

УДК 631.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СИЛЬНОНАБУХАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ И ГРУНТОВ*

© 2014 г. А. В. Смагин^{1,2}, Н. Б. Садовникова¹, Е. И. Николаева¹¹Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы²Институт экологического почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы
e-mail: smagin@list.ru

Поступила в редакцию 20.03.2013 г.

На базе оригинального метода равновесного центрифугирования рассмотрено влияние пяти видов отечественных и зарубежных гидрогелей на основную гидрофизическую характеристику (ОГХ), а также производные от нее показатели физического состояния почв и грунтов разного генезиса и дисперсности. Новая модификация метода с использованием высокоскоростной центрифуги позволила получить ОГХ в широком диапазоне матричных потенциалов от 0 до 3000 Дж/кг ($pF = 4.5$) с экспериментальной оценкой практически всех почвенно-гидрологических констант. Впервые рассмотрено влияние сильнонабухающих полимерных гидрогелей (СПГ) на ОГХ и структурные кривые распределения пор по размерам в почвах тяжелого гранулометрического состава и показана возможность увеличения их водоудерживающей способности при набухании СПГ в области, близкой к состоянию насыщения влагой. Наиболее эффективным является применение СПГ в легких почвах, позволяющее при дозах СПГ 0.1–0.3% от массы вмещающего грубодисперсного материала довести их водоудерживание до уровня природных супесей и суглинков. При этом наилучшие характеристики продемонстрировал отечественный гидрогель ВУМ производства Уральского химзавода (разработка ИТХ УрО РАН).

Ключевые слова: сильнонабухающие полимерные гидрогели, влагоемкость почв и грунтов, термодинамическое состояние влаги, водоудерживающая способность.

DOI: 10.7868/S0032180X14020117

ВВЕДЕНИЕ

Оптимизация физического состояния почв с использованием биополимерных материалов традиционно является одной из приоритетных проблем физики почв и мелиорации. В настоящее время эта проблема получила новый импульс развития в связи с формированием отдельного почвенно-экологического направления – конструирования почв с заданными технологическими характеристиками для обеспечения устойчивого земледелия, функционирования городских ландшафтов и их элементов, а также иных объектов с повышенным антропогенным воздействием и техногенной нагрузкой [9, 14]. Среди многочисленных почвенных кондиционеров, использующихся на практике создания конструктоземов, особый интерес представляют гидрофизические сильнонабухающие полимерные гидрогели (СПГ), относящиеся к классу влагопоглотителей (суперабсорбентов) [11]. Современное проекти-

рование почвенных конструкций предполагает использование моделей энергомассообмена для поливариантных расчетов динамики влаги и растворенных веществ, обеспечения транспирационных потребностей растений, минимизации непродуктивных водных потерь во всей совокупности структурно-функциональных элементов (слоев) конструктозема при внесении тех или иных количеств почвенных кондиционеров [12, 14]. Для этого в первую очередь необходимо иметь количественную информацию об основных гидрофизических характеристиках (ОГХ) почвенных субстратов и их композиций с кондиционерами в виде функций термодинамического (матричного) потенциала влаги от ее содержания в почве. К тому же ОГХ является своеобразным паспортом почвенной физической системы, и ее анализ позволяет прогнозировать водоудерживающую способность, подвижность и доступность влаги растениям, ряд физико-механических и технологических свойств, согласно структурно-энергетической концепции Воронина [4]. Отсюда цель исследования состояла в количественной

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

оценке ОГХ почвенных образцов под воздействием разных вариантов СПГ, включая новые перспективные разработки ИТХ УрО РАН [2, 3]. При этом наряду с относительно изученными почвами легкого гранулометрического состава [5, 6, 10, 11, 15, 17], проанализированы образцы тонкодисперсных почв. В целом работа является продолжением авторских публикаций на данную тему, в которых с использованием современных подходов и методов анализируется комплексная проблема влияния СПГ на водоудерживающую способность и физическую организацию почв и грунтов разного генезиса и дисперсности, а также поведения гелей в биологически активных пористых средах для выявления их оптимальных технологических характеристик и параметров [9, 11, 13].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для экспериментальных исследований использовали образцы мономинерального среднезернистого кварцевого песка, пылевато-песчаной карбонатной пустынной почвы (ареносоли) станции озеленения Муниципалитета Дубаи с высоким капиллярным поднятием (до 150 см) и средним уровнем засоления (электропроводность порового раствора 8–10 дСм/м), а также тонкодисперсные образцы – дерново-подзолистая среднесуглинистая почва УОПЭЦ МГУ “Чашниково” и тяжелосуглинистый чернозем обыкновенный (Кубань).

В качестве сильнонабухающих полимерных гидрогелей испытывался синтезированный в ИХФ РАН радиационносшитый технический полиакриламид со степенью набухания в воде 700–1000 г H₂O/г, германский препарат “Аквасорб”, применяемый в последние годы в цветоводстве и озеленении, а также биотехнологическая продукция Уральского химического завода по разработкам ИТХ УрО РАН (марки ВУМ-ИТХ, ВУМ-Г (партия 85/1), ВУМ-ГМЦ (партия 85/2)). Для получения образцов геля ИХФ РАН 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 ⁶⁰Со [6]. Количество акриловой кислоты в исходном сополимере составляло 10 молярных процентов. Содержание золь фракции в свежих образцах – менее 10–15%, ионогенных групп – до 20–30%.

Новая продукция Уральского завода объединяет различные композиции акриловых сополимеров на основе акриламида и солей акриловой кислоты, наполненные отходами биокаталитического производства акриламида, а также солей гуминовых кислот в виде водной пасты [2, 3]. Акрилаты и гуматы позволяют ввести в структуру СПГ биофильные элементы в виде катионов соответствующих металлов. В качестве сшивающего агента используется метиленбисакриламид. Гидрогель ВУМ-ИТХ представляет собой базовый

сополимер акриламида и акрилата аммония, наполненный (28%) твердыми отходами биокаталитического производства акриламида в виде смеси клеток микроорганизмов, клеточных агломератов и вспомогательного фильтрующего материала (фильтроперлит). Готовый гидрогель имеет водопоглощение 350 г/г при размере гранул от 1 до 5 мм. Образец ВУМ-Г (партия 85/1) включает кроме сополимера и наполнителя в виде отработанного биокатализатора производств акриламида (12%) гуматы в количестве 8% от сухого вещества и характеризуется водопоглощением до 370 г/г. Состав геля ВУМ-ГМЦ (партия 85/2) аналогичен предыдущему (сополимер, отработанный биокатализатор, гуматы), но с добавками сульфатов магния и цинка по 0.35% в пересчете на металлы. Водопоглощение данного гидрогеля – 340 г/г.

Термодинамический анализ водоудерживающей способности почвенных образцов и их композиций с гидрогелями осуществлялся методом равновесного центрифугирования в авторской модификации [9], причем наряду с обычной лабораторной центрифугой ЦЛС-3 (Россия), для определения ОГХ образцов тяжелых почв использована новая высокоскоростная центрифуга Hettige (Германия) что позволило расширить верхнюю границу диапазона матричных потенциалов от 600 (1000) до 3000 Дж/кг (pF = 4.5), то есть получить практически всю кривую водоудерживания единым методом.

Аппроксимация экспериментальных данных ОГХ производилась при помощи модели ван-Генухтена [14, 16]. При этом для оценки параметров модели по экспериментальным данным ОГХ использовалась подпрограмма S-Plot 7, позволяющая решить эту задачу нелинейной регрессии методом итераций посредством встроенного алгоритма наименьших квадратов (Regression Wizard). Дифференциальный анализ модели, согласно нашим разработкам [9, 11, 13], позволил получить выражения для функции распределения пор по размерам их радиусов, величины точки перегиба ОГХ, принятой равной капиллярной влагоемкости (**КВ**, давлению входа воздуха), а также точно оценить значения наименьшей влагоемкости (**НВ**), максимальной молекулярной влагоемкости (**ММВ**) и максимальной адсорбционной влагоемкости (**МАВ**) методом секущих по Воронину [4]. Отметим, что расчет распределения пор по размерам носит условный характер из-за возможной динамики пористости при набухании и усадке композиций с СПГ и используется лишь для сравнения разных образцов [14]. Определение еще одной почвенной гидрологической константы – влаги завядания (**ВЗ**) производилось условно по единому для всех почв абсолютному значению матричного давления $P = 1500$ кПа, принятому в физике почв [14].

Наряду с дифференциальным анализом ОГХ, использована обратная процедура – интегрирование, в связи с получением показателя инте-

гальной энергии вододерживания (E , Дж/кг), численно равной площади под кривой ОГХ в фиксированном диапазоне влажностей $W_m \leq W \leq W_s$ [9, 11]:

$$E = \int_{W_s}^{W_m} \Psi dW, \quad (1)$$

где ψ — капиллярно-сорбционный (матричный) потенциал почвенной влаги, Дж/кг воды. Физический смысл показателя следует из его размерности (Дж/кг почвы) и соответствует удельной энергии со стороны твердой фазы почвы по удержанию влаги в выбранном диапазоне. Он хорошо коррелирует с показателем удельной поверхностной энергии твердой фазы, определяемым экспериментально в работе Березина [1]. Поскольку получить аналитическое выражение интеграла (1) для функции ван-Генухтена оказалось трудно, был применен численный метод трапеций с реализацией в виде макроса EXCEL (автор М.В. Глаголев). При этом в качестве нижнего предела интегрирования выбрана полная влагоемкость (влажность насыщения W_s), а верхнего — условная минимальная величина влажности (W_m) при унифицированном абсолютном значении потенциала $\Psi = 1000$ Дж/кг. Такой выбор был обусловлен тем, что экспериментальные значения зависимости $\Psi(W)$ на ОГХ, полученные методом равновесного центрифугирования, варьировали в диапазоне 0–600 (грубодисперсные образцы), близкому к расчетному (0–1000 Дж/кг), поэтому ошибки в вычислении интегральной величины E , связанные с интерполяцией функции ван-Генухтена до значений W_m , были незначительными. Для образцов тяжелого гранулометрического состава использовалась высокоскоростная центрифуга и экспериментальный диапазон определения ОГХ (0–3000 Дж/кг) с запасом перекрывал таковой, использующийся для расчета показателя E .

Для всех вычислений по ОГХ составлены соответствующие алгоритмы в EXCEL, позволившие проводить автоматизированный анализ показателей физического состояния и структурной организации исследуемых почв и грунтов под воздействием СПГ. И в последующем разделе рассматриваются результаты подобного сравнительного анализа по унифицированной системе показателей, базирующейся на современной термодинамической концепции состояния почвенных физических систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Обратимся к результатам исследования, начиная с анализа образцов тяжелого гранулометрического состава. В доступной авторам литературе не удалось найти каких-либо сведений о влиянии СПГ на подобные почвенные объекты, можно предположить, что такой анализ выполняется

впервые. В отличие от почв легкого гранулометрического состава в тонкодисперсных образцах влияние СПГ проявляется в меньшей степени и в основном распространяется на область высоких влажностей (рис. 1, 2). Наименьшее воздействие отмечено для образцов дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы. Величины НВ, определенные методом секущих по Воронину [4], варьировали от 20–21 на контроле до 19–24% в вариантах с СПГ с дозами 0.1–0.3%. При этом германский препарат фактически не оказал воздействия на НВ и иные почвенно-энергетические константы (ММВ, ВЗ, МАВ), значения которых оставались в пределах варьирования, свойственных контрольному образцу (НВ = 19–21%, ММВ = 15.7–17.4%, ВЗ = 5.6–6.3%, МАВ = 3.2–3.3%). Для отечественного препарата, синтезированного в ИХФ РАН, отмечено более сильное влияние, последовательно увеличивающееся с ростом дозы СПГ. Так, величина НВ возросла от 20.3 на контроле до 24.4% при дозе 0.3%. Аналогичные изменения для ММВ, ВЗ, МАВ составили диапазоны 17.3–20.0, 6.9–9.3, 3.3–6.4% соответственно.

Более значительный эффект от обоих видов СПГ наблюдался в области влажности, близкой к состоянию насыщения. Величины ПВ возросли с 26.7 на контроле до 30–32% при дозах СПГ 0.2–0.3%. Такие же изменения для КВ составили ряд от 25.5 (контроль) до 27–30% (СПГ).

Во втором образце — черноземе обыкновенном — изменения ПВ и КВ под воздействием СПГ оказались еще более существенными. Отечественный гидрогель ИХФ РАН увеличил ПВ с 32.3 до 39.4% (0.3% СПГ) и КВ с 31.6 до 38.5%. Германский препарат способствовал увеличению значений ПВ от 32.3 до 70.9%, а КВ — от 47.9 до 69.3%. По мере иссушения почвы различия во влагоемкости сглаживались, и соответствующие диапазоны для обоих видов СПГ составляли по НВ 31.1–39.5%, по ММВ 28.6–31.6%, по ВЗ 19.4–20.8%, по МАВ 11.2–11.5%.

Очевидно, что на фоне высокой дисперсности и поверхностной энергии образцов СПГ дают эффект лишь в области высоких влажностей, где структурное взаимодействие твердых частиц в почве минимальное. Иссушение приводит к агрегации и усадке образцов с соответствующими структурными давлениями, ограничивающими поровое пространство и набухание внедренных в него гидрогелей. Заметим, что существенных структурных взаимодействий самих СПГ с твердой фазой тонкодисперсных почв, по-видимому, не происходит. На это указывает постоянство максимумов в распределении пор по размерам, приходящихся на радиусы 0.008–0.012 мм в дерново-подзолистой почве и 0.001–0.002 мм в черноземе для контроля и доз СПГ 0.1–0.2%. Лишь доза 0.3% СПГ в случае германского препарата и чернозема обыкновенного сдвинула максимум распределения в сторону значительного повыше-

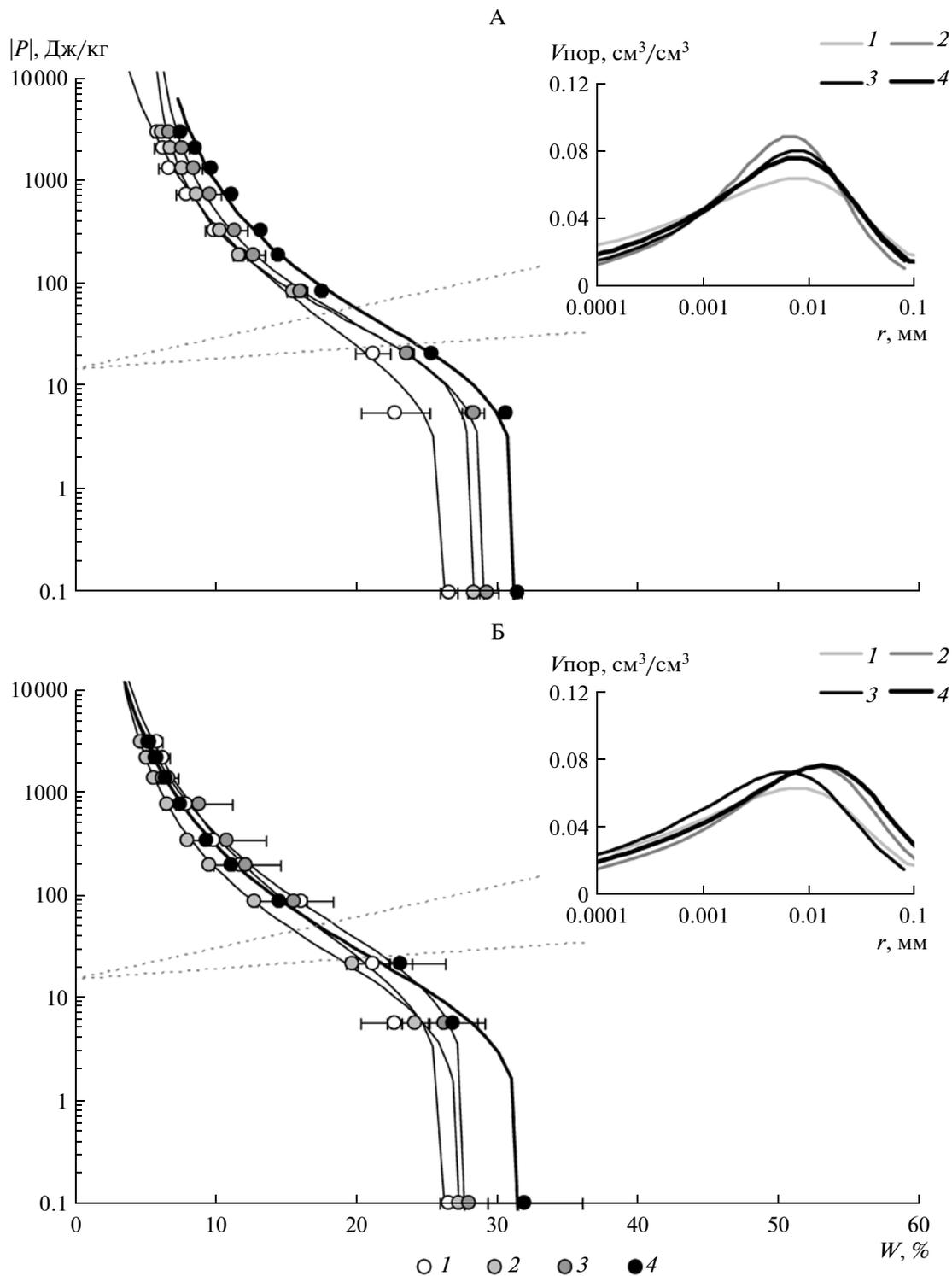


Рис. 1. ОГХ (основной рисунок) и распределение пор (врезка) дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы под воздействием СПГ: А – гидрогель ИФХ РАН, Б – гидрогель “Акваторб” (Германия). Обозначения (здесь и далее): дозы СПГ: 1 – контроль, 2 – 0.1%, 3 – 0.2%, 4 – 0.3%; пунктирные линии – сечения по Воронину.

ния размера доминирующих пор до 0.04 мм, что связано с разрыхлением образца (плотность сложения $\rho_b = 0.92 \text{ г/см}^3$) и высокой величиной ПВ (70.9%).

Во всех случаях отмечалась общая тенденция снижения плотности образцов под воздействием СПГ, пропорционально их дозе, а также роста интегральной энергии водоудерживания со стороны

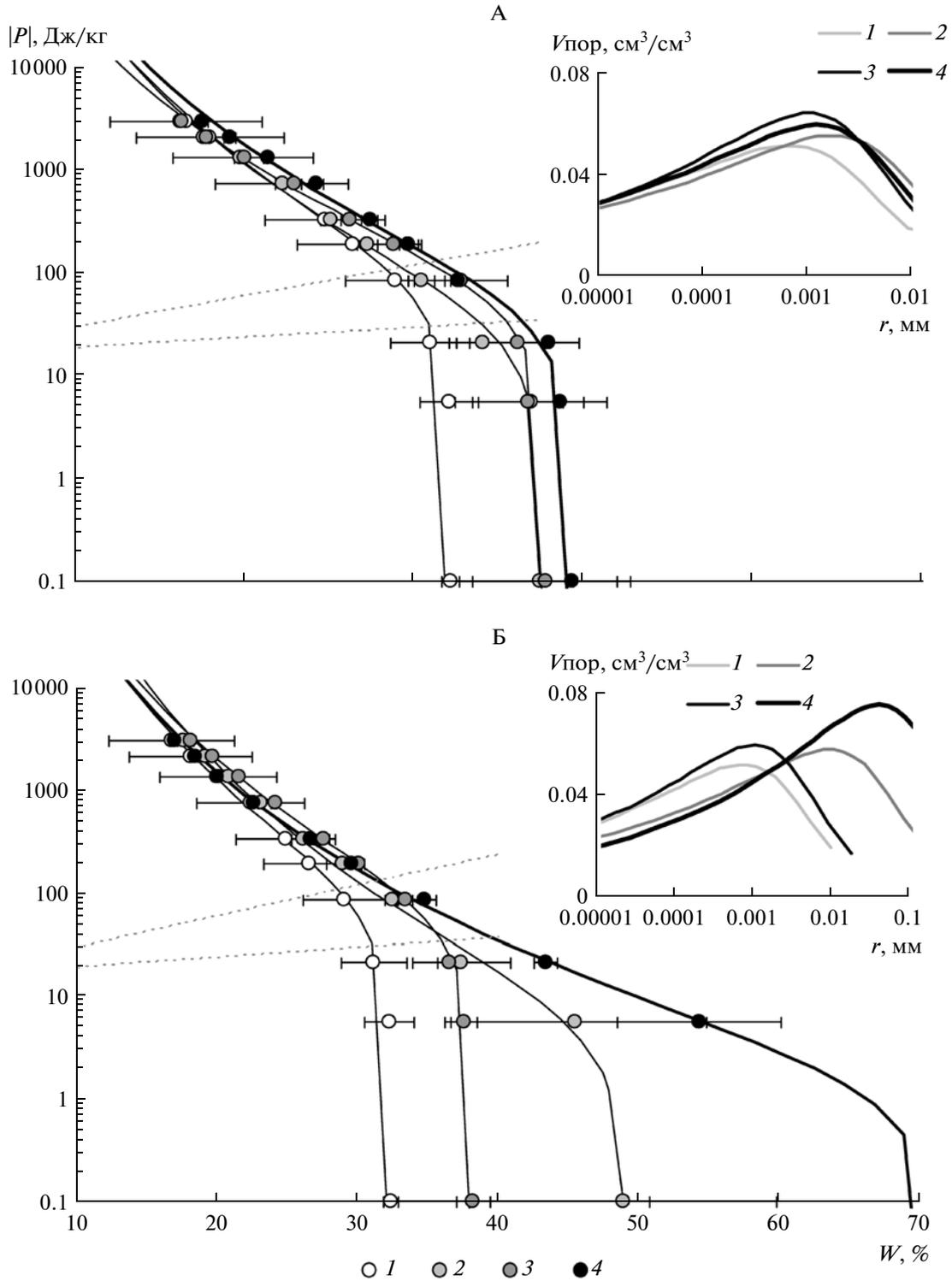


Рис. 2. ОГХ и распределение пор чернозема обыкновенного тяжелосуглинистого под воздействием СПГ: А – гидрогель ИФХ РАН, Б – гидрогель “Аквасорб” (Германия).

твердой фазы почв. Показатель ρ_b уменьшался в среднем на $0.05\text{--}0.1 \text{ г/см}^3$ на каждые 0.1% СПГ, а величина E возрастала от 39 до $50\text{--}70 \text{ Дж/кг}$ в случае чернозема и от 25 до 32 Дж/кг для дерново-

подзолистой почвы в диапазоне концентраций СПГ $0\text{--}0.3\%$.

Прежде чем перейти к анализу грубодисперсных образцов, рассмотрим вариант пылевато-

песчаной ареносоли из эмирата Дубай с высоким уровнем капиллярного поднятия и значительным засолением, занимающий промежуточное положение между тонкодисперсными почвами и грубодисперсными макропористыми средами. Результаты воздействия СПГ на ОГХ и структурное состояние этого образца представлены на рис. 3. Эффект от обоих видов СПГ оказался практически одинаков и сводился к относительно небольшому изменению влагоемкости в области средних и высоких влажностей (ММВ–ПВ) на фоне весьма существенного увеличения в диапазоне связанной адсорбционно-пленочной влаги (МAB–ММВ). Причиной является засоление образца, ингибирующее согласно [8] набухание СПГ благодаря осмотическому давлению со стороны относительно свободной жидкой фазы (гравитационная, капиллярная влага) и прекращающееся в области прочносвязанной влаги (эффект нерастворяющего объема). Увеличение влагоемкости в диапазоне ПВ–ММВ не превышало 1.5 раз при высокой дозе СПГ 0.3%. Показатели ПВ возрастали с 23 до 30–35%, КВ с 18 до 27–31%, НВ с 12 до 16–18%, ММВ с 9 до 12–14%. Аналогичные изменения в области пленочной и адсорбированной влаги достигали 3–4-кратного увеличения влагоемкости. Величина ВЗ варьировала от 1.5 (контроль) до 6–6.5% (0.3% СПГ), а МAB от 1.4 до 5.7–6.1% соответственно. В результате диапазон активной влаги как разница между НВ и ВЗ оставался практически неизменным и независимо от дозы СПГ составлял около 10–12% влажности. Таким образом, засоление является серьезным негативным фактором, резко снижающим эффективность воздействия СПГ на водоудерживающую способность почв.

Значительных изменений в организации порового образца ареносоли под действием СПГ отмечено не было. Максимум в распределении пор менялся мало и варьировал в диапазоне эффективных радиусов от 0.018 до 0.024 мм, независимо от дозы СПГ. Наблюдалось уменьшение плотности образцов от 1.66 (контроль) до 1.32–1.37 г/см³ (0.3% СПГ) пропорционально концентрации СПГ, а также слабый рост величины интегральной энергии водоудерживания от 9.5 до 13–15 Дж/кг, подтверждающий малый эффект от обоих видов СПГ. По-видимому, для почв со средним и высоким уровнем засоления применение СПГ следует считать нерентабельным, за исключением таких видов геля, которые были бы устойчивыми к осмотическому стрессу.

В заключительной части работы перейдем к сравнительному анализу влияния разных видов СПГ на термодинамическое состояние влаги и структурную организацию образцов грубодисперсных пористых сред на примере среднезернистого мономинерального кварцевого песка (рис. 4–6). Сравнительный анализ ОГХ песчаного субстрата под действием разных видов СПГ показал, что в целом все исследуемые образцы ока-

зывают стабильное увеличение водоудерживающей способности пропорционально дозе препарата в широком диапазоне абсолютных величин давлений (потенциалов) почвенной влаги от 0 до 1000 Дж/кг. Наименьшая влагоемкость при дозах СПГ 0.2–0.3% от массы почвы превышала 15–20%, против 3–4% на контроле. То есть увеличение водоудерживания при таких дозах достигало 3–5-кратного размера и соответствовало переводу песчаного субстрата в суглинистый по данному показателю.

Наибольший эффект продемонстрировали образцы продукции Уральского химического завода, произведенной по технологиям ИТХ УрО РАН. По сравнению с радиационнощитым полиакриламидом ИФХ РАН и СПГ из Германии водоудерживание этих композиций в аналогичных концентрациях геля было стабильно выше в 1.3–1.8 раза в рабочем диапазоне матричных потенциалов от 10 до 1000 Дж/кг. Величины почвенно-энергетических констант для СПГ ИФХ РАН и германского препарата в ряду “контроль–0.3% СПГ” варьировали следующим образом: 29.3–50.0% (ПВ); 24.8–47.2% (КВ); 3.3–17.7% (НВ); 3.1–15.0% (ММВ); 1.7–8.0% (ВЗ); 1.7–6.0% (МAB). Для гидрогелей Уральского химзавода аналогичные диапазоны составили: 29.3–50.0% (ПВ); 24.8–49.1% (КВ); 3.3–28.0% (НВ); 3.1–23.8% (ММВ); 1.7–14.6% (ВЗ); 1.7–9.0% (МAB). При этом в отличие от пылевато-песчаного засоленного образца ареносоли здесь увеличение НВ значительно опережало рост ВЗ, поэтому диапазон активной влаги (ДАВ) под воздействием гидрогеля также существенно возрастал, достигая величин 8–10% (гель ИФХ и германский препарат) и 13–15% (СПГ Уральского химзавода) на фоне очень малого исходного ДAB = 1.6% в кварцевом песке.

В большинстве случаев гидрогели разрыхляли минеральный субстрат с увеличением их концентрации, что подтверждается динамикой величин плотности от 1.5 (контроль) до 1.3–1.1 г/см³ (0.2–0.3% СПГ). Также отмечалась тенденция значительного роста интегральной энергии водоудерживания, достигающей при дозах СПГ 0.2–0.3% 18–36 Дж/кг на фоне 0.2 Дж/кг в контрольном образце. Высокие дозы геля (0.3%) сдвигали максимум распределения пор по размерам с 0.3 на контроле до 0.15 (германский препарат) и 0.016–0.06 мм (СПГ Уральского химзавода), что, вероятно, связано с образованием агрегатной структуры под воздействием СПГ. При высыхании образцов такая структура проявлялась в виде прочных комков минеральной массы сцементированной гидрогелем.

Отметим, что наилучшие показатели водоудерживания и оструктуривания, выявленные для продукции Уральского химзавода, по-видимому, связаны с их оптимальными технологическими характеристиками, в частности, степенью набухания. На первый взгляд заявленные в пас-

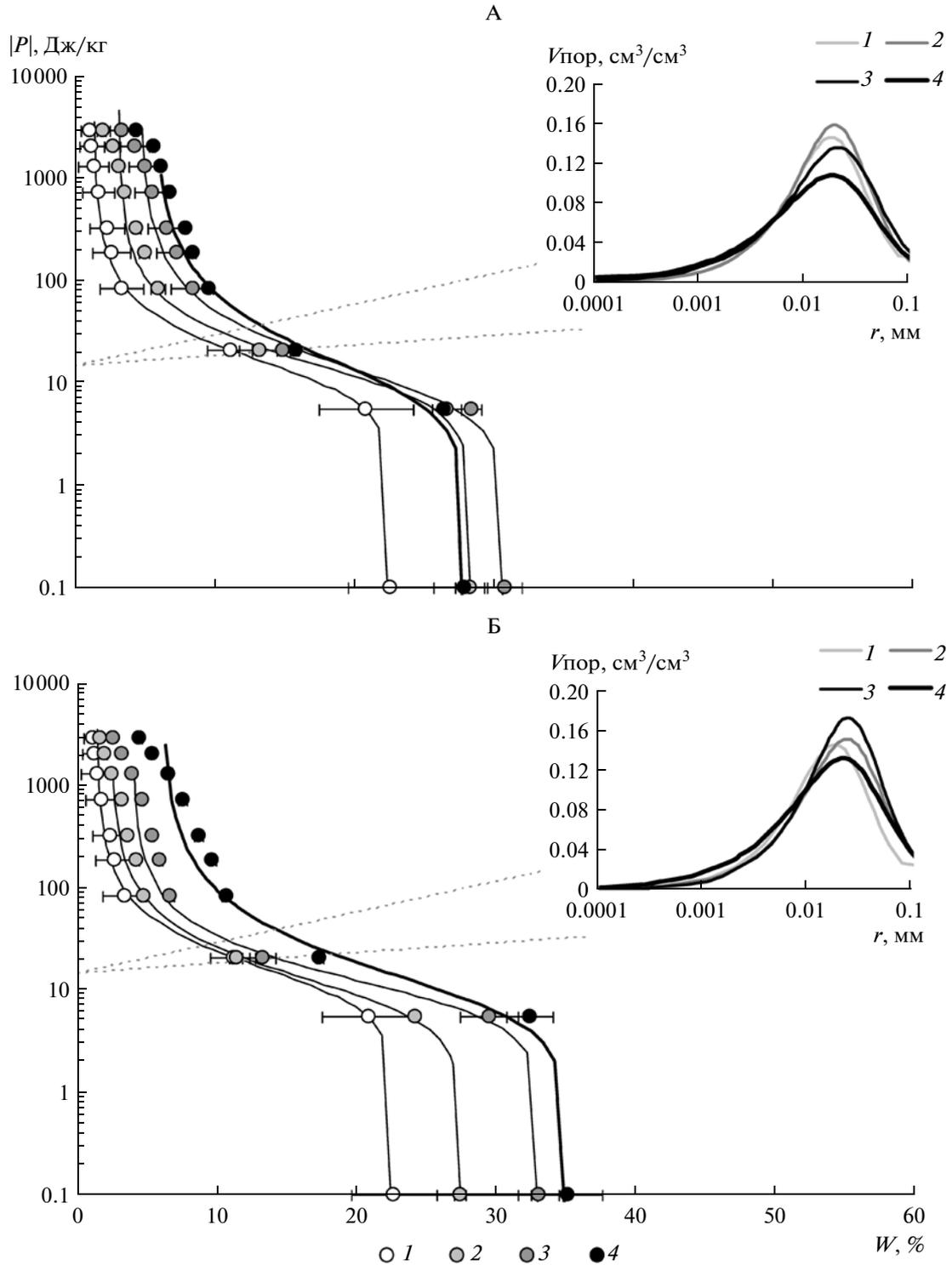


Рис. 3. ОГХ и распределение пор пылеватой-песчаной ареносоли под воздействием СПГ: А – гидрогель ИФХ РАН, Б – гидрогель “Аквасорб” (Германия).

портах препаратов показатели набухания в 340–370 г/г уступали таковым для их отечественного (ИФХ РАН) и зарубежного (германский препарат) аналогов (600–1000 г/г). Как уже отмечалось, набухание в почвенных образцах будет отличаться

от свободного, и здесь могут действовать разные факторы (состав, реакция и ионная сила реального почвенного раствора, сопротивление со стороны порового пространства). В данном случае, поскольку субстратом был незасоленный мо-

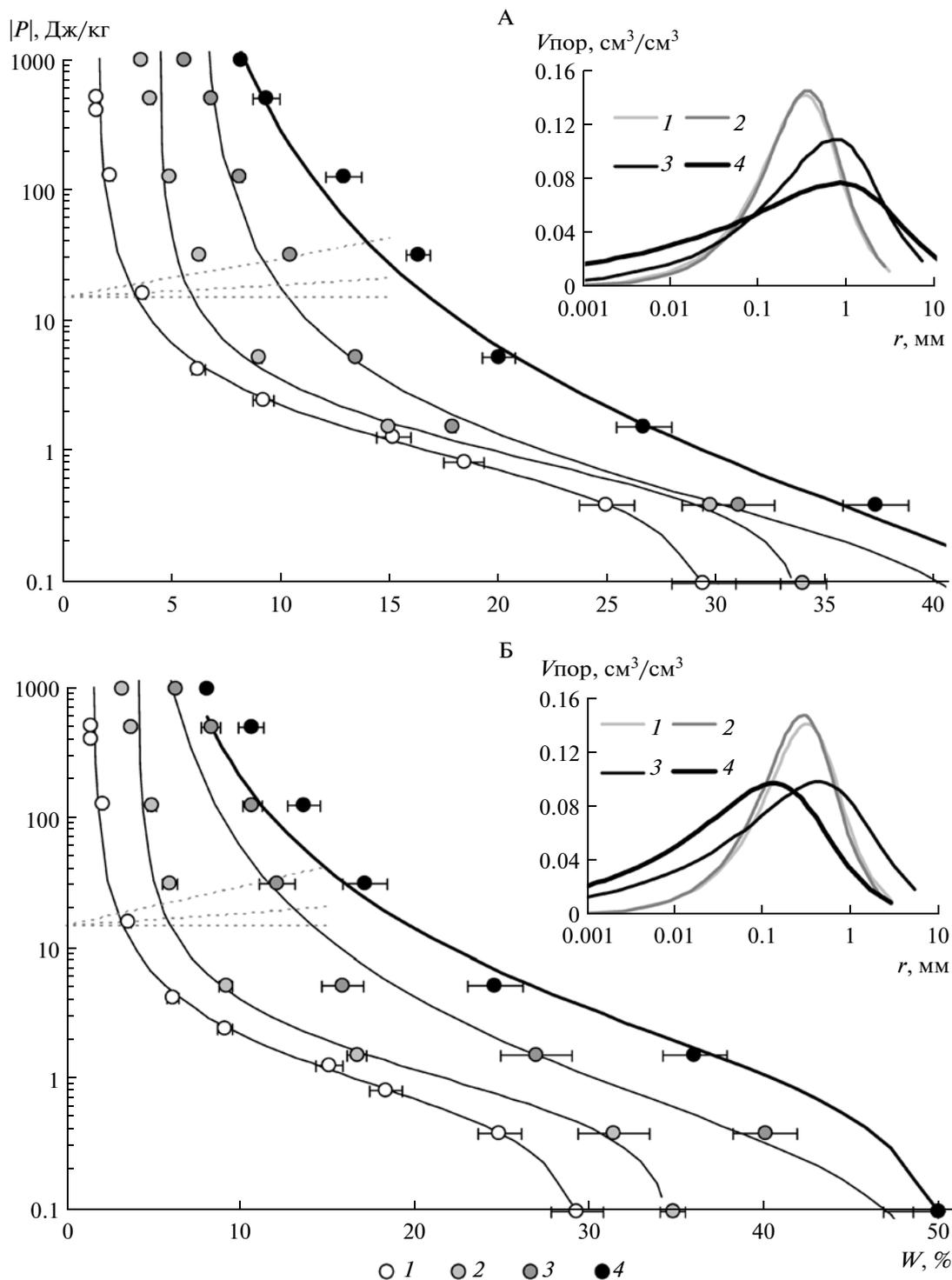


Рис. 4. ОГХ мономинерального кварцевого песка под воздействием различных СПГ: А – гидрогель ИФХ РАН, Б – гидрогель “Аквасорб” (Германия).

номинеральный песок, скорее всего главной причиной было ограничение набухания поровым пространством. Действительно, если рассчитать максимальную реализуемую в почве степень набухания геля как отношение полной влагоемко-

сти к концентрации (дозе) СПГ, легко убедиться, что при средних величинах ПВ порядка 40–50% и дозах СПГ 0.2–0.3% искомый показатель не превысит 200–250 г/г. Даже для малой дозы СПГ в 0.1% максимальная степень набухания при типич-

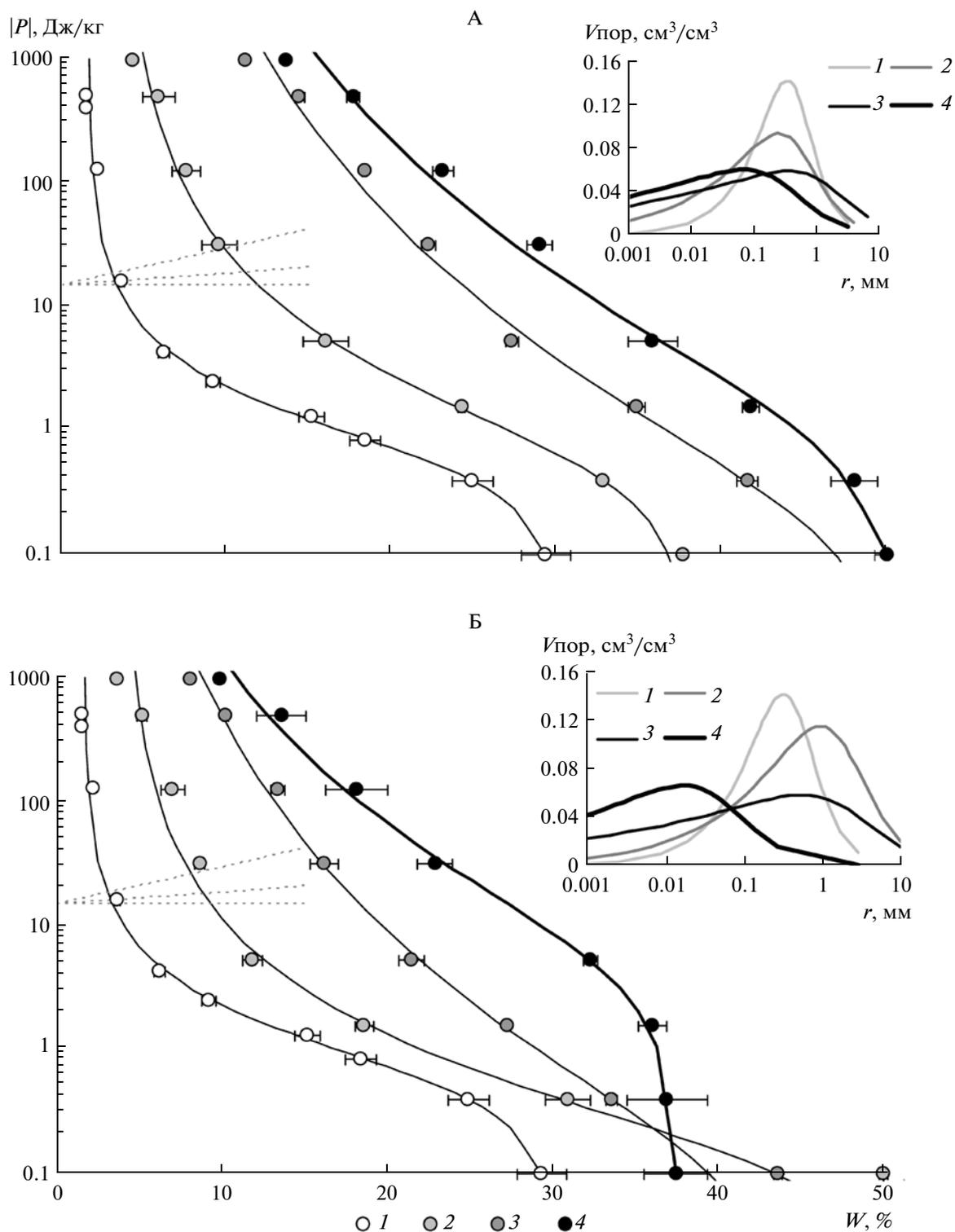


Рис. 5. ОГХ мономинерального кварцевого песка под воздействием различных СПГ ИТХ УрО РАН: А – гидрогель ВУМ-ИТХ, Б – гидрогель ВУМ-Г (партия 85/1).

ных величинах ПВ = 40% составит лишь 400 г/г. То есть “паспортный” ресурс сильнонабухающих гелей с водопоглощением до 1000 г/г в реальных почвенно-физических системах просто не может

реализоваться. С одной стороны, низкая пористость и весьма жесткая структура грубодисперсных почв ограничивают набухание, а с другой – слабое давление набухания СПГ в диапазоне во-

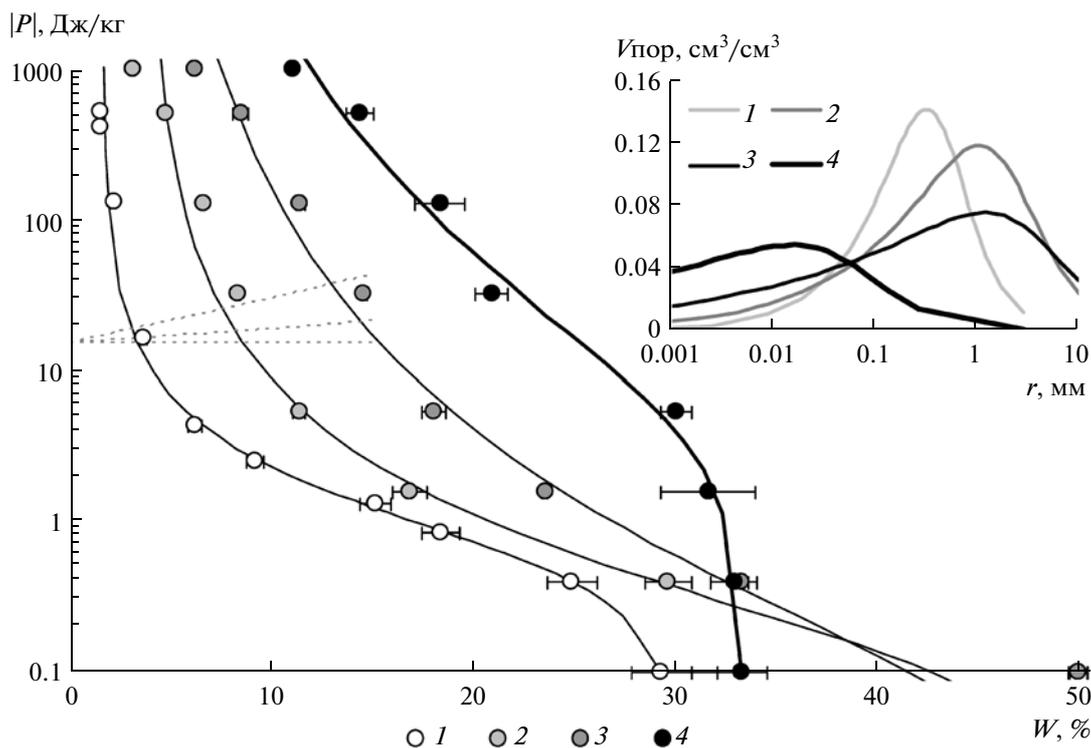


Рис. 6. ОГХ мономинерального кварцевого песка под воздействием различных СПГ ИТХ УрО РАН: гидрогель ВУМ-ГМЦ (партия 85/2).

допоглощения 500–1000 г/г, не способное противостоять весу почвенного слоя и структурному (обжимающему) давлению [7]. Полученный результат позволяет сделать важный с технологической точки зрения вывод о нецелесообразности увеличения водопоглощения СПГ, применяемых с целью почвенного конструирования, до гипервысоких значений порядка 700–1000 г/г. Напротив, более эффективными будут гели с наполнителями (более прочной структурой), развивающие относительно невысокую 300–400 г/г степень свободного набухания, но устойчивые при этом к воздействию разнообразных почвенных факторов от солевого (осмотического) и ПАВ-стресса, до структурного давления и микробной деструкции. В этом отношении биотехнологическая продукция Уральского химзавода с наполнителями полимерной матрицы в виде биокаталитических отходов, гуматов и солей разнообразных металлов представляет особый интерес. Она продемонстрировала наилучшие результаты по водоудерживанию, а наличие в ее составе макро- и микроэлементов (N, K, Zn) позволяет рассчитывать на дополнительную агрохимическую стимуляцию продуктивности. Гуматы также могут стимулировать корневое потребление растений и сдерживать микробную деструкцию гелей. При этом включение ионных групп электролитов или солей в виде гуматов внутрь структуры полимера, по-видимому, решает проблему снижения набухания СПГ под действием осмотического стресса

или уменьшения ПАВ-барьера амфифильными органическими веществами почвы. По сути предложенная коллегами из ИТХ УрО РАН технология производства СПГ позволяет вводить в них различные вещества, включая стимуляторы и ингибиторы биологической активности, и регулировать сложный комплекс биофизических процессов, присущий почве.

В завершении статьи вкратце коснемся темы математического моделирования ОГХ почв и грунтов разного генезиса и дисперсности под действием СПГ. Практически все результаты ОГХ хорошо описывались функцией ван-Генухтена с коэффициентами нелинейной регрессии $R^2 \approx 0.98–0.99$, статистически значимыми параметрами регрессии α и $m(n)$ и небольшими среднеквадратическими ошибками, не превышающими доверительные интервалы варьирования исследуемых зависимостей $P(W)$, как следует из статистических отчетов программы S-Plot, использующейся для поиска параметров модели ОГХ ван-Генухтена по экспериментальным данным. Визуально это положение подтверждается многочисленными графиками ОГХ (рис. 1–6), полученными в данном исследовании, где собственно кривые являются результатами подобной аппроксимации функцией ван-Генухтена экспериментальных значений в виде отдельных точек (символов). Анализ параметров функции ван-Генухтена показывает, что значения потенциала входа воздуха в почвен-

ную физическую систему $P_e = 1/\alpha$ варьируют от 0.6 до 6(12) Дж/кг в грубодисперсных образцах и от 10 до 50 Дж/кг и более в почвах тяжелого гранулометрического состава, обычно увеличиваясь по мере роста дисперсности) и содержания (доз) биополимеров в композициях. Следующий независимый параметр модели ван-Генухтена m , отражающий крутизну ОГХ, варьировал меньше, как это и должно быть для показателя степенной функции, и чаще всего не выходил за пределы диапазона 0.2–0.7 в грубодисперсных и 0.1–0.5 в тонкодисперсных почвах и грунтах, что соответствовало литературной информации международных баз данных UNSODA и HYPRES [14]. Строгой зависимости этих показателей от дисперсности и дозы СПГ выявлено не было.

Резюмируя результаты оценки водоудерживающей способности и физического состояния изученных образцов, можно заключить, что для различных по генезису, составу и дисперсности почв выявлено существенное увеличение водоудерживающей способности, соответствующее при дозах порядка 0.1–0.3% СПГ переводу почвы на 1–2 градации по гранулометрическому составу в сторону утяжеления последнего. При этом наибольший эффект достигается в незасоленных песчаных субстратах. Засоление средней степени резко ингибирует набухание СПГ, применение которых в подобных почвах без предварительных промывок от легкорастворимых солей следует считать нерентабельным. Альтернативу, по-видимому, может составить способ борьбы с осмотическим механизмом снижения набухания гелей (разрушение ионно-электростатического барьера) посредством введения в полимерную матрицу ионогенных групп. Одновременно можно при синтезе подобных СПГ помещать в их структуру амфифильные вещества (например, гуматы) для усиления ПАВ-барьера и улучшения набухания в почвах, содержащих много специфических органических веществ. При синтезе подобных СПГ целесообразно увеличивать их водопоглощение до гипервысоких значений порядка 700–1000 г/г. Напротив, более эффективными будут гели с наполнителями (более прочной структурой), развивающие относительно невысокую 300–400 г/г степень свободного набухания, но устойчивые при этом к воздействию разнообразных почвенных факторов от солевого (осмотического) и ПАВ-стресса, до структурного давления и микробной деструкции.

Благодарность. Авторы выражают признательность студентке пятого курса кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова У.Д. Конгаржап за помощь в получении первичной информации по ОГХ ряда почв и грунтов методом равновесного центрифугирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березин П.Н.* Структурно-функциональные и гидрофизические свойства набухающих почв // Современные физические и химические методы исследования почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. С. 20–46.
2. *Будников В.И.* Биотехнологические процессы в производстве мономеров // Вестник Пермского научного центра. 2009. № 1. С. 16–22.
3. *Будников В.И., Синкин В.В., Стрельников В.Н.* Исследование водосорбционных характеристик наполненных акриловых сополимеров // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 8. С. 1233–1408.
4. *Воронин А.Д.* Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 204 с.
5. *Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Лагутина М.А., Казанский К.С.* Измерение набухания слабосшитых гидрогелей // ВМС. 1990. Т. 32. С. 165–170.
6. *Казанский К.С., Ракова Г.В., Ениколопов Н.С.* Сильнонабухающие полимерные гидрогели как влагоудерживающие почвенные добавки // Природные ресурсы пустынь и их освоение. Ашхабад: Ылым, 1986. С. 147–148.
7. *Лагутина М.А., Дубровский С.А., Казанский К.С.* Набухание полиэлектролитных гидрогелей в условиях пространственных ограничений // ВМС. 1995. Т. 37. С. 528–532.
8. *Нурьев Б.Н., Мирошник Л.С., Дубровский С.А., Казанский К.С.* Факторы, определяющие влагоемкость Каракумского песка под влиянием гидрогелей. Ашхабад: Ылым, 1986. 62 с.
9. *Смагин А.В.* Теория и практика конструирования почв М.: Изд-во Моск. ун-та, 2012. 544 с.
10. *Смагин А.В., Садовникова Н.Б.* Влияние сильнонабухающих полимерных гидрогелей на водоудерживающую способность легких почв // Почвоведение. 1994. № 11. С. 50–55.
11. *Смагин А.В., Садовникова Н.Б.* Влияние сильнонабухающих полимерных гидрогелей на физическое состояние почв легкого гранулометрического состава М.: МАКС Пресс, 2009. 208 с.
12. *Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Сидорова М.А.* Термодинамическая оценка поведения сильнонабухающих полимерных гидрогелей в модельных пористых средах // Почвоведение. 2014.
13. *Смагин А.В., Шоба С.А., Макаров О.А.* Экологическая оценка почвенных ресурсов и технологии их воспроизводства (на примере г. Москвы). М.: Изд-во Моск. ун-та, 2008. 360 с.
14. *Шеин Е.В.* Курс физики почв М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.
15. *Al-Darby A.M.* The Hydraulic Properties of a Sandy Soil Treated with Gel-forming Soil Conditioner // Soil Technology. 1996. V. 9 (1–2). P. 15–28.
16. *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.
17. *Johnson M.S.* The effects of gel-forming polyacrylamides on moisture storage in sandy soils // J. Sci. Food Agric. 1984. V. 35. P. 1196–1200.