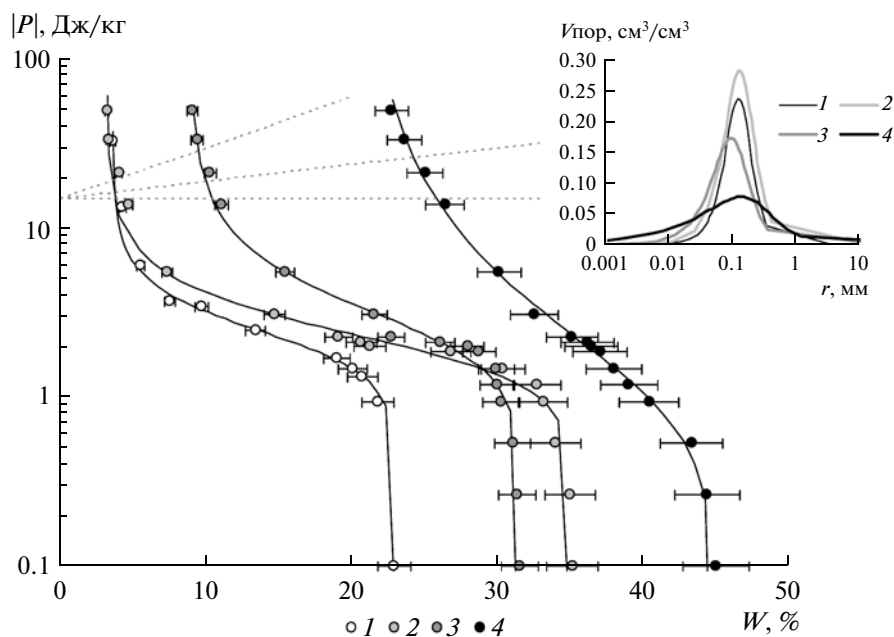


Рис. 4. ОГХ (основной рисунок) и распределение пор (вверху справа) песчаной фракции 0.25–0.5 мм под воздействием СПГ размером 0.1–0.2 мм.

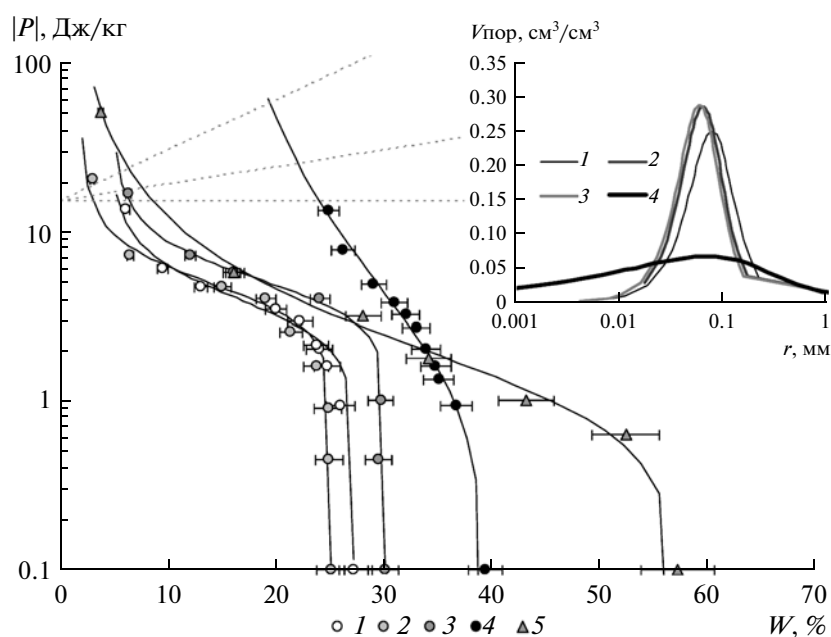


Рис. 5. ОГХ (основной рисунок) и распределение пор (вверху справа) песчаной фракции <0.25 мм под воздействием СПГ размерами 0.1–0.2 и 0.25–1 мм. Обозначение: 5 – доза СПГ 0.05% размером 0.25–1 мм.

Еще большее сопротивление набуханию проявляется во фракции минимального размера (<0.25 мм) (рис. 5). Как видно, при использовании мелких частиц геля в дозах 0.01–0.05% полная, капиллярная и наименьшая влагемкости полученных смесей значимо не отличались от контроля, и лишь применение максимальной до-

зы СПГ 0.2% позволило в значительной мере (до 4 раз) повысить НВ среды, доведя ее до уровня суглинистых почв (21–22%). Полная и капиллярная влагемкости при этом возросли не более чем в 1.5–1.8 раза на фоне сохранения прежнего размера доминирующих в структуре пор (0.06–0.08 мм). То есть гель в большой дозе здесь не привел к суще-

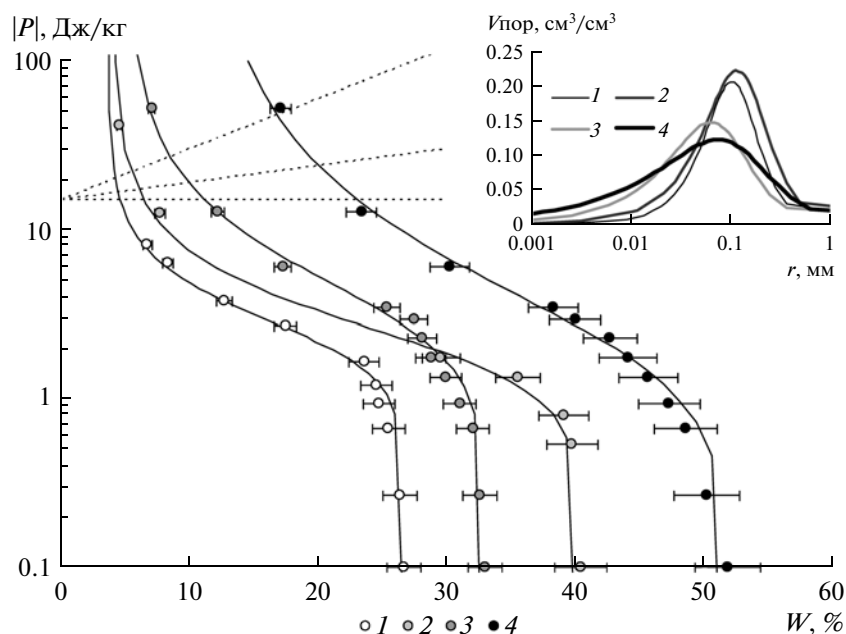


Рис. 6. ОГХ (основной рисунок) и распределение пор (вверху справа) кварцевого песка под воздействием СПГ размером 0.1–0.2 мм.

ственной перестройке структуры порового пространства системы, увеличив лишь ее водоудерживающую способность, особенно в области НВ, за счет набухания собственных частиц. С этим связано и очень значительное расширение пика распределения пор с распространением в область мезо- и микропор 1–10 мк при сохранении положения его максимума. Собственно гель как коллоидное тело имеет весьма плавную характеристику водоудерживания без каких-либо перегибов [4, 6], поскольку при удалении влаги в его структуру не входит воздух, а она лишь сжимается (подвергается усадке) на величину удаленного объема влаги.

Характерно, что использование СПГ крупных размеров (0.25–1 мм), как и ранее, в наиболее грубодисперсной пористой среде, позволило здесь сильно увеличить влагоемкость даже в малой дозе 0.05%. Если такая же доза, но тонко помолотого геля, как уже отмечалось, не привела к сколь-либо заметным измерениям, то использование крупных частиц СПГ сопровождалось увеличением величин ПВ и КВ в 2–2.5 раза, а НВ втрое против исходных характеристик. Этот факт согласуется с предложенным выше объяснением, согласно которому набухание разобленных мелких частиц внутри порового пространства сдерживается со стороны твердой фазы (стенок пор) субстрата, тогда как более крупные частицы, равные по размерам песчинкам или превышающие их, способны развивать свой потенциал набухания в гораздо большей мере. Так, степень набухания крупных частиц геля при концентрации

0.05% в состоянии ПВ достигала предельных величин (1140–1200 г H_2O /г) в обоих исследованных случаях: и в грубодисперсной (0.5–1 мм), и в тонкодисперсной (<0.25 мм) фракциях песка. Тонкозернистые же частицы СПГ при данной концентрации набухали лишь наполовину от потенциальной степени, не превышая значений 600–640 г H_2O /г. Акцентируем на этом внимание еще раз, поскольку с технологической точки зрения эффективнее вносить гель, не измельченный до размеров порового пространства, а с большим размером зерен.

Из других почвенно-энергетических констант, помимо НВ методом секущих по Воронину, были оценены максимальная молекулярная влагоемкость или ее аналог в макропористых средах — ВРК. Статистически значимых отличий этой величины более чем на 1% от НВ во всех исследованных фракциях более чем на 0.5–1% при дозах СПГ 0–0.05% не наблюдалось. И лишь при максимальной концентрации геля в 0.2% появлялись четкие отличия ММВ от МКСВ (НВ) в 3–4 весовых процента. Эти величины возрастали от исходных значений в песчаных субстратах порядка 2–3 до 15–20%. Данный факт существен с технологической точки зрения, поскольку ММВ является влажностью оптимальной при обработке почвы, обеспечивая минимальную уплотняемость со стороны техники и максимальную крошимость агрегатов до агрономически ценных размеров [2]. Близость ММВ к значениям НВ и, в свою очередь, к водовместимости обычных пес-

Параметры и величина достоверности аппроксимации ОГХ модели, уравнение (6)

Фракция песка; доза СПГ	Р _с , кПа	А	В	R ²
Фракции кварцевого песка разных размеров (рис. 1)				
0.5–1 мм	0.8	1.3	0.15	0.82
0.25–0.5 мм	2.2	1.53	0.10	0.73
<0.25 мм	3.5	1.73	0.07	0.75
Песок в целом	2.4	1.62	0.08	0.75
Фракции кварцевого песка 0.5–1 мм под воздействием СПГ размером 0.1–0.2 мм (рис. 2)				
0.01%	0.6	1.91	0.10	0.98
0.05%	2.1	2.27	0.16	0.89
0.2%	2.1	2.85	0.08	0.99
Фракции кварцевого песка 0.5–1 мм под воздействием СПГ размером 0.25–1 мм (рис. 3)				
0.01%	0.9	1.4	0.04	0.83
0.05%	0.7	1.42	0.05	0.71
0.2%	0.7	2.05	0.05	0.89
Фракции кварцевого песка 0.25–0.5 мм под воздействием СПГ размером 0.1–0.2 мм (рис. 4)				
0.01%	2.0	1.61	0.07	0.85
0.05%	2.6	2.3	0.09	0.88
0.2%	1.2	3.73	0.10	0.98
Фракции кварцевого песка <0.25 мм под воздействием СПГ размером 0.1–0.2 мм (рис. 5)				
0.01%	4.3	1.7	0.06	0.72
0.05%	4.7	1.89	0.08	0.83
0.2%	1.6	3.51	0.10	0.99
Кварцевый песок в целом под воздействием СПГ размером 0.1–0.2 мм (рис. 6)				
0.01%	2.0	1.66	0.05	0.93
0.05%	3.3	1.99	0.06	0.9
0.2%	2.1	2.38	0.05	0.95

чаных почв (20–25%) показывает, что обработку песков, кондиционированных дозой порядка 0.2% СПГ теоретически можно проводить во влажном состоянии, после поливов, не вызывая особой техногенной нагрузки на поверхность почвы.

Влияние СПГ на плотность грубодисперсных пористых сред (ρ_b), по сути, уже рассмотрено при анализе величин ПВ. Поскольку плотность твердой фазы песчаных субстратов (ρ_s) не могла измениться при ничтожных добавках органического вещества в 0.01–0.2%, расчет величин плотности сложения можно проводить по данным о ПВ с использованием постоянного значения плотности твердой фазы кварца 2.65 г/см³ и известной в физике почв формулы $PВ = 100(1/\rho_b - 1/\rho_s)$. В результате оказалось, что при больших дозах СПГ плотность в состоянии максимального насыщения влаги снижалась от исходных величин 1.45–1.6 г/см³ в контроле до 0.9–1.3 г/см³ благодаря внутреннему разрыхлению при набухании СПГ. По видимому, помимо разрыхления почвы, СПГ

будет способствовать проникновению в нее корней и из-за увлажнения и формирования своего рода гелевой смазки, что весьма важно для жестких структур типа песчаных почв, обладающих, как известно, максимальной твердостью и сопротивлением пенетрации со стороны корней и обрабатывающих орудий [3]. Таким образом, при использовании СПГ можно, по-видимому, минимизировать механическую обработку почвы и регулировать ее плотность лишь периодическим увлажнением, что спонтанно происходит при поливном земледелии. Возвращаясь к оценке вододерживания в исследуемых пористых средах, отметим, что анализ поведения кварцевого песка в целом при внесении СПГ подтвердил закономерности, полученные при рассмотрении его отдельных фракций (рис. 6). Поскольку в составе песка доминируют частицы мелких и средних размеров (<0.2, 0.25–0.5 мм), результаты были близки к таковым для этих фракций. Полная и капиллярная влагоемкости возрастали приблизительно в 1.5 раза по сравнению с контрольной величиной при использовании малых доз СПГ 0.01–0.05% и

в 2–2.3 раза в случае максимальной дозы 0.2%, достигая значений 47–52%. Наименьшая влагоемкость среды реагировала на внесение СПГ несколько сильнее и увеличивалась в 1.5 раза при минимальной дозе 0.01%, в 2 раза – при 0.05% и в 4.6 раза – при концентрации геля 0.2%. При этом пик в распределении пор по размерам незначительно смещался при увеличении концентрации геля в сторону меньших размеров (от 0.1 до 0.06–0.07 мм). По-видимому, в смеси фракций разных размеров, каковой является исследуемый песок, приобретает наименее жесткая структура с более равномерным распределением пор и более податливая к расширению при набухании в них тонких частиц СПГ.

Используемая в работе эмпирическая модель ван-Генухтена достаточно адекватно аппроксимировала данные ОГХ во всем исследованном диапазоне с параметрами достоверности аппроксимации $R^2 = 0.98–0.99$ и среднеквадратичными ошибками $S = 0.5–2$. В качестве альтернативы для аппроксимации данных ОГХ также применено физически обоснованное уравнение [11, 12] вида:

$$\lg|P| = A - BV, \quad (6)$$

где A , B – имеющие физический смысл параметры. Однако его использование для отрезка ОГХ от максимального (по модулю) давления почвенной влаги до давления входа воздуха (P_e) не привело к результатам по сравнению с моделью ван-Генухтена (таблица). На наш взгляд это объясняется тем, что уравнение (6) описывает ионно-электростатические взаимодействия и осмотический механизм водоудерживания вблизи поверхности частиц в двойном электрическом слое. Для исследуемых грубодисперсных фракций подобный механизм будет ограничен весьма небольшим диапазоном влажности в пределах первых процентов от массы почвы, а основное количество влаги будет находиться под воздействием капиллярных и гравитационных сил. И лишь при больших дозах СПГ, как осмотически набухающего коллоидного материала модель (6) становится адекватной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя статью, можно заключить, что внесение СПГ в значительной мере изменяет водоудерживающую способность песчаных субстратов, причем определенный эффект может возникать даже при малой дозе гидрогеля порядка 0.05%. Максимальные изменения диагностируются при дозе 0.2%, которая стабильно увеличивает не только водовместимость, но и наименьшую влагоемкость, доводя ее до характерных для суглинков значений в 18–24% и увеличивая тем самым запас влаги, фиксируемой почвой, после гравитационного оттока. Степень набухания геля

при этом не превышает 200–400 г H_2O /г (20–40% от максимальных величин свободного набухания), что, по-видимому, гарантирует его фиксацию в поровом пространстве почвы и сопротивление выносу с поливными (дождевыми) водами при обильном промачивании. Минимальная доза 0.01% СПГ, давая положительный эффект в области близкой к насыщению (ПВ, КВ), для НВ не приводит к статистически значимым отличиям от контроля во всех изученных фракциях. Достоверный рост НВ в 2–2.5 раза под воздействием промежуточной дозы 0.05% СПГ отмечается для фракций средних и мелких размеров, а также для песка в целом; тогда как в грубодисперсной фракции (0.5–1 мм) различий с контролем по НВ не обнаружено.

Наиболее эффективным оказалось внесение геля с размером частиц, равным или превышающим таковой для песчинок вмещающего материала. Измельчение геля до размеров, характерных для доминирующих пор вмещающего субстрата, технологически не оправдано, поскольку, находясь в окружении песчинок больших размеров, разобщенные частицы геля не способны реализовать свое потенциальное набухание при дозах более 0.01%. Несмотря на значительное увеличение влагоемкости, серьезных изменений в структурной организации грубодисперсных почвенных сред при внесении СПГ, как правило, не происходит, и в них сохраняется (или несколько уменьшается) размер доминирующих пор при симметричном расширении их спектров. На наш взгляд, это указывает на отсутствие каких-либо значительных взаимодействий полимера с твердой фазой, и рост водоудерживающей способности здесь объясняется не агрегацией (склеиванием) песчаных частиц в результате воздействия природных биополимеров, а поглощением влаги отдельными частицами самого геля при набухании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
2. Воронин А.Д. Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 204 с.
3. Гаяль А.Г., Смирнова Л.Ф. Пески и песчаные почвы. М.: ГЕОС, 1999. 252 с.
4. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Лагутина М.А., Казанский К.С. Измерение набухания слабосшитых гидрогелей // ВМС. 1990. Т. 32. С. 165–170.
5. Казанский К.С., Ракова Г.В., Ениколопов Н.С. Сильнонабухающие полимерные гидрогели как водоудерживающие почвенные добавки // Природные ресурсы пустынь и их освоение. Ашхабад: Ылым, 1986. С. 147–148.
6. Лагутина М.А., Дубровский С.А., Казанский К.С. Набухание полиэлектролитных гидрогелей в услови-

- ях пространственных ограничений // ВМС. 1995. Т. 37. С. 528–532.
7. Нуриев Б.Н., Мирошник Л.С., Дубровский С.А., Казанский К.С. Факторы, определяющие влагоемкость Каракумского песка под влиянием гидрогелей. Ашхабад: Ёлым, 1986. 62 с.
8. Смагин А.В. Теория и методы оценки физического состояния почв // Почвоведение. 2003. № 3. С. 328–341.
9. Смагин А.В. Теория и практика конструирования почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2012. 540 с.
10. Смагин А.В., Садовникова Н.Б. Влияние сильнонабухающих полимерных гидрогелей на физическое состояние почв легкого гранулометрического состава. М.: МАКС Пресс, 2009. 208 с.
11. Судницын И.И. Движение почвенной влаги и водопотребление растений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 254 с.
12. Судницын И.И., Смагин А.В., Шваров А.П. Учение Максвелла–Больцмана–Гельмгольца–Гуи о двойном электрическом слое дисперсных систем и его использование в почвоведении (к 100-летию публикации работы Гуи) // Почвоведение. 2012. № 4. С. 507–512.
13. Теории и методы физики почв. М.: Гриф и К, 2007. 616 с.
14. Шейн Е.В. Курс физики почв М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.
15. Dexter A.R. Soil physical quality: Part I. Theory, effects of soil texture, density, and organic matter, and effects on root growth // Geoderma. 2004. V. 120. P. 201–214.
16. Dexter A.R. Soil physical quality: Part II. Friability, tillage, tilth and hard-setting // Geoderma. 2004. V. 120. P. 215–225.
17. Dexter A.R. Soil physical quality: Part III. Unsaturated hydraulic conductivity and general conclusions about S-theory // Geoderma. 2004. V. 120. P. 227–239.