

УДК 631.4

## К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОДОУДЕРЖИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И ДИСПЕРСНОСТИ ПОЧВ

© 2018 г. А. В. Смагин<sup>1,2</sup><sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы<sup>2</sup>Институт лесоведения РАН, Россия, 143030, Московская обл., с. Успенское, ул. Советская, 21

E-mail: smagin@list.ru

Поступила в редакцию 24.08.2017 г.

На основе термодинамической концепции конкурентных межфазных взаимодействий развиваются представления о ионно-электростатическом механизме формирования водоудерживающей способности и агрегативной устойчивости тонкодисперсных частиц твердой фазы в почвенных физических системах. Используются современные сведения о наноструктурной организации коллоидно-дисперсного комплекса почвенных физических систем в виде геля – некапиллярной двухфазной системы устойчивых к агрегации частиц, разделенных сольватными слоями. Обсуждаются дискуссионные вопросы о роли поверхностной энергии и гидратации катионов в водоудерживании, а также соотношении матричного (расклинивающего) и осмотического давления влаги. Анализируется фундаментальная ионно-электростатическая модель водоудерживающей способности и подобных ей коллоидно-дисперсных тел для участка сорбционной и пленочной влаги основной гидрофизической характеристики (ОГХ) в виде взаимосвязи термодинамического потенциала (расклинивающего давления), влажности и дисперсности (эффективной удельной поверхности) твердой фазы. На ее основе показана потенциальная зависимость дисперсности от мобильных термодинамических факторов (температуры, заряда и концентрации ионов двойного электрического слоя) и предложен альтернативный общепринятому методу БЭТ способ оценки эффективной удельной поверхности по ОГХ. Для стандартных условий, при которых дисперсная система с мономолекулярным прослоем жидкой фазы сохраняет агрегативную устойчивость, расчет удельной поверхности производится по параметру наклона ОГХ (углового коэффициента в полулогарифмических координатах) и значению эффективного размера молекул воды. При этом одновременно с оценкой дисперсности по ОГХ осуществляется определение энергетических показателей межфазных взаимодействий в виде обобщенной константы Гамакера или поверхностного натяжения на границе раздела твердой и жидкой фаз.

*Ключевые слова:* почвенная физическая система, термодинамика, дисперсность, основная гидрофизическая характеристика, гели, удельная поверхность, двойной электрический слой, межфазные взаимодействия

DOI: 10.1134/S0032180X18070092

### ВВЕДЕНИЕ

С позиций термодинамики почвы представляют собой открытые, поликомпонентные, связно-дисперсные физические системы с переменным составом и соотношением твердой, жидкой и газовой фаз. Взаимодействие фаз на поверхности их раздела в таких системах контролирует их физическое состояние и динамику, а также выполняемые ими жизненно важные функции в природных и антропогенных ландшафтах. Для количественной оценки структурно-функциональной организации почвенных физических систем в классической термодинамической концепции используется базовая взаимосвязь потенциала влаги (удельной энергии Гиббса) и влажности, получившая название основной гидрофизиче-

ской характеристики (ОГХ) в отечественной литературе [2, 5] или кривой водоудерживания в зарубежных работах [29, 44]. На основе ОГХ осуществляется оценка не только фиксированных свойств и структуры почвенной физической системы, но и ее динамики при массообмене с окружающей средой [29, 34, 45].

Традиционно ОГХ считается эмпирической взаимосвязью потенциала (эквивалентного давления) и содержания жидкой влаги [2, 5, 23, 44]. Эмпирические математические модели водоудерживания получили наибольшее распространение в почвенной гидрофизике в 70–90-х годах, и их инвентаризация, предпринятая в [5], дает список из нескольких десятков формул. В настоящее время наиболее распространенной и чаще всего

используемой для компьютерного моделирования транспорта влаги и растворенных веществ эмпирической моделью является функция ван Генухтена, адекватно описывающая широкий диапазон подвижной влаги с абсолютными давлениями от 0 до 1000 кПа [34, 44]. К эмпирическим моделям водоудерживания можно отнести и так называемые педотрансферные функции, использующие связи параметров ОГХ с плотностью (пористостью), дисперсностью, содержанием органического вещества, обменных катионов и другими контролирующими факторами и статистические методы их получения, включая многофакторный анализ, множественную регрессию, методы геостатистики, нейронных сетей и т. д. [32, 33]. Реже эмпирические исследования дополняются фундаментальными разработками с использованием теорий подобия (скейлинг) и самоподобия (фрактальная геометрия), закономерностей распределения пор по размерам и других физических и физико-статистических построений [5, 6, 11, 12, 15, 20–23, 31, 42, 43]. В нашей стране такое направление активно развивается в Санкт-Петербургском агрофизическом институте и Политехническом университете имени Петра Великого, и среди наиболее интересных современных достижений здесь следует отметить физико-статистическую модель водоудерживания на основе логнормального распределения эффективных радиусов пор, дающую в частном случае широко известную функцию ван Генухтена и позволяющую учесть гистерезисные явления ОГХ [20–23, 42, 43]. Все упомянутые разработки базировались преимущественно на капиллярно-пористой физической модели водоудерживания подвижной влаги, и основное внимание уделялось взаимодействию жидкой и твердой фаз почвы при переменной влажности и постоянной дисперсности.

Лишь в немногих работах для почв при оценке водоудерживания предпринимались попытки учесть не менее важные взаимодействия самих частиц друг с другом через слои дисперсионной среды, их устойчивость и возможность формирования гелевых структур коллоидно-дисперсного комплекса [4, 13, 18, 27, 37]. Вместе с тем для свободнодисперсных систем вопросы межчастичных взаимодействий и агрегативной устойчивости давно и хорошо изучены в рамках классической теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) с физически обоснованными моделями эффекта расклинивающего давления [28]. Существует принципиальная возможность использования фундаментальных положений этой теории и, в частности, уравнения ионно-электростатической составляющей расклинивающего давления, применительно к пленочной и сорбционной влаге, диапазон которой по влагоемкости может быть соизмеримым с интервалом

капиллярно-гравитационной влаги, особенно в тонкодисперсных почвах, грунтах и влагоудерживающих материалах для почвенного конструирования [18, 36, 37, 41]. Показателями состояния физической системы в такой модели наряду с термодинамическим потенциалом и массовой долей влаги будет дисперсность (эффективная удельная поверхность), которая теоретически может меняться при взаимодействии тонкодисперсных частиц и зависеть от факторов, контролирующих размер ионно-электростатического барьера (эффективную толщину двойного электрического слоя (ДЭС)), в частности, от заряда ионов и концентрации электролитов порового раствора, а также температуры. При этом возникает альтернатива стандартному методу БЭТ для расчета величины эффективной удельной поверхности непосредственно по ОГХ.

С теоретической точки зрения предлагаемый подход развивает термодинамическую концепцию конкурентных межфазных взаимодействий при описании физического состояния почв, предложенную в [37] и позволяет прогнозировать потенциальную динамику ОГХ как базового показателя физических свойств почв и почвоподобных объектов [2, 30, 37] при, казалось бы, несущественных изменениях состава и концентрации компонентов жидкой фазы. На практике это означает возможность управления физическим состоянием почв и грунтов через их коллоидно-дисперсный комплекс с помощью малых воздействий и доз почвенных кондиционеров.

Цель исследования заключалась в фундаментальном и экспериментальном обосновании ионно-электростатического механизма формирования водоудерживания и динамики дисперсности в почвенных физических системах, а также разработке новой методики оценки эффективной удельной поверхности и энергетических показателей межфазных взаимодействий по ОГХ.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами экспериментальных исследований послужили ОГХ более 50 образцов почв разного генезиса и дисперсности, а также ряда природных и синтетических коллоидно-дисперсных материалов, представленных глинистыми минералами, каоустобиолитами, буровыми шламами и сильно-набухающими полимерными гидрогелями, используемыми в современной земледелии для повышения водоудерживающей способности почв и оптимизации ризосферы [38]. Основная выборка (30 шт.) представлена образцами: 1–4 – дерново-боровая песчаная почва, гор. А, В, ВС, С; 5–7 – дерново-степная супесчаная почва, гор. А, В, С; 8, 9 – дерново-подзолистая супесчаная почва, гор. А<sub>п</sub>; 10, 11 – темно-каштановая среднесу-

глинистая почва, гор. А<sub>п</sub>; 12, 13 – чернозем типичный тяжелосуглинистый, гор. А<sub>п</sub>; 14, 15 – аллювиальная легкоглинистая почва (Вьетнам), гор. А; 16 – серая лесная легкосуглинистая, гор. А<sub>п</sub>; 17 – дерново-подзолистая среднесуглинистая почва, гор. А; 18 – солонец, гор. АЕ; 19 – каштановая среднесуглинистая почва, гор. А<sub>п</sub>; 20 – чернозем обыкновенный среднесуглинистый, гор. А<sub>п</sub>; 21 – бурая лесная тяжелосуглинистая почва, гор. А; 22 – глинистая вертисоль (Тунис), гор. А; 23 – торфяно-болотная низинная почва, гор. Т; 24–26 – бурый уголь (лигнит) при разных температурах; 27 – акриловый гидрогель ПМ-1 с торфяным наполнителем (Уральский химзавод) [38]; 28 – акриловый гидрогель ВУМ-0 с биошламом (Уральский химзавод) [38]; 29 – акриловый гидрогель Аквасорб (Франция); 30 – монтмориллонит.

В сорбционной области ОГХ оценивались традиционным адсорбционно-статическим методом [19] с длительным (от 4–5 недель) экспонированием образцов в атмосфере с фиксированным значением относительного давления паров воды ( $P/P_0$ ), а также экспрессными динамическими методами в потоках увлажненного и сухого газа-носителя с определением выходных кривых поглощения и десорбции паров воды при помощи газового хроматографа ЛХМ-80м (детектор-катаметр) или программируемого датчика относительной влажности воздуха “гигрохрон” DS1932, согласно нашим разработкам [17, 36, 37].

По изотермам десорбции или адсорбции паров воды, как функциям массовой доли влаги образца ( $W$ ) от  $P/P_0$  рассчитывались ОГХ в виде функциональной взаимосвязи термодинамического потенциала влаги ( $\psi$ ) и влажности с учетом известного термодинамического соотношения [2]:

$$\psi = \frac{RT}{M} \ln \left( \frac{P}{P_0} \right), \quad (1)$$

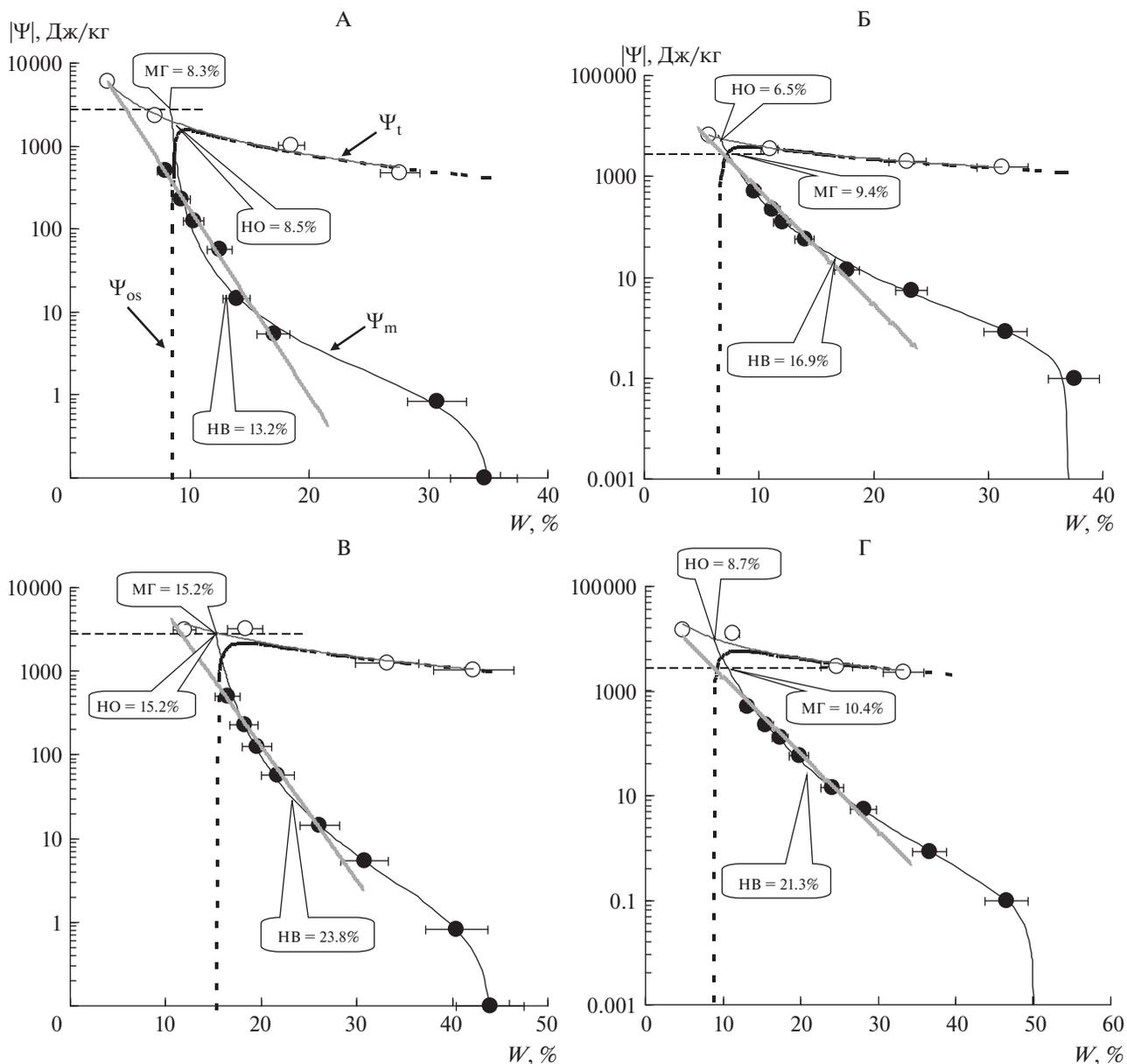
где  $R$ , Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная;  $T$ , К – абсолютная температура;  $M$ , кг/моль – молярная масса воды.

Методы сорбционного равновесия обычно ограничены диапазоном абсолютных величин потенциала влаги от 2.7 до 256.7 кДж/кг ( $P/P_0$  от 0.15 до 0.98) [19]. За пределами этого диапазона для ряда образцов были получены дополнительные данные по взаимосвязи  $\psi$  и  $W$  методами равновесного центрифугирования [37], криоскопии [17], и температурной десорбции влаги [40]. Наряду с собственными экспериментами в первичный материал вошли классические литературные данные по адсорбции и десорбции паров воды почвами и коллоидно-дисперсными материалами при различных температурах [8, 10], а также данные по ОГХ зональных почв, различных фракций почвенных частиц и глинистых минера-

лов в диапазоне абсолютных значений давлений почвенной влаги от 0.1 до 2300 атм и эффективной удельной поверхностью от 2.6 до 300 м<sup>2</sup>/г из монографии [11].

Аппроксимация экспериментальных данных ОГХ осуществлялась с использованием встроенных алгоритмов нелинейной регрессии “Regression Wizard” в программе Sigma Plot 9 версии [1]. Программа наряду со значениями параметров нелинейной регрессии автоматически оценивала их варьирование в виде соответствующих стандартных отклонений, статистическую значимость (отличие от нуля), а также основные статистические показатели – величины достоверности ( $R^2$ ) и стандартной ошибки ( $s$ ) аппроксимации.

**Методические проблемы.** Традиционная капиллярная модель оперирует ОГХ в виде взаимосвязи капиллярно-сорбционного (матричного) потенциала и влажности в почве, получаемой преимущественно механическим отделением воды от твердофазного матрикса. Для рассматриваемого в работе диапазона доминирующим методом сорбционного равновесия мы оцениваем величину полного термодинамического потенциала (уравнение (1)) или, фактически, алгебраическую сумму расклинивающего и осмотического давления почвенной влаги [2, 5]. Воронин [2] при обосновании расчетно-экспериментального метода оценки ОГХ в виде комбинации данных адсорбционно-статического и тензиометрического (капилляриметрического) методов предположил, что в сорбционной области осмотическое давление влаги пренебрежимо мало по сравнению с матричным, поэтому полный потенциал здесь фактически тождественен капиллярно-сорбционному (матричному), а зависимость между полным потенциалом и влажностью отражает ОГХ. Эта гипотеза, была подтверждена экспериментальными исследованиями [3] только на образцах незасоленных почв с низким осмотическим давлением. В нашей работе были получены данные по водоудерживанию для тонкодисперсных (суглинки, глины) почв Астраханской низменности (показатель электропроводности насыщенного порового раствора ( $EC$ ) от 0.7 дСм/м (нет засоления) до 30 дСм/м (сильное засоление)) методами равновесного центрифугирования (матричный потенциал) и криоскопии (полный потенциал) с последующей аппроксимацией степенными моделями Кэмпбелла [29] и ван-Генухтена [44] (рис. 1). Они подтвердили гипотезу [2, 3] о фактическом равенстве полного и матричного потенциалов в области сорбционной влаги ниже максимальной гигроскопичности (МГ) не только для незасоленных почв, но и для солончаков и возможность комбинирования десорбционных (полный потенциал) и механических (матричный потенциал) методов удаления влаги для получения ОГХ.



**Рис. 1.** Взаимосвязь полного ( $\Psi_t$ ), матричного ( $\Psi_m$ ), осмотического ( $\Psi_{os}$ ) потенциалов и влажности тонкодисперсных почв Астраханской низменности. Буряя полупустынная почва: А – образец с поверхности, ЕС = 3.7 дСм/м, Б – гор. ВС (100 см), ЕС = 18.7 дСм/м; солончак лугово-черноземный: В – гор. В<sub>са</sub> (30 см), ЕС = 11.7 дСм/м, Г – гор. ВС (100 см), ЕС = 30.0 дСм/м. НО – нерастворяющийся объем, МГ – максимальная гигроскопичность, НВ – наименьшая влагоемкость; серая прямая – модель (4). Уравнения аппроксимирующих кривых:

Модель ван-Генухтена :

А  $\Psi_m = \{((0.49 - 0.11)/(W\rho_b - 0.11))^{2.81} - 1\}/0.104\}^{0.65}$ ;  $R^2 = 0.98$

Б  $\Psi_m = \{((0.52 - 0.042)/(W\rho_b - 0.0042))^{5.055} - 1\}/0.157\}^{0.80}$ ;  $R^2 = 0.98$

В  $\Psi_m = \{((0.63 - 0.19)/(W\rho_b - 0.19))^{3.995} - 1\}/0.09\}^{0.75}$ ;  $R^2 = 0.98$

Г  $\Psi_m = \{((0.74 - 0.00019)/(W\rho_b - 0.00019))^{7.42} - 1\}/0.775\}^{0.86}$ ;  $R^2 = 0.98$

Модель Кэмпбелла:

А  $\Psi_t = 20953W^{-1.097}$ ;  $R^2 = 0.98$

Б  $\Psi_t = 37767W^{-0.944}$ ;  $R^2 = 0.98$

В  $\Psi_t = 43497W^{-0.9934}$ ;  $R^2 = 0.90$

Г  $\Psi_t = 100986W^{-1.057}$ ;  $R^2 = 0.88$

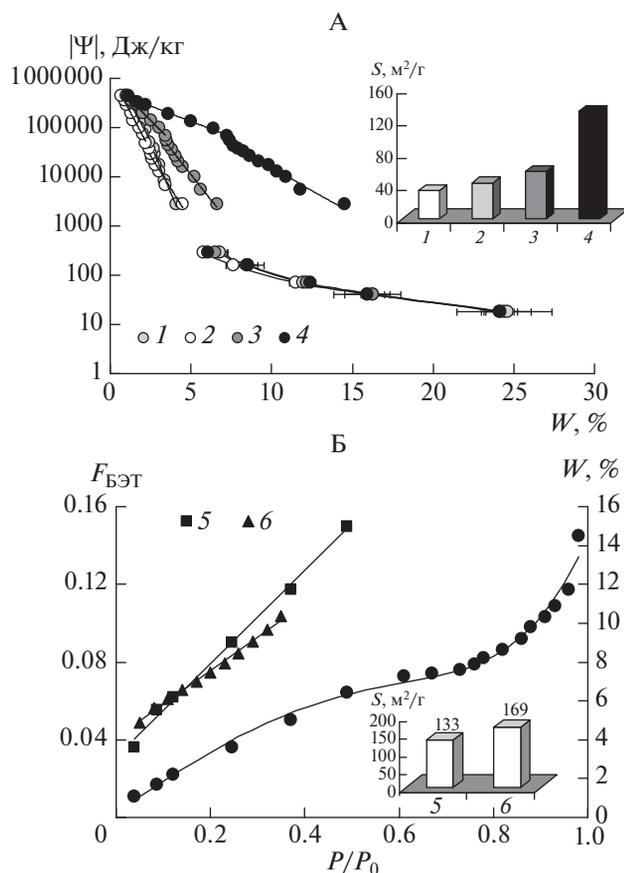
Модель (4):

А  $\Psi_m = 29077\exp(-0.5167W)$ ;  $R^2 = 0.99$

Б  $\Psi_m = 97011\exp(-0.5238W)$ ;  $R^2 = 0.98$

В  $\Psi_m = 196666\exp(-0.369W)$ ;  $R^2 = 0.99$

Г  $\Psi_m = 53905\exp(-0.340W)$ ;  $R^2 = 0.99$



**Рис. 2.** Влияние искусственного засоления на ОГХ и удельную поверхность дерново-подзолистой легко-суглинистой почвы. А – основной рисунок: ОГХ – газохроматографический метод для изотерм десорбции (верхняя часть) и метод центрифугирования (нижняя часть); врезка – удельная поверхность по БЭТ; концентрации NaCl в почвенном растворе: 1 – 0 (дистиллят), 2 – 0.05 М, 3 – 0.25 М, 4 – 1 М; Б – изотерма десорбции для варианта с 1 М NaCl и ее аппроксимация полиномом Харитоновой–Витязева [19]:  $W\% = 0.272 + 16.09P/P_0 - 17.46P/P_0^3 + 15.61P/P_0^6$ ;  $R^2 = 0.99$  (правая ось  $y$ ); прямые БЭТ для экспериментальных точек изотермы:  $F_{БЭТ} = 0.24P/P_0 + 0.03$ ;  $R^2 = 0.99$  и для точек полинома  $F_{БЭТ} = 0.17P/P_0 + 0.04$ ;  $R^2 = 0.99$  (левая ось  $y$ ); врезка – сравнение двух оценок удельной поверхности по полученным прямым БЭТ.

Вместе с тем следует четко понимать, что такие результаты имеют ограничения и не могут претендовать на универсальность. Во-первых, здесь желательно использовать один и тот же образец, который после окончания механического удаления влаги (тензиометрия, пресс, центрифуга), продолжает анализироваться сорбционными методами (десорбция паров в статичной атмосфере или в потоке газа-носителя), а также новым термодесорбционным методом на разных темпера-

турных стадиях сушки по [40]. Это требование связано с гистерезисными явлениями ОГХ. Во-вторых, при подготовке образцов к анализу в сорбционном диапазоне нельзя использовать высушивание, особенно, если почва засолена. Основная влага должна быть удалена механически, и если в ней содержались соли – они удаляются таким способом вместе с почвенным раствором. В противном случае (сушка влажных соленых почв на воздухе), выпадая в осадок, соли дают дополнительную гигроскопичную твердую фазу, что и приводит к сильному завышению абсолютных значений полного потенциала влаги в сорбционной части и отсутствию его стыковки со значениями матричного потенциала на кривых ОГХ (рис. 2).

Вторая методическая проблема – это оценка удельной поверхности по изотермам сорбции паров воды БЭТ-методом [7, 19]. В связи с гистерезисом изотерм сорбции, для получения однозначных результатов следует, по-видимому, использовать только десорбционные кривые и не воздушно-сухие, а влажные образцы после механического удаления влаги (см. выше) или воздушно-капельной импультверизации сухих образцов в эксикаторе, как предлагается в [19]. Также оценка  $S_{БЭТ}$  осложняется влиянием температуры на изотермы сорбции – чем холоднее почва, тем больше емкость сорбционного монослоя и, соответственно, удельная поверхность, отсюда возникло требование к сравнительной оценке при постоянной комнатной температуре условно 20°C. Кроме указанных технических трудностей, стандартный для почвоведения и грунтоведения метод БЭТ порождает массу неопределенностей при самой процедуре расчетов. Руководство [19] определяет область действия модели БЭТ в  $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$ . Если использовать точные динамические методы [17, 36], дающие непрерывную кривую изотерм сорбции или аппроксимацию точечных изотерм известными полиномиальными моделями, согласно [19, 36], оказывается, что в указанном интервале можно с равной вероятностью провести несколько прямых, каждая из которых даст свое значение влажности монослоя и, соответственно,  $S_{БЭТ}$  (рис. 2, Б). Причем оценка может варьировать на 20–40% и более (табл. 1, вторая и третья графы).

Расчет методом БЭТ осуществляется в зависимости от влажности монослоя ( $W_m$ ) и величины эффективной площади молекулы воды ( $s_0$ ):

$$S_{БЭТ} = W_m \frac{N_A s_0}{M} = k W_m, \quad (2)$$

где  $N_A$ , 1/моль – число Авогадро;  $M$ , г/моль – молярная масса воды;  $k$ ,  $m^2/g$  – вспомогательная константа. Грег и Синг [7] приводят формулу для “геометрической” оценки  $s_0$ , исходя из гексаго-

**Таблица 1.** Сравнительная оценка показателей удельных поверхностей и обобщенных констант Гамакера для межфазных взаимодействий в образцах связнодисперсных систем (пояснения в тексте; нумерация образцов – см. раздел Объекты и методы)

№	$S_{\text{ВЕТ}}^1$	$S_{\text{ВЕТ}}^2$	$\ln a$ , Дж/кг	$b$ , кг/кг	$R^2$	$s$	$S_{\text{ст}}$ , м <sup>2</sup> /Г	$A_G$ , Дж $\times 10^{-19}$
	м <sup>2</sup> /Г							
1	7.0	5.0	13.56 ± 0.04	671.30 ± 17.30	0.997	0.04	5.4	3.1
2	4.2	2.8	13.55 ± 0.03	1193.80 ± 12.84	0.999	0.04	2.2	3.0
3	3.5	2.7	13.50 ± 0.06	1473.80 ± 28.04	0.997	0.04	2.9	2.9
4	2.7	2.2	13.58 ± 0.11	1816.90 ± 61.78	0.992	0.15	2.7	3.1
5	14.6	12.1	13.71 ± 0.04	323.23 ± 15.52	0.998	0.04	11.2	3.6
6	19.1	14.3	13.73 ± 0.10	268.64 ± 10.33	0.994	0.05	13.5	3.6
7	5.1	3.4	13.48 ± 0.19	1026.2 ± 75.77	0.980	0.13	3.6	2.8
8	15.8	11.9	14.34 ± 0.08	294.7 ± 6.3	0.998	0.07	12.3	6.7
9	18.3	13.2	13.97 ± 0.17	295.3 ± 13.6	0.989	0.15	12.3	4.6
10	41.3	32.1	13.82 ± 0.09	48.9 ± 1.2	0.998	0.08	33.3	4.0
11	48.2	33.9	13.93 ± 0.12	108.8 ± 3.6	0.995	0.11	32.8	4.4
12	67.2	57.3	14.29 ± 0.14	110.4 ± 4.0	0.994	0.12	61.5	6.4
13	77.2	59.6	13.60 ± 0.12	58.3 ± 2.1	0.993	0.12	62.1	3.2
14	88.5	69.1	13.87 ± 0.03	58.9 ± 0.4	1.000	0.02	74.1	4.2
15	106.2	77.1	13.82 ± 0.09	48.9 ± 1.2	0.998	0.08	76.4	4.0
16	40.1	29.2	13.70 ± 0.03	112.54 ± 3.63	0.995	0.04	32.2	3.5
17	64.1	51.0	13.66 ± 0.03	68.13 ± 2.10	0.996	0.02	53.2	3.4
18	49.7	36.1	13.68 ± 0.04	89.31 ± 3.56	0.992	0.05	40.6	3.5
19	95.7	72.1	13.61 ± 0.03	46.56 ± 1.57	0.994	0.04	77.8	3.2
20	117.9	93.6	13.61 ± 0.03	36.57 ± 1.18	0.995	0.04	99.1	3.2
21	153.0	111.2	13.19 ± 0.05	30.36 ± 0.59	0.997	0.08	119.3	2.1
22	200.4	172.3	13.52 ± 0.02	21.61 ± 0.73	0.997	0.02	167.7	2.9
23	250.0	169.4	14.40 ± 0.06	22.10 ± 0.34	0.999	0.06	163.9	7.1
24	350.6	272.1	13.24 ± 0.03	13.45 ± 0.26	0.997	0.05	269.4	2.2
25	250.0	171.2	13.06 ± 0.11	20.25 ± 1.34	0.991	0.06	178.9	1.9
26	222.7	149.3	13.01 ± 0.10	24.64 ± 1.35	0.994	0.07	147.1	1.8
27	472.4	360.2	13.85 ± 0.10	10.30 ± 0.81	0.989	0.12	351.8	4.1
28	302.1	208.6	14.05 ± 0.66	17.09 ± 0.70	0.992	0.06	212.0	5.0
29	373.2	278.6	13.73 ± 0.05	12.07 ± 0.47	0.993	0.06	300.2	3.6
30	610.0	448.9	9.67 ± 0.29	8.53 ± 0.43	0.985	0.19	424.8	–

Примечание.  $S_{\text{ВЕТ}}^1$  – оценка по сглаженным данным после аппроксимации изотерм полиномиальной моделью [37] с константой БЭТ  $k = 3616$ ,  $S_{\text{ВЕТ}}^2$  – оценка по исходным экспериментальным данным изотерм с  $k = 3515$ .

нальной (наиплотнейшей) упаковки идеальных сферических молекул воды, ее плотности в жидком состоянии ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) и молярной массы  $M$ , кг/моль:

$$s_0 = 1.091 \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{M}{\rho \cdot N_A}\right)^2}, \quad (3)$$

где 1.091 – фактор упаковки для 12 ближайших молекул в жидкости и 6 молекул на плоской поверхности адсорбента. Оценка по (3) для воды да-

ет  $s_0 = 1.05 \times 10^{-19}$  м<sup>2</sup> и соответственно константу  $k = 3515$  м<sup>2</sup>/Г, что несколько меньше традиционно используемой в почвоведении  $k = 3616$  м<sup>2</sup>/Г [19]. Однако в [7] содержится обоснованная критика расчетной оценки по плотности адсорбата (3) и приводятся примеры значительного (вплоть до двукратного) изменения величины  $s_0$ , в зависимости от способов определения и структуры адсорбента. Элементарный геометрический расчет, исходя из наибольшего кристаллохимического радиуса полярной молекулы воды  $r = 1.38 \times 10^{-10}$  м,

дает величину проекции молекулы (площадь круга) на плоскую поверхность  $s_0 = 5.98 \times 10^{-20} \text{ м}^2$ . Если учесть не покрытые этой проекцией участки на плоской поверхности в виде квадрата, в который вписана молекула радиусом  $r$  (кубическая упаковка) или ромба (гексагональная упаковка) получаем  $s_0 = (2r)^2 = 7.62 \times 10^{-20} \text{ м}^2$  и  $s_0 = (2r)^2 \sin(\pi/3) = 6.60 \times 10^{-20} \text{ м}^2$  соответственно. Тогда величина  $k$  в формуле (2) в случае кубической и гексагональной укладки проекций молекул на плоскость составит 2549 и 2207  $\text{м}^2/\text{г}$ , что значительно (в 1.4–1.6 раз) меньше используемой в почвоведении  $k = 3616 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Приведенные выше методические трудности указывают на несовершенство принятого за стандарт метода БЭТ и должны приниматься во внимание при разработке альтернативных способов оценки удельной поверхности полидисперсных систем и сравнении их результатов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Ионно-электростатический механизм формирования водоудерживания и динамики дисперсности в почвенных физических системах.** Проанализируем подробнее данные о соотношении разных составляющих термодинамического потенциала влаги и ее содержании в почвах в связи с дискуссионным вопросом о роли гидратации катионов в формировании водоудерживающей способности почв (рис. 1). Точка пересечения кривых полного и матричного (капиллярно-сорбционного) потенциалов друг с другом соответствует влажности так называемого нерастворяющегося объема (НО) [14], и она либо близка к максимальной гигроскопичности почвы, либо в случае сильного засоления ниже МГ, которая в свою очередь определяется пересечением кривых водоудерживания с линией абсолютного значения потенциала влаги в 2734 Дж/кг ( $P/P_0 = 0.98$  при  $T = 293 \text{ К}$ ). По разности между кривыми полного и матричного потенциалов, аппроксимированными моделями Кэмпбелла [29] и ван-Генухтена [44], была построена кривая осмотического потенциала (давления), изображенная на рис. 1 пунктирной линией. Она носит нелинейный характер функции с экстремумом: с уменьшением влажности осмотическое давление вначале нарастает, отражая эффект концентрирования почвенного раствора, а потом начинает резко спадать вплоть до нуля в точке влажности нерастворяющегося объема.

Механизм концентрирования/разбавления наблюдаемый в области подвижной (доступной) влаги, вплоть до условной влажности завядания ( $\psi = 1500 \text{ Дж/кг}$ ), где кривая осмотического давления перестает совпадать с зависимостью между полным потенциалом и влажностью, косвенно подтверждается близостью степенного коэффициента в модели Кэмпбелла к  $(-1)$ . Это означает, что

осмотическое давление ( $P_{os}$ ) обратно пропорционально влажности почвы, то есть подчиняется сформулированному в [29] для почв закону разбавления:  $P_{os} = P_s W_s / W$ , где  $P_s$ ,  $W_s$  – осмотическое давление и влажность в состоянии насыщения (полной влагоемкости) почвы.

Последующий спад  $P_{os}$  с уменьшением влажности объясняется эффектом нерастворяющегося объема – связыванием молекул воды поверхностными силами со стороны твердой фазы, включая, по-видимому, осадок солей, достигших при концентрировании критического произведения растворимости. Этот эффект хорошо изучен в классической гидрофизике [14], он подтверждается, наряду с описанным выше экстремальным характером зависимости  $P_{os}(W)$ , прямыми измерениями электропроводности почвенной влаги, отделяемой в процессе равновесного центрифугирования при анализе ОГХ [16]. С некоторой влажности почвы (условно – максимальной молекулярной влагоемкости) и ниже ее, электропроводность, а следовательно, концентрация отделяемого почвенного раствора и его осмотическое давление начинают достаточно резко спадать вплоть до не детектируемых экспериментально величин в точке НО.

Но тогда возникает резонный вопрос – как в данной области осуществляется связывание почвенной влаги катионами (ионами), если вода не способна растворять соли (гидратировать ионы)? По-видимому, следующее физическое объяснение позволяет примирить сторонников фагелеровской концепции водоудерживания посредством гидратации катионов и их критиков, начиная от Роде [14], отводящих главенствующую роль гидратации поверхности твердой фазы, ее коллоидно-дисперсному комплексу. Известные явления НО, нулевой электропроводности и нулевого осмотического давления у части связанной влаги почв, грунтов и дисперсных материалов [14, 16, 37] четко указывают на то, что энергия взаимодействия ионов ДЭС с поверхностью выше, чем энергия их гидратации. Значит, *основной вклад в водоудерживание имеет поверхность коллоидных частиц, а диффузный слой ДЭС служит ее своеобразным продолжением (разветвлением) в дисперсионной среде.* При этом вероятен фрактальный характер границы раздела фаз с увеличением гидрофильной поверхности пропорционально расширению ДЭС. Для почвенных гелей идея фрактальной структурной организации выдвинута и подтверждена на качественном уровне электронной микроскопией в работах [24, 25].

Катионы ДЭС можно считать теми же зарядами поверхности, только на некотором удалении от нее. Они тратят основную часть свободной энергии на сильное электрическое взаимодействие с поверхностью, тем больше, чем ближе к поверхности, и лишь остаток – на взаимодей-

стве с полярными молекулами воды (гидратацию). Поэтому при удалении (отжиме мембранным прессом при давлениях в тысячи кПа, центрифугировании) почвенная влага практически не содержит растворенных электролитов, а почва не приобретает в таких экспериментах электрического заряда, как было бы, если ионы ДЭС связывались бы с водой (гидратировались) сильнее, чем с поверхностью. За пределами диффузного слоя ДЭС (условно, поскольку экспоненциальное снижение концентрации ионов диффузного слоя не предполагает четкой границы) ионы свободного порового раствора гидратируются полностью. Однако они не имеют никакого вклада в увеличение водоудерживающей способности со стороны твердой фазы почвы (матричного потенциала или эквивалентного ему расклинивающего давления), а обеспечивают только прибавку осмотической составляющей полного потенциала влаги.

Переходя к количественному описанию вышеизложенной физической картины ионно-электростатического механизма, подчеркнем, что водоудерживающая способность и дисперсность в диапазоне связанной влаги определяются, главным образом, коллоидным комплексом почвы. Коллоидно-дисперсный комплекс (КДК) в устойчивом раздельно-частичном состоянии, по-видимому, должен быть двухфазной системой (гелем) с симметричными пленками влаги [13, 14, 37]. Для частиц размером от 1 до 60 нм, в соответствии с уравнением Кельвина [28] имеем при  $T = 293$  К интервал равновесных значений  $P/P_0$  от 0.34 до 0.98, значит, почвенные коллоиды будут всегда насыщены влагой при влажности почвы больше МГ ( $P/P_0 > 0.98$ ), а определенная часть КДК будет оставаться насыщенной и в гигроскопическом диапазоне, вплоть до значений  $P/P_0 = 0.34$ , то есть в весьма сухом воздухе. Наиболее вероятная физическая модель КДК – плоскопараллельные поверхности с двойным электрическим слоем, разделенные прослоями жидкой фазы [13, 14, 37].

Водоудерживающая способность и возможные изменения дисперсности КДК возникают как результат конкурентных поверхностных взаимодействий частиц твердой фазы друг с другом и с жидкой фазой [37]. Тонкодисперсные частицы, стабилизированные ионно-электростатическим барьером, обладают наибольшей дисперсностью и избытком поверхностной энергии, которая тратится на водоудерживание. При разрушении барьера частицы приходят в контакт друг с другом (коагулируют), дисперсность и поверхностная энергия снижаются, и вместе с ними падает водоудерживание. В результате дисперсность и водоудерживающая способность определяются свойствами не только твердой, но и жидкой фазы, от состава и концентрации компонентов которой зависит агрегативная устойчивость частиц, со-

гласно теории ДЛФО [28]. В диапазоне устойчивости КДК силы ионно-электростатического отталкивания, возникающие при сближении и частичном перекрытии ДЭС, доминируют над молекулярными силами притяжения частиц, что и приводит к феномену расклинивающего давления с поглощением влаги дисперсной системой по экспоненциальному закону (уравнению Дерягина для расклинивающего давления [28]).

Для почвенной физической системы с учетом вышеизложенных представлений, фундаментальная ионно-электростатическая модель водоудерживания, записанная в форме абсолютного значения термодинамического потенциала ( $|\Psi|$ ) влаги с расклинивающим давлением, имеет следующий вид [18, 36, 37]:

$$|\Psi| = a \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right) = a \exp\left(-\frac{W}{S\rho\lambda}\right) = a \exp(-bW), \quad (4)$$

или в форме изотермы сорбции паров воды с учетом (1) [37]:

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(-\frac{M|\Psi|}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{Ma}{RT} \exp(-bW)\right), \quad (5)$$

$$b = \frac{1}{S\rho\lambda}, \quad (6)$$

где  $b$ , кг/кг – физически обоснованный параметр, определяемый дисперсностью и свойствами ДЭС;  $a$ , Дж/кг – физически обоснованный параметр, характеризующий форму и потенциал (заряд) поверхности;  $h$ , м – толщина водной пленки;  $S$ , м<sup>2</sup>/кг – эффективная удельная поверхность границы раздела фаз;  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup> – плотность воды;  $\lambda$ , м – эффективная толщина ДЭС. Последняя для плоскопараллельных частиц и симметричного электролита рассчитывается как [28]:

$$\lambda = \frac{1}{Fz} \sqrt{\frac{\xi\xi_0 RT}{2C_0}}, \quad (7)$$

где  $F$ , Кл/моль – число Фарадея;  $z$  – валентность ионов и  $C_0$ , моль/м<sup>3</sup> – их молярная концентрация в поровом растворе;  $\xi$ , Ф/м – электрическая постоянная и  $\xi_0$  – относительная диэлектрическая проницаемость для воды; остальные обозначения см. формулу (1).

Адекватность модели (4) подтверждается анализом ОГХ широкого класса систем разного генезиса и дисперсности (рис. 3). Статистически достоверные значения параметров  $\ln a$  и  $b$  с доверительными интервалами на уровне значимости  $p \leq 0.001$ , высокими показателями  $R^2 = 0.980-0.999$  и небольшими стандартными ошибками аппроксимации  $s = 0.02-0.19$  приведены в табл. 1. Факт соответствия многих экспериментальных данных по водоудерживающей способности почв и грун-

тов эмпирической экспоненциальной модели  $|\Psi| = a \exp(-bW)$  или ее линейному аналогу в полулогарифмическом масштабе  $\ln|\Psi| = \ln a - bW$  давно известен в почвоведении и грунтоведении. В науке о почвах он был впервые установлен в 1964 г. с попыткой теоретического осмысления через гидратацию катионов Судницыным [18]. В статье [37] этот факт, по-видимому, впервые получил фундаментальную трактовку исходя из теории ДЛФО (уравнение ионно-электростатической составляющей расклинивающего давления (4)). В настоящее время аналогичные представления активно развиваются в работах наших коллег по кафедре физики почв МГУ им. М.В. Ломоносова [9, 41].

Особый интерес представляет возможность физически обоснованной оценки дисперсности и энергетических показателей межфазных взаимодействий по модели (4). Из (6) имеем простое выражение для оценки дисперсности (эффективной удельной поверхности):

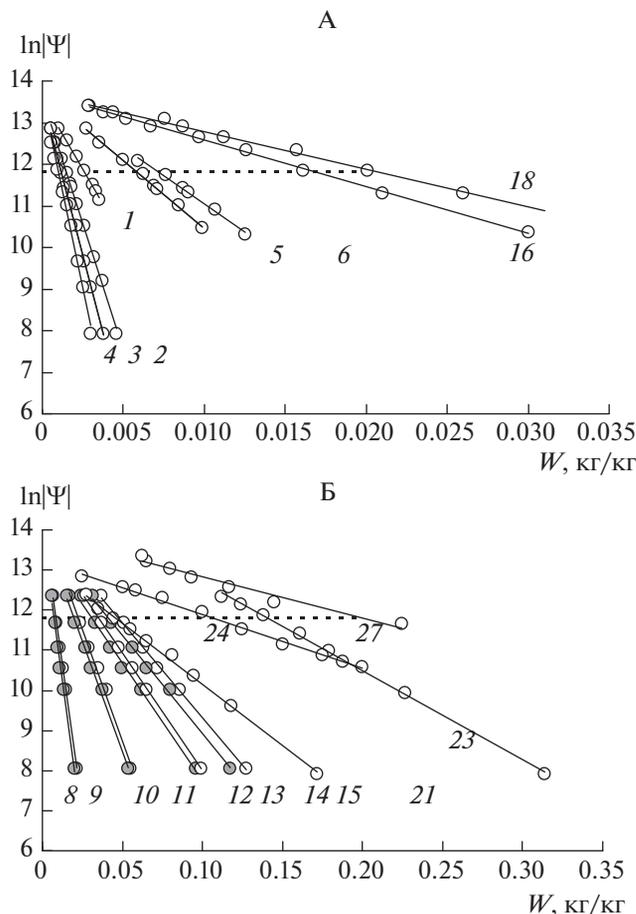
$$S = \frac{1}{br\lambda}. \quad (8)$$

Как видно, дисперсность определяется двумя показателями — наклоном изотерм расклинивающего давления  $b$  и эффективной толщиной ДЭС  $\lambda$ . Так как  $\lambda$ , согласно (7), зависит от температуры, концентрации ионов и их заряда, величина  $S$  для одной и той же дисперсной системы может весьма сильно различаться, увеличиваясь или уменьшаясь обратно пропорционально эффективной толщине ДЭС. При этом возникает два эффекта — реальное изменение дисперсности за счет процессов коагуляции-диспергации или необратимого спекания тонкодисперсных частиц, а также кажущееся изменение при адсорбционной оценке  $S$  в связи с увеличением или уменьшением равновесного количества адсорбата (влажности монослоя) под действием температуры, усиления или ослабления заряда поверхности или его компенсации ионами порового раствора.

Для сильно заряженной поверхности плоских частиц, используя в уравнении (4) значение  $a = 64C_0RT/\rho$  [28], несложно получить следующую зависимость эффективной удельной поверхности от динамических факторов заряда, концентрации ионов и абсолютной температуры:

$$S = \frac{aFz}{32b\sqrt{2\xi\xi_0}C_0(RT)^3}. \quad (9)$$

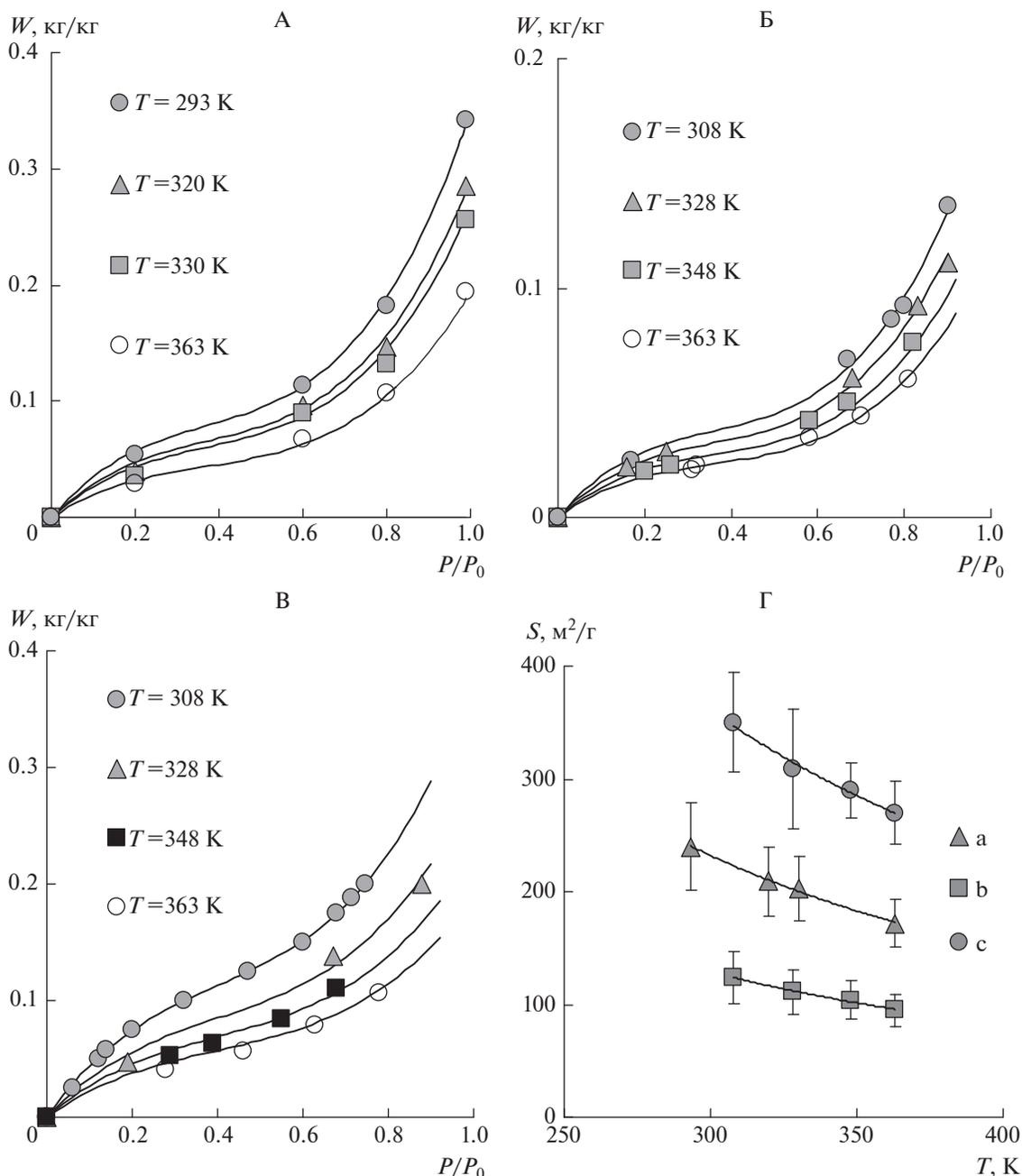
В соответствии с ней выявляется однозначная тенденция понижения  $S$  с увеличением температуры, что подтверждается экспериментальными изотермами сорбции [10, 26, 36] и может быть связано со снижением водоудерживающей способности частиц (влажности монослоя) при усилении теплового движения молекул адсорбата, с коагуляцией частиц при высыхании, а в пределе



**Рис. 3.** ОГХ дисперсных систем и их аппроксимация ионно-электростатической моделью (4): А — почвы и подпочвенные горизонты (грунты), Б — коллоидные материалы и почвы разной дисперсности; 1–24 — номера образцов по списку (см. “Объекты и методы”). Закрашенные символы — адсорбция, незакрашенные — десорбция паров воды.

при высоких температурах (400–500°C) — со спеканием КДК в грубодисперсные конгломераты [40]. В качестве примера на рис. 4 приведены изотермы десорбции паров воды коллоидно-дисперсными материалами в зависимости от температуры по данным [10] и результаты их обработки моделью (9). Из-за небольшого числа температурных уровней и сильного варьирования оценки  $S$  по изотермам сорбции методом БЭТ пока нельзя говорить о статистической достоверности полученных результатов (рис. 4, Г) и адекватности степенной модели (9), но качественная тенденция понижения  $S$  с ростом  $T$  воспроизводится ею вполне удовлетворительно ( $R^2 = 0.98–0.99$ ) при показателях степени  $-1.53–1.56$ , близких к теоретической величине  $-3/2$ .

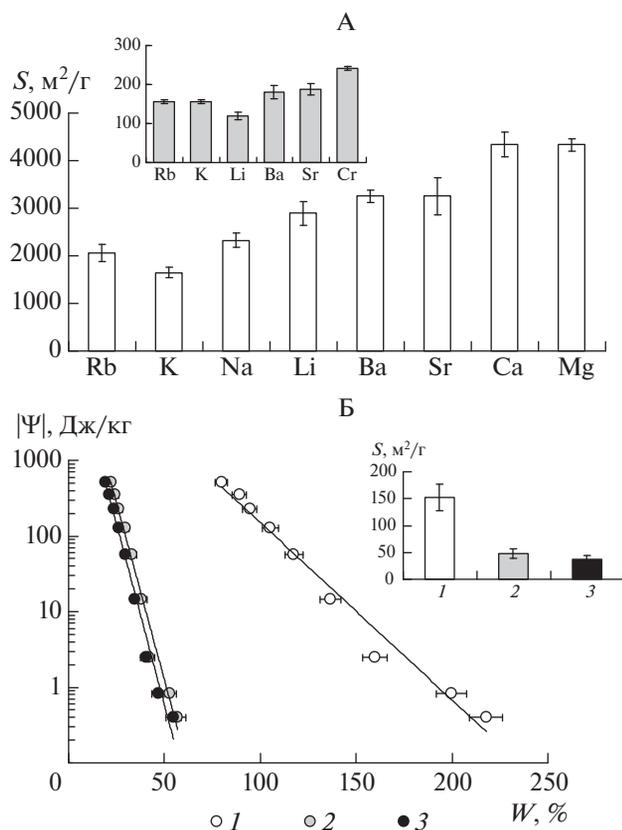
Положительное влияние заряда катиона ( $z$ ) на дисперсность КДК подтверждается классическими данными Роде [14] для глинистых минералов, представленными после пересчета влажностей



**Рис. 4.** Влияние температуры на изотермы сорбции паров воды (А–В) и эффективную удельную поверхность (Г) коллоидно-дисперсных систем (по данным [10]): а – древесина, б – глина, с – бурый уголь; линии на рис. А–В – аппроксимация изотерм полиномиальной моделью по [36]; Г – аппроксимация зависимости  $S(T)$  степенной моделью (9); уравнения модели: А –  $y = 1.55 \times 10^6 \cdot x^{-1.54}$ ,  $R^2 = 0.996$ ; Б –  $y = 0.93 \times 10^6 \cdot x^{-1.56}$ ,  $R^2 = 0.988$ ; В –  $y = 2.21 \times 10^6 \cdot x^{-1.53}$ ,  $R^2 = 0.986$ .

монослоя в величину  $S$  на рис. 5, А. В моноионных формах минералов прослеживается тенденция прироста  $S$  при переходе от одновалентных к двухвалентным катионам, причем для монтмориллонита, в наибольшей степени соответствующего идеальной физической модели двухфазного КДК, различия между двух и одновалентными формами близки к двукратной величине, как следует из модели (9).

Влияние концентрации электролитов ( $C_0$ ) иллюстрируют данные по ОГХ и удельной поверхности буровых шламов из [39] (рис. 5, Б). Набухание в дистиллированной воде дает в 3.6–4.3 раза большие величины равновесной влажности для одних и тех же значений потенциала (расклинивающего давления) влаги по сравнению с 0.1 и 1 М растворами. При этом удельная поверхность,



**Рис. 5.** Влияние заряда катионов (А) и концентрации порового раствора (Б) на удельную поверхность и ОГХ тонкодисперсных систем. Обозначения: А – глинистые минералы (по [14]): монтмориллонит (основной рисунок) и каолинит (врезка); Б – буровые шламы по [39]: ОГХ (основной рисунок) и  $S$  (врезка); 1 – дистиллированная вода, 2 – 0.1 М NaCl, 3 – 1 М NaCl.

определенная по изотермам десорбции паров воды методом БЭТ (рис. 5, Б, врезка), уменьшается в 3–4 раза в вариантах с солевыми растворами относительно дистиллированной воды, что, очевидно, объясняется коагуляцией тонкодисперсных частиц. Вначале происходит резкое уменьшение дисперсности, а при дальнейшем увеличении концентрации изменения удельной поверхности незначительны. По-видимому, это связано с существованием критической концентрации “высаливания”, выше которой частицы КДК полностью коагулируют и приходят в жесткое (без водных прослоек) соприкосновение друг с другом. Для сильнозаряженной поверхности из сопоставления величин предельного потенциала поверхности ( $a = 64C_0RT/\rho$ ) и удельной молекулярно кинетической энергии образования адсорбционного монослоя равной  $RT/M$  (точка перегиба на изотерме сорбции по биекспоненциальной модели (5)), получаем критическое значение  $C_0 = \rho/(64M)$  или около 0.87 М. Последующее увеличение  $C_0$  до 1 М и более не будет сказываться на дисперсности,

поскольку она под коагулирующим действием электролита в критической концентрации уже достигла своего минимального состояния.

Необходимо отметить, что воздействие заряда и концентрации ионов на дисперсность носит сложный характер и не столь однозначно, как влияние температуры. Предсказываемые формулой (9) тенденции могут искажаться и даже меняться на противоположные. В частности, увеличение валентности катионов приводит, согласно (7) к подавлению стабилизирующего дисперсную систему ионно-электростатического барьера и коагуляции частиц, что сопровождается снижением водоудерживающей способности в широком диапазоне абсолютных значений потенциалов влаги от первых единиц до десятков тысяч Дж/кг. Для моноионных форм глинистых минералов это подтверждается классическими данными Маттсона по тензиометрии [18, 37], компрессионными кривыми и кривыми ОГХ, полученными методом центрифугирования [11, 18, 37]. В таких случаях реальное уменьшение поверхности частиц будет компенсировать увеличение ее заряда, что в свою очередь может приводить к уменьшению величины  $S$ , оцениваемой по сорбции влаги. Также для эффекта засоления, который при иссушении почвы на воздухе, а не механическом удалении влаги, может приводить к появлению дополнительной гигроскопичной твердой фазы при выпадении солей в осадок и, соответственно, к увеличению сорбции паров воды и эффективной удельной поверхности до 2–4 раз при 0.25–1 М концентрации  $C_0$  насыщающего почву раствора электролита (рис. 2, А).

**Стандартизированная оценка эффективной удельной поверхности и энергетических показателей межфазных взаимодействий по ОГХ.** Поскольку теоретически для одной и той же дисперсной системы величина  $S$  может сильно меняться под действием контролирующих ДЭС термодинамических факторов, для сравнительной оценки дисперсности разных почвенных объектов необходима стандартизация. Базовая модель (8) предполагает наличие спектра величин  $S$  в зависимости от характеристики ДЭС в виде дебаевской ширины ионно-электростатического барьера  $\lambda$  между взаимодействующими через прослой влаги тонкодисперсными частицами. Начало барьера и, следовательно, устойчивости КДК, как двухфазной, раздельно-частичной системы с прослойками жидкой фазы, равно как и появление расклинивающего давления в ней, характеризуется в теории ДЛФО параметром критической толщины сольватного слоя  $h_{кр} = 2\lambda_{кр}$  [28]. Из геометрических соображений очевидно, что минимальное расстояние между гидратированными в виде монослоя поверхностями частиц КДК равно двум диаметрам молекул воды. Значит, минимальная величина

на  $\lambda_{кр}$ , при которой дисперсная система еще сохраняет агрегативную устойчивость, будучи разделенной мономолекулярным слоем жидкой фазы ( $h_{кр} = 2d$ ), должна быть равной молекулярному диаметру воды ( $\lambda_{кр} = 2d/2 = d = 2r$ ). Такому состоянию системы, условно принимаемому за стандартное, соответствует стандартная эффективная удельная поверхность ( $S_{ст}$ ), для расчета которой при подстановке  $\lambda_{кр} = 2r$  в базовое выражение (8) получается формула:

$$S_{ст} = \frac{1}{2bpr}. \quad (10)$$

В соответствии с ней дисперсность в стандартном состоянии оказывается инвариантной по отношению к динамическим факторам температуры, заряда и концентрации ионов и определяется только одним показателем — *наклоном  $b$  линеаризованной в полулогарифмических координатах основной гидрофизической характеристики почвы*.

Есть основания поставить в соответствие стандартному состоянию критическую влажность  $W_0$ , равную максимально адсорбционной влагоемкости по Воронину [2] или единственной сингулярной точке перегиба на  $s$ -образных изотермах сорбции паров воды почвами [2, 36, 37]. В работе [36] было показано, что для биэкспоненциальной модели изотерм сорбции (5) точка перегиба будет иметь всегда постоянную ординату  $P/P_0 = \exp(-1) \approx 0.37$  и абсциссу (максимальную адсорбционную влагоемкость), определяемому параметрами  $a$  и  $b$ :

$$W_0 = \ln\left(\frac{aM}{RT}\right)/b. \quad (11)$$

При подстановке (11) в базовую модель (4) получаем:

$$\Psi_{ст} = \frac{RT}{M}. \quad (12)$$

Эта величина ( $\Psi_{ст}$ ) может быть названа *стандартным потенциалом образования ДЭС* и появления связанного с ним феномена расклинивающего давления при  $W = W_0$ . Пересечение прямой с ординатой  $\Psi_{ст} = RT/M$  (135333 Дж/кг при  $T = 293$  К) с линеаризованными в полулогарифмических координатах линиями ОГХ дает абсциссу в виде максимальной адсорбционной влагоемкости или влажности начала ДЭС и появления расклинивающего давления в КДК полидисперсной системы (см пунктир на рис. 3).

Численно  $S_{ст}$  должна быть близка к оценке дисперсности по адсорбционному монослою, согласно теории БЭТ ( $S_{БЭТ}$ ), где также предполагается мономолекулярное покрытие поверхности твердой фазы адсорбатом. Это предположение хорошо подтверждается экспериментальными данными (табл. 1, рис. 6) оценок  $S$  методом БЭТ по изотермам сорбции и предложенным спосо-

бом по наклону ОГХ с расчетом по формуле (10) при известной величине кристаллохимического радиуса молекул воды  $r = 1.38 \times 10^{-10}$  м [46]. На большом интервале сравниваемых величин дисперсности от 2 до 450 м<sup>2</sup>/г была получена тесная корреляция с коэффициентом Пирсона  $r > 0.99$ , при этом параметр  $a$  в уравнениях линейной регрессии  $y = ax + b$  величин  $S_{ст}$  и  $S_{БЭТ}$  статистически достоверно не отличался от 1, а параметр  $b$  от нуля, что свидетельствует о фактической тождественности сравниваемых показателей.

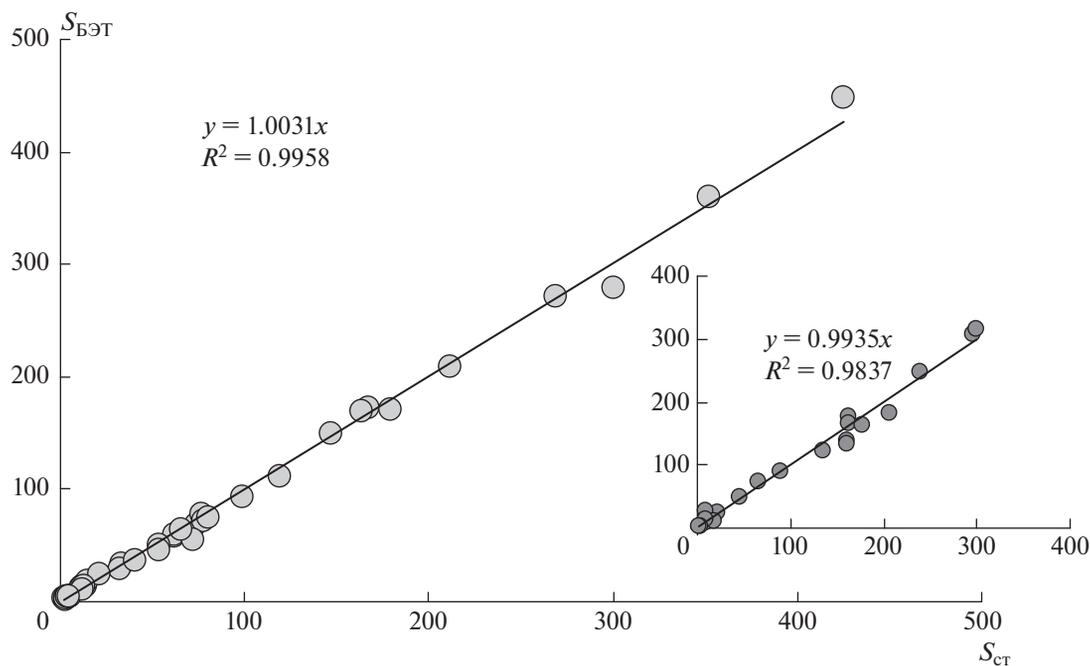
Для независимой проверки нового способа оценки дисперсности по наклону линейного участка ОГХ в полулогарифмических координатах были использованы данные из монографии [11] с большим диапазоном давлений почвенной влаги 0.1 до 2300 атм и удельной поверхности от 2.6 до 300 м<sup>2</sup>/г (рис. 7). Линейный участок возрастал с увеличением дисперсности от первых процентов влажности в легких почвах и гранулометрических фракциях до 50–100% в образцах тонкодисперсных почв, глинистых минералов и ила. Параметры аппроксимации ОГХ моделью (4) и рассчитанные по ним величины  $S_{ст}$  представлены в табл. 2 и на врезках к рис. 6 и 7. Как видно, независимая оценка по литературным данным полностью подтвердила полученные выше результаты о полном соответствии нового метода определения удельной поверхности по наклону ОГХ с общепринятым в почвоведении и грунтоведении БЭТ-методом.

В завершение обратимся к энергетической характеристике межфазных взаимодействий по предложенной модели. Отношение  $a/b$  в уравнении (4), очевидно, дает суммарную энергию вододерживания ( $E$ ) со стороны твердой фазы дисперсной системы (размерность Дж/кг твердой фазы), определяемую как интеграл функции термодинамического потенциала от влажности в пределах от  $W = 0$  до  $W \rightarrow \infty$  (предельное разведение почвы водой до состояния свободной дисперсной системы) [37, 41]. Теоретически эта величина равна произведению удельной поверхностной энергии (поверхностному натяжению на границе раздела фаз ( $\sigma_{т/ж}$ )) на удельную поверхность дисперсной системы:  $E = a/b = \sigma_{т/ж}S$ . Комбинируя это выражение с (10), можно оценить показатель  $\sigma_{т/ж}$ , а по нему обобщенную константу Гамакера для молекулярных взаимодействий, как  $A_G = 24\pi^2\sigma_{т/ж}$  [28, 37]. Результирующие уравнения будут иметь вид:

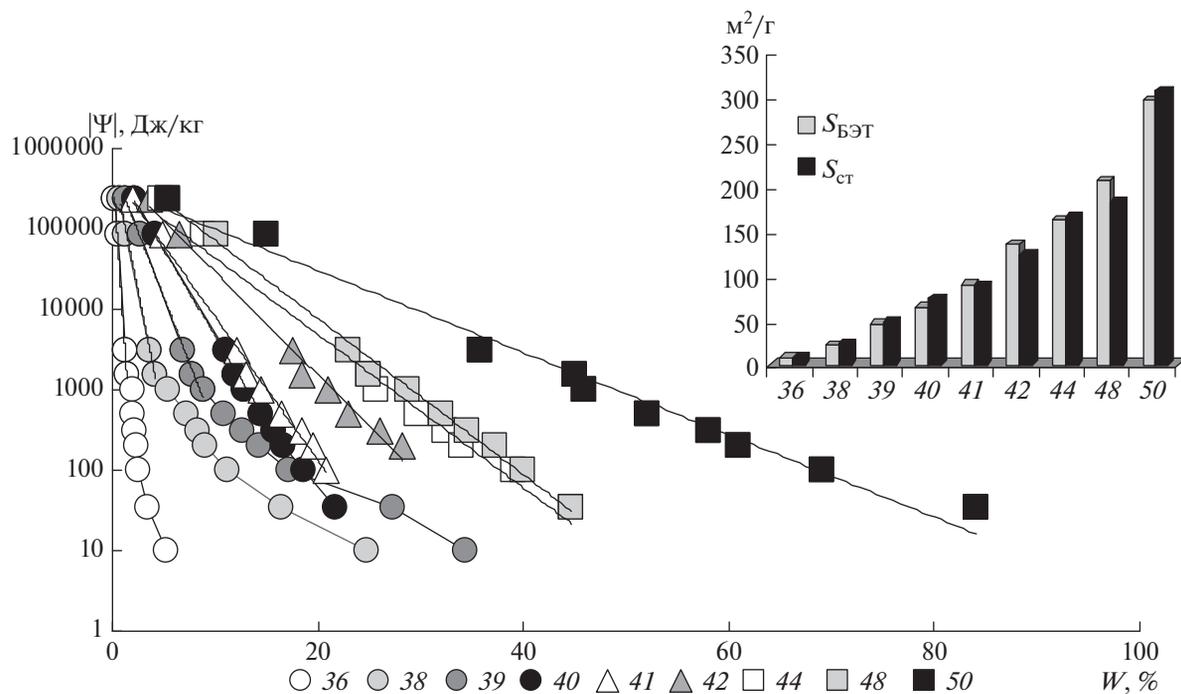
$$\sigma_{т/ж} = 2arp, \quad (13)$$

$$A_G = 48\pi ar^3p. \quad (14)$$

Как видно, они не зависят от удельной поверхности и определяются лишь энергетическим параметром  $a$  в модели ОГХ (4). Оцененные по (14)



**Рис. 6.** Корреляция оценок удельной поверхности по наклону ОГХ ( $S_{\text{СТ}}$ ) и по методу БЭТ ( $S_{\text{БЭТ}}$ ). Размерности величин  $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ; основной рисунок: авторские данные ОГХ, выборка  $n = 48$  образцов, коэффициент корреляции Пирсона  $r = 0.996$ ; врезка: данные ОГХ [11], выборка  $n = 20$  образцов (см. табл. 2),  $r = 0.992$ .



**Рис. 7.** ОГХ зональных почв и глинистых минералов по данным [11] (основной рисунок) и оценка дисперсности по их наклону в сопоставлении с методом БЭТ (врезка). Символы – экспериментальные данные, прямые – аппроксимация моделью (4); нумерация образцов – см. табл. 2.

**Таблица 2.** Оценка показателей удельных поверхностей и обобщенных констант Гамакера по ОГХ образцов дисперсных систем из работы [11]

№	Образец	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$\ln a$ , Дж/кг	$b$ , кг/кг	$R^2$	$S_{СТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_G$ , Дж $\times 10^{-19}$
31	Мелкий песок	2.6	12.92	17.604	0.995	2.1	1.6
32	Крупная пыль	4.5	13.77	12.960	0.996	2.8	3.8
33	Средняя пыль	10.0	12.59	2.930	0.803	12.4	1.2
34	Мелкая пыль	18.0	13.82	3.370	0.994	10.8	3.9
35	Каолинит	10.0	12.35	1.2815	0.974	28.3	9.1
36	Каштановая	8.3	13.42	4.403	0.998	8.2	2.7
37	Серозем	19.0	13.51	2.228	0.999	16.3	2.9
38	Аллювиальная	22.0	13.39	1.467	0.997	24.7	2.6
39	Чернозем	46.0	13.32	0.753	0.996	48.1	2.4
40	Серозем	65.0	13.37	0.492	0.999	73.6	2.5
41	Дерново-подзолистая	90.0	13.09	0.410	0.993	88.4	1.9
42	Чернозем	135.0	13.21	0.294	0.989	123.2	2.2
43	Глинистая	161.0	12.95	0.274	0.97	132.2	1.7
44	Серая лесная	163.0	12.87	0.219	0.976	165.4	1.5
47	Чернозем	177.0	13.17	0.222	0.972	163.2	2.1
48	Смолница	206.0	12.85	0.199	0.994	182.1	1.5
49	Монтмориллонит	240.0	13.04	0.147	0.97	246.5	1.8
50	Бентонит	296.0	12.68	0.118	0.971	307.0	1.3
51	Ил	300.0	12.47	0.114	0.951	317.8	1.0

Примечание. Данные  $S_{БЭТ}$  взяты из работы [11].

и значению эффективного молекулярного радиуса  $r = 1.38 \times 10^{-10}$  м величины обобщенных констант Гамакера (табл. 1, 2) составили величины порядка  $10^{-19}$  Дж, что характерно для лиофобных дисперсных систем с молекулярными взаимодействиями через равновесные прослойки жидкой фазы, отвечающими первичному (ближнему) минимуму потенциала взаимодействия [28]. Ранее такой же вывод для почв и коллоидных материалов был получен в работе [35] при оценке  $A_G$  по изотермам сорбции паров воды и кривым прочности связнодисперсных систем с использованием фундаментального уравнения Гриффитса.

## ВЫВОДЫ

1. Ионно-электростатический механизм обеспечивает агрегативную устойчивость частиц коллоидно-дисперсного комплекса почвы (КДК) и поглощение влаги (расклинивающее давление) в диапазоне сорбционной и пленочной влаги, которому соответствует линейный участок ОГХ в полулогарифмических координатах. Получение данных ОГХ в этом диапазоне возможно комбинацией десорбции паров (адсорбционно-статические и динамические методы, термодесорбция)

до значений влажности не выше МГ и механического удаления воды (центрифуга, пресс).

2. Величина диапазона определяется долей КДК в гранулометрическом составе почвы и факторами их агрегативной устойчивости (эффективной шириной ДЭС). В грубодисперсных и агрегированных макропористых средах она не превышает первых процентов влажности, а в тонкодисперсных объектах, включая почвы тяжелого гранулометрического состава, фракцию ила и глинистые минералы может достигать 30–100% влажности относительно массы твердой фазы.

3. В устойчивом раздельно-частичном состоянии КДК реализует избыток поверхностной энергии на прямое (адсорбция, ориентация молекул воды) и опосредованное связывание влаги через формирование ДЭС, ионы которого можно рассматривать как продолжение (разветвление) поверхности в жидкой фазе почвы.

4. Эффективная ширина ДЭС, определяющая агрегативную устойчивость КДК и водоудерживание (расклинивающее давление пленочной влаги), контролируется динамическими факторами температуры, заряда обменных ионов и их концентрации в почвенном растворе. Это обстоятельство обуславливает феномен динамики дисперсности (эффективной удельной поверхности)

и водоудерживающей способности коллоидно-дисперсных объектов (почвы и грунты тяжелого гранулометрического состава, набухающие глинистые минералы и гели) под воздействием изменений состава и концентрации жидкой фазы и способов ее удаления (испарение, механическое извлечение влаги) в циклах увлажнения-иссушения.

5. В условно стандартном состоянии устойчивости КДК с мономолекулярными сольватными слоями эффективная удельная поверхность однозначно определяется наклоном ОГХ в полулогарифмических координатах. Оценка стандартной удельной поверхности по наклону ОГХ совпадает с оценкой методом БЭТ по изотермам десорбции паров воды всех исследованных в работе образцов в широком интервале от 2 до 450 м<sup>2</sup>/г.

6. Наряду с оценкой дисперсности, ионно-электростатическая модель позволяет определять энергетические параметры поверхностных взаимодействий в виде обобщенных констант Гамакера, величины которых для исследованных образцов варьировали в интервале  $(1-10) \times 10^{-19}$  Дж.

Резюмируя исследование, еще раз подчеркнем, что дисперсность не является постоянной величиной и во многом определяется динамичными факторами агрегативной устойчивости коллоидного комплекса. Это означает для систем с переменной влажностью возможность закономерной динамики дисперсности в циклах увлажнения-иссушения, количественная оценка которой должна стать предметом дальнейших исследований и методических разработок в данной области.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 16-16-04014) и РФФИ (грант № 16-04-00284). Автор признателен проф. И.И. Судницыну за многолетнюю плодотворную дискуссию по обсуждаемым в работе вопросам о механизмах водоудерживающей способности почв.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белюченко И.С., Смагин А.В., Попок Л.Б., Попок Л.Е.* Анализ данных и математическое моделирование в экологии и природопользовании. Краснодар: Изд-во КубГАУ, 2015. 312 с.
2. *Воронин А.Д.* Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 204 с.
3. *Воронин А.Д., Скалабан В.Д.* Соотношение между полным, капиллярно-сорбционным и осмотическим потенциалом воды в почве // Почвоведение. 1978. № 12. С. 121–125.
4. *Галиуллина Н.Е., Храмченков М.Г., Храмченков Э.М., Чекалин А.Н., Михайлов В.В.* О некоторых особенностях моделей механики многофазных грунтов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Матем. моделирование физ. процессов. 2011. № 3. С. 45–51.
5. *Глобус А.М.* Почвенно-гидрофизическое обеспечение агроэкологических математических моделей. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 428 с.
6. *Глобус А.М.* Фрактальность некоторых физических параметров почв // Почвоведение. 2006. № 10. С. 1235–1247.
7. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
8. *Долгов С.И., Житкова А.А., Виноградова Г.Б.* Гидросорбционный гистерезис почвы // Физика, химия, биология и минералогия почв. М.: Наука, 1964. 62 с.
9. *Егоров Ю.В., Судницын И.И., Кириченко А.В.* Перспективы использования закона Ландау–Дерягина для оценки степени деградации почв в результате их загрязнения хлоридами // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2016. № 4. С. 33–39.
10. *Лыков А.В.* Теория сушки. М.–Л.: ГЭИ, 1950. 416 с.
11. *Мичурин Б.Н.* Энергетика почвенной влаги. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 137 с.
12. *Моисеев К.Г., Терлеев В.В.* Моделирование структуры капиллярно-пористой среды и вычисление дифференциальной пористости почвы // Агрофизика. 2017. № 3. С. 43–56.
13. *Нерпин С.В., Чудновский А.Ф.* Физика почвы. М.: Наука, 1967. 584 с.
14. *Роде А.А.* Избр. тр. Т. 3. Основы учения о почвенной влаге. М.: Почв. ин-т им. В. В. Докучаева. 2008. 664 с.
15. *Сироткин В.В., Сироткин В.М.* Прикладная гидрофизика почв. Чебоксары: Изд. ЧГУ, 2001. 252 с.
16. *Смагин А.В.* Почвенно-гидрологические константы: физический смысл и количественная оценка на базе равновесного центрифугирования // Доклады по экологическому почвоведению. 2006. Т. 1. № 1. С. 31–56.
17. *Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Глаголев М.В., Кириченко А.В.* Новые инструментальные методы и портативные электронные средства контроля экологического состояния почв и сопредельных сред // Экол. вестн. Сев. Кавказа. 2006. Т. 2. № 1. С. 5–17.
18. *Судницын И.И., Смагин А.В., Шваров А.П.* Учение Максвелла–Больцмана–Гельмгольца–Гуи о двойном электрическом слое дисперсных систем и его использовании в почвоведении (К 100-летию публикации работы Гуи) // Почвоведение. 2012. № 4. С. 507–512.
19. *Теории и методы физики почв.* М.: Гриф и К, 2007. 616 с.
20. *Терлеев В.В., Мишель В., Баденко В.Л., Гусева И.Ю.* Усовершенствованный метод Муалема-ван Генухтена и его верификация на примере глинистой почвы Бейт Нетофа // Почвоведение. 2017. № 4. С. 457–467.
21. *Терлеев В.В., Мишель В., Баденко В.Л., Гусева И.Ю., Гуринов П.Д.* Физико-статистическая интерпретация параметров функции водоудерживающей способности почвы // Агрофизика. 2012. № 4. С. 1–8.
22. *Терлеев В.В., Топаж А.Г., Мишель В.* Уточненная оценка эффективных запасов продуктивной влаги с учетом гистерезиса водоудерживающей способности почвы // Метеорология и гидрология. 2015. № 4. С. 79–89.

23. Терлеев В.В., Топаж А.Г., Миршель В., Гурин П.Д. Моделирование главных ветвей иссушения и увлажнения петли гистерезиса водоудерживающей способности почвы // *Агрофизика*. 2013. № 1(9). С. 22–29.
24. Федотов Г.Н., Добровольский Г.В., Шоба С.А. К вопросу о механизме возникновения наноструктурной организации в почвенных гелях // *Докл. РАН*. 2012. Т. 445. № 4. С. 482–485.
25. Федотов Г.Н., Шеин Е.В., Путляев В.И., Архангельская Т.А., Елисеев А.В., Милановский Е.Ю. Физико-химические основы различий седиментометрического и лазерно-дифракционного методов определения гранулометрического состава почв // *Почвоведение*. 2007. № 3. С. 310–317.
26. Хайдапова Д.Д. Влияние температуры на десорбцию влаги в светло-каштановой тяжелосуглинистой почве // Тез. докл. конф. стран содружества “Физика почв и проблемы экологии”. Пушкино, 1992. С. 112.
27. Храмченков М.Г., Храмченкова Р.Х. Теоретические основы гидрофизики набухающих почв // *Георесурсы*. 2006. № 1(18). С. 17–20.
28. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. 352 с.
29. Campbell G.S. *Soil Physics with BASIC*. Elsevier Sci., 1985. 268 p.
30. 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.
31. Kosugi K. Lognormal distribution model for unsaturated soil hydraulic properties // *Water Resour. Res.* 1996. V. 32. P. 2697–2703.
32. Pachepsky Ya.A., Timlin D., Varallyay G. Artificial neural networks to estimate soil water retention from easily measurable data // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996. V. 60. P. 727–733.
33. Shein E.V., Arkhangel'skaya T.A. Pedotransfer functions: state of the art, problems, and outlooks // *Eur. Soil Sci.* 2006. V. 39. № 10. P. 1089–1099.
34. Simunek J., van Genuchten M.Th., Sejna M. The HYDRUS software package for simulating two- and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Technical Manual, Version 1.0 // PC Progress, Prague, Czech Republic, 2006. 241 p.
35. Smagin A.V. Experimental estimation of the energy parameters of molecular interactions in soils // *Colloid J.* 2008. V. 70. № 4. P. 473–477. doi 10.1134/S1061933X0804011X
36. Smagin A.V. Physically based mathematical models of the water vapor sorption by soils // *Eur. Soil Sci.* 2011. V. 44. № 6. P. 659–669. doi 10.1134/S1064229311060135
37. Smagin A.V. Theory and methods of evaluating the physical status of soils // *Eur. Soil Sci.* 2003. V. 36. № 3. P. 301–312.
38. Smagin A.V. Thermodynamic evaluation of the impact of strongly swelling polymer hydrogels with ionic silver on the water retention capacity of sandy substrate // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2017. V. 52. № 012087. P. 1–7. doi 10.1088/1755-1315/52/1/012087
39. Smagin A.V., Kol'tsov I.N., Pepelov I.L., Kirichenko A.V., Sadovnikova N.B., Kinzhaev R.R. The physical state of finely dispersed soil-like systems // *Eur. Soil Sci.* 2011. V. 44. № 2. P. 163–172. doi 10.1134/S1064229311020128
40. Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Bashina A.S., Kirichenko A.V., Vityazev V.G. Theoretical and experimental substantiation of a thermogravimetric method for assessing the water-retention capacity and specific surface area of disperse systems // *Eur. Soil Sci.* 2016. V. 49. №. 12. P. 1382–1391. doi 10.1134/S1064229316100136
41. Sudnitsyn I.I. Landau–Deryagin law and hydration energy of soils of different genesis // *Moscow University Soil Science Bulletin*. 2017. V. 72. № 3. P. 106–112. doi 10.3103/S0147687417030085
42. Terleev V., Nikonorov A., Badenko V., Guseva I., Volkova Yu., Skvortsova O., Pavlov S., Mirschel W. Modeling of hydrophysical properties of the soil as capillary-porous media and improvement of Mualem-Van Genuchten method as a part of foundation arrangement research // *Advances in Civil Engineering*. 2016. V. 2016. Article ID 8176728.
43. Terleev V., Petrovskaia E., Nikonorov A., Badenko V., Volkova Y., Pavlov S., Semenova N., Moiseev K., Topaj A., Mirschel W. Mathematical modeling the hydrological properties of soil for practical use in the land ecological management // *MATEC Web of Conferences*. 2016. V. 73. Article number 03001.
44. van Genuchten M.T. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1980. V. 44. P. 892–898.
45. Wesseling J.G. *Soil physical data and modeling moisture flow*. Alterra, Wageningen UR, 2009. 178 p.
46. Интернет-источник: [http://www.l.sbu.ac.uk/water/water\\_molecule.html](http://www.l.sbu.ac.uk/water/water_molecule.html).