

ВСЕСОЮЗНАЯ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ
НАУК имени В.И. ЛЕНИНА

АГРОФИЗИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

ПАЛАСИОС ФЕРНАНДЕС
Даниель Франциско

АДСОРБЦИЯ ФОСФАТ-ИОНОВ В СУСПЕНЗИЯХ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Специальность 02.00.11 - коллоидная и мембранная химия

Д и с с е р т а ц и я
на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель -
доктор химических наук,
профессор О.Г.УСЬЯРОВ

Ленинград,
1990

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
I. ВВЕДЕНИЕ. Коллоидно-химические проблемы при оценке эффективности действия и трансформации фосфорных удобрений в почвах	4
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. Адсорбция анионов глинистыми минералами в связи с поверхностными свойствами дисперсных частиц и их агрегатным состоянием в суспензиях	8
2.1. Структура и поверхностные свойства слоистых силикатов	8
2.1.1. Общие сведения о структуре глинистых минералов	8
2.1.2. Адсорбционные свойства глинистых минералов	12
2.2. Адсорбция фосфат-ионов глинистыми минералами	22
2.3. Поверхностные силы. Агрегация дисперсных систем	38
2.3.1. Молекулярная, ионно-электростатическая и структурная составляющая энергии взаимодействия частиц. Общее рассмотрение проблемы устойчивости	38
2.3.2. Обратимая агрегация в золях и суспензиях. Набухание <i>Na</i> -монтмориллонита в водных растворах электролитов	48
2.4. Свойства жидкости в прослойках водонасыщенного <i>Na</i> -монтмориллонита. Диффузия ионов в глинах	56
3. МЕТОДИКА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	61
3.1. Объекты исследования. Выделение монтмориллонита из огланлинского бентонита. Получение моноионных форм монтмориллонита	61
3.2. Методика изучения кинетики адсорбции фосфат-ионов в суспензиях монтмориллонита	62
3.3. Методика изучения диффузии в межплоскостных пространствах набухшего монтмориллонита	64

4. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ФОСФАТ-ИОНОВ МОНТМОРИЛЛОНИТОМ.....	69
4.1. Вывод основных уравнений для кинетики сорбции фосфат-ионов монтмориллоном с учетом энергетической неоднородности его поверхности	69
4.2. Влияние соотношения фаз в суспензии на кинетику сорбции	77
4.3. Влияние концентрации фосфат-ионов в дисперсионной среде на кинетику их сорбции	96
4.4. Отрицательная адсорбция фосфат-ионов в диффузионной части ДС и её зависимость от агрегации частиц ...	99
4.5. Диффузия фосфат-ионов в межплоскостных пространствах набухшего монтмориллонита	112
4.6. Структурные силы взаимодействия элементарных слоев <i>Na</i> -монтмориллонита	129
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	135
6. СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	140
7. ПРИЛОЖЕНИЕ	153
Приложение 1 (П.1). Программа для ПЭВМ для расчета параметров кинетики адсорбции фосфат-ионов почвами и почвенными минералами	154
Приложение 2 (П.2). Влияние почвенного засоления на сорбцию фосфат-ионов	158
Приложение 3 (П.3). Влияние времени предварительного замачивания образцов <i>Ca</i> -монтмориллонита в дистиллированной воде на кинетику сорбции фосфат-ионов в суспензиях	170
Приложение 4 (П.4). Влияние времени предварительного замачивания образцов <i>K</i> -монтмориллонита в дистиллированной воде на кинетику поглощения фосфат-ионов в суспензиях	174
Приложение 5 (П.5). Результаты экспериментального и теоретического изучения диффузии <i>Na</i> в межслоевых пространствах <i>Na</i> -монтмориллонита	177

Приложение 6 (П.5). Программа для ПЭВМ нахождения параметров D и K по данным диффузионных измерений	184
Приложение 7 (П.7). Результаты определения параметров D и K при различных концентрациях N_{all} в дисперсионной среде, а также результаты сопоставления теоретических и экспериментальных данных	190
Приложение 8 (П.8). Моделирование изотерм адсорбции фосфат-ионов почвами	193

I. ВВЕДЕНИЕ. Коллоидно-химические проблемы при оценке эффективности действия и трансформации фосфорных удобрений в почвах.

Исследование адсорбции ионов в двойном слое (ДС) коллоидных частиц является одной из основных проблем современной электрохимии, физической и коллоидной химии. Именно адсорбция анионов и катионов для подавляющего большинства дисперсных систем определяет потенциал и заряд границы раздела фаз, интенсивность электрокинетических явлений, а также, опосредованно, устойчивость и коагуляцию дисперсий /1,2/. Как правило, коллоидные частицы заряжены отрицательно /3/. При этом катионы являются противоионами, а анионы - коионами. Именно данное обстоятельство, а также отсутствие заметного влияния природы таких анионов, как F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и т.д., обычно используемых на практике и в экспериментальной коллоидной химии, на поверхностные свойства частиц дисперсной фазы, вероятно, могут служить объяснением того, что в научной литературе наиболее полно отражены исследования адсорбции катионов в диффузной и плотной части ДС.

Вместе с тем, как следует из результатов ряда работ, выполненных сравнительно недавно /4-6/, помимо гидроксидионов, которые, несомненно, являются потенциалопределяющими, в разнообразных системах обнаруживается значительная адсорбция анионов так называемых "индифферентных" электролитов. Что касается фосфат-ионов, то возможность их заметного поглощения коллоидными частицами, например, почвенными частицами, считалась сравнительно большой /7,8/. Вопрос об адсорбции анионов на отрицательно заряженной границе раздела фаз, очевидно, не является тривиальным, поскольку такой процесс должен быть обусловлен действием сил неэлектростатической природы, зависящих от состояния ионов в растворе, их гидролиза, гидратации, поляризуемости. В этом отношении весьма важна оценка энергии адсорбции анионов в плотной части ДС. Сложность определения послед-

ней характеристики в общем случае связана с двумя обстоятельствами. Во-первых, наблюдаемая в опыте адсорбция анионов всегда отвечает суммарному эффекту, т.е. сумме положительной адсорбции в плотной части и отрицательной - в диффузной части ДС. Во-вторых, для проведения надежных измерений необходимо проводить работу с дисперсными частицами, обладающими большой удельной поверхностью, а концентрация суспензии должна быть достаточно высока. При таких условиях возрастает вероятность агрегации частиц /9/, что приводит к сильному перекрытию ДС и, можно предполагать, - к изменению адсорбции. К сожалению, эти проблемы в настоящее время не решены ни в почвоведении при оценке содержания доступных форм основных элементов минерального питания растений: нитратов и фосфатов, ни в коллоидной химии. Поэтому постановку исследований в данном направлении следует признать актуальной в научном отношении.

Практический интерес изучения сорбции анионов и, в частности, фосфат-ионов в дисперсных системах вызывается рядом причин. Во-первых, как отмечено выше, фосфор, представляет один из основных элементов минерального питания растений /10/; производство фосфатных удобрений в мире, вырабатываемых химической промышленностью, достигло в 1986 году 41 млн.т в пересчете на P_2O_5 /11/ и продолжает возрастать. Однако коэффициент их использования различными сельскохозяйственными культурами, как правило, не превышает 20-30%. Основная причина такого положения заключается в том, что фосфат-ионы сорбируются почвенными компонентами: глинистыми минералами, полуторными окислами, почвенным органическим веществом /12,13/ и могут переходить в недоступное для растений состояние.

Глинистые минералы: монтмориллонит, каолинит, вермикулит и др. являются важными составляющими всех почв, определяя в основном удельную поверхность последних и, следовательно, ёмкость их ионного обмена. Поэтому кинетика и статика адсорбции фосфат-ионов

слоистыми силикатами в немалой степени обуславливает уровень доступных для растений фосфатов в почвенном растворе. Другая сторона этой проблемы заключается в том, что фосфат-ионы, адсорбированные на почвенных частицах и, главным образом, на глинистых минералах, в результате эрозионных процессов могут переноситься в естественные водоемы, вызывая ухудшение экологической обстановки. Ряд исследователей считают /14,15/, что фосфаты по степени экологической опасности даже превосходят нитраты. Поэтому изучение адсорбции фосфат-ионов глинистыми минералами, которые являются основными компонентами в твердом эрозионном стоке, несомненно, важно для оценки экологической обстановки вблизи интенсивно используемых сельскохозяйственных территорий.

В заключение введения считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность тем сотрудникам Агрофизического института, и особенно сотрудникам лаборатории физико-химии почв, которые оказали мне неоценимую помощь при выполнении данной работы. Эта помощь, относящаяся не только к сфере профессиональной подготовки, позволила выполнить весь комплекс поставленных задач в течение срока аспирантуры. Я благодарен своему руководителю доктору химических наук, профессору О.Г.Усыярову за постановку темы диссертации, постоянный интерес к полученным результатам и их обсуждение.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. АДСОРБЦИЯ АНИОНОВ ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ И ИХ АГРЕГАТНЫМ СОСТОЯНИЕМ В СУСПЕНЗИЯХ

2.1. Структура и поверхностные свойства слоистых силикатов

2.1.1. Общие сведения о структуре глинистых минералов

В последние годы достигнут значительный прогресс в изучении кристаллической структуры дисперсных материалов и, в частности, природных слоистых силикатов. Этот успех прежде всего связан с развитием теории и практики рентгенографического, электрономикроскопического, термогравиметрического методов анализа, с использованием инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса и ряда других современных физических методов. Достижения в области кристаллографии глин обобщены в ряде специальных сборников и монографий /16-21/ и, по-видимому, в рамках литературного обзора нет необходимости и возможности останавливаться подробно на этой проблеме. Нас будут интересовать вопросы строения лишь с той точки зрения, которая позволит понять и оценить влияние структуры минералов на их адсорбционные свойства в отношении ионов, на состояние глинистых частиц в суспензиях, а именно, на процессы агрегации - дезагрегации, которые априори могут в значительной степени определять кинетику поглощения ионов.

Структурной основой слоистых силикатов является тетраэдрическая кремнийкислородная и октаэдрическая *Al*- или *Mg*-кислородно-гидроксильная сетки /17,22/. Эти сетки, обладая близкими друг к другу параметрами связи, сочленяются в слои, индивидуальные для каждого глинистого минерала. Различают два типа слоистых силикатов - 1:1 и 2:1. В слоистых силикатах типа 1:1 одна двумерная сет-

ка кремнийкислородных тетраэдров соединяется с двумерной сеткой Me^{3+} - или Me^{2+} - октаэдров, где Me^{3+} и Me^{2+} - ионы трех- и двухвалентных металлов. Представителями этого типа являются каолинит, галлуазит, хризотил. В идеальном случае они характеризуются электронеутральностью слоев, которые соединяются друг с другом так, что гидроксильные группы октаэдрической сетки одного слоя примыкают к кислородным атомам тетраэдрической сетки соседнего слоя и между ними возникают водородные связи. Поэтому данная группа минералов не обнаруживает изменение межплоскостных расстояний d_{001} в воде и в водных растворах электролитов, а межслоевые пространства являются недоступными для адсорбции.

Иная ситуация возникает в слоистых силикатах типа 2:1, в которых октаэдрическая сетка заключена между двумя тетраэдрическими кремнийкислородными сетками. Представителями этого типа минералов являются пиррофилит, тальк, монтмориллонит, бейделит, вермикулиты, мусковит, флогопит и ряд других. Пространственное изображение структуры монтмориллонита приведено в качестве примера на рис. 2.1. Как правило, слоистые силикаты типа 2:1 имеют избыточный отрицательный заряд слоев (исключение составляют пиррофилит и тальк) за счет изоморфных замещений в тетраэдрической сетке Si^{4+} на Al^{3+} и в октаэдрической - Al^{3+} на Mg^{2+} , Li^+ , Zn^{2+} и другие ионы. При этом он компенсируется соответствующим избыточным зарядом обменных катионов. Обычно считают [19], что предельная степень изоморфных замещений для монтмориллонита отвечает кристаллохимической формуле:



и его избыточный отрицательный заряд сосредоточен в основном в октаэдрических сетках. Толщина слоя слоистых силикатов типа 2:1 составляет приблизительно 0,92...0,94 нм /21/. Очевидно, емкость

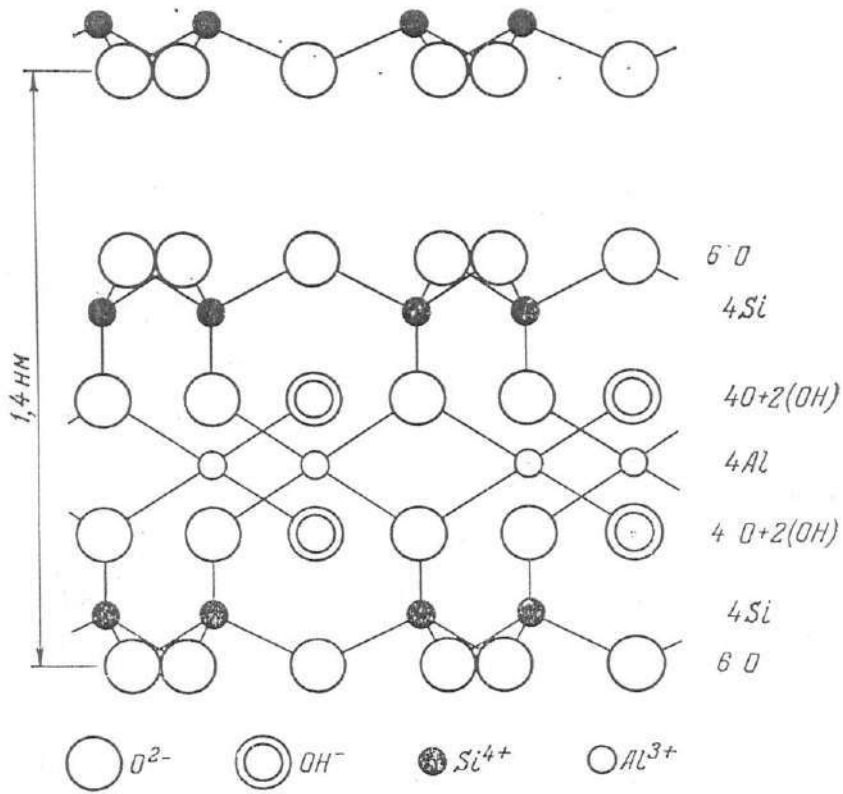


Рис. 2.1. Пространственное изображение структуры монтмориллонита /16/.

катионного обмена для них варьирует в зависимости от изоморфного замещения. Для монтмориллонита из ряда месторождений она колеблется в пределах 0,7...1,3 мг-экв/г. В качестве обменных катионов обычно присутствуют Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} . Следует отметить, что формула (2.1) отвечает идеализированным представлениям о монтмориллоните, который в действительности может помимо Al^{3+} и Mg^{2+} содержать заметные количества Fe^{2+} или Fe^{3+} .

Одним из замечательных свойств ряда представителей этого типа слоистых силикатов является их способность к внутрикристаллическому (межслоевому) набуханию, т.е. к изменению межплоскостных расстояний d_{001} . Очевидно, это явление должно в значительной степени зависеть от заряда кристаллической решетки, и, следовательно, емкости обмена, природы межслоевых ионов - компенсаторов, а также концентрации электролита в системе. По данным Квирка /23/, из наиболее распространенных минералов способностью к внутрикристаллическому набуханию обладают в первую очередь вермикулит и монтмориллонит (таблица 2.1).

Не останавливаясь сейчас более подробно на рассмотрении вопроса о природе отмеченного явления (это будет сделано в разделе 2.3.2 литературного обзора), укажем лишь на то, что Li -вермикулит, точно также как Li - и Na -монтмориллонит, а в некоторых случаях и K -монтмориллонит, способны в пределе к полной пептизации вплоть до элементарных слоев. Такое поведение их, в принципе, должно в зависимости от степени агрегации оказывать сильное влияние на кинетику массообменных реакций: ионного обмена, адсорбции и т.д. Поскольку именно данный вопрос нас интересует прежде всего, рассмотрим природу адсорбционных центров на поверхности слоистых силикатов.

Таблица 2.1

Влияние обменных катионов на внутрикристаллическое
набухание вермикулита и монтмориллонита /23/

Минерал	Площадь, занимаемая обменным катионом, нм ²	Обменный катион	Пределы изменения межслоевого расстояния, d_{001} , нм
1	2	3	4
Вермикулит	0,7	Ca^{2+}	1,4...1,5
		Mg^{2+}	1,4...1,5
		Na^+	1,4...1,5
		H^+	1,16
		Cs^+	1,2
		Li^+	$\gg 4,0$
Монтмориллонит	1,4	Ca^{2+}	1,9
		Mg^{2+}	1,9
		H^+	1,5 и $\gg 4,0$
		Na^+	$\gg 4,0$
		Li^+	$\gg 4,0$
		Cs^+	1,2

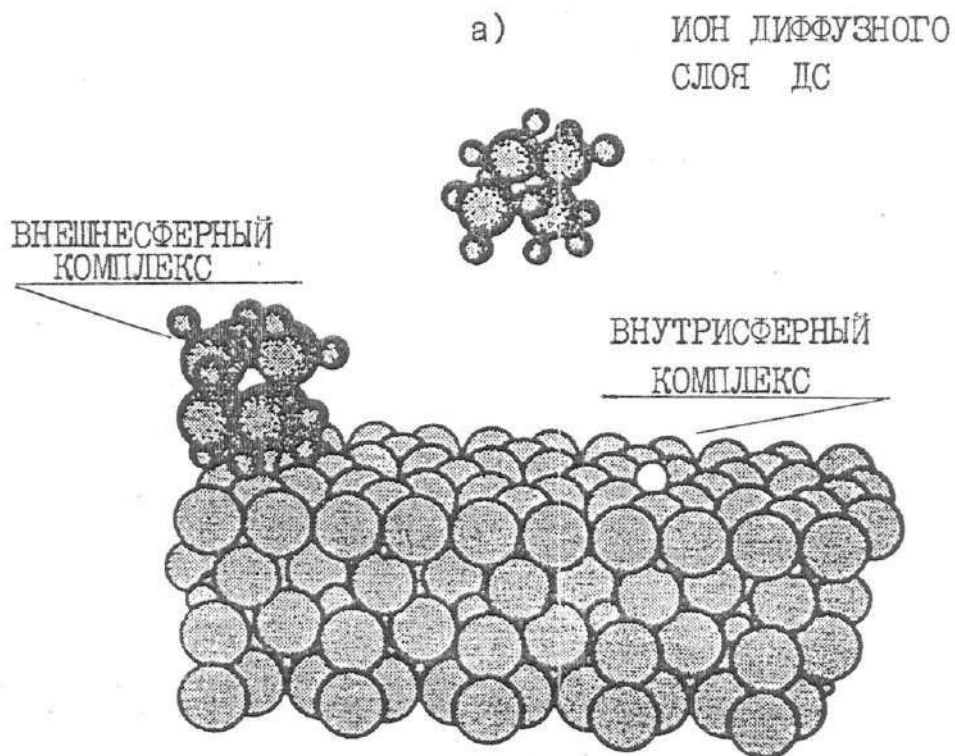
2.1.2. Адсорбционные центры глинистых минералов

Как отмечалось ранее, катионообменная способность слоистых силикатов обусловлена главным образом изоморфными замещениями в их структуре. Обычно различают два вида адсорбционных центров для катионов, связанных с базисными поверхностями. К такому выводу пришли на основании исследований Li -форм монтмориллонита при его различной термической обработке /24/. Было показано, что прокаливание Li -монтмориллонита при 150...300°C вызывает миграцию обменных катионов Li^+ в вакантные октаэдрические позиции структуры ми-

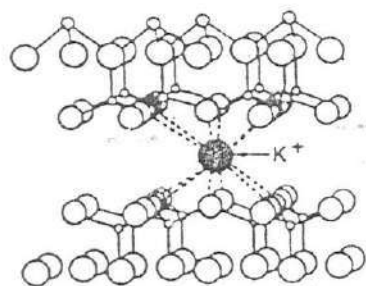
нерала, где они непосредственно компенсируют отрицательный заряд, возникший вследствие замещения $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$. В то же время ионы-компенсаторы нестехиометрических изоморфных замещений $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ в тетраэдрических сетках структуры минерала сохраняют способность к обмену.

На наш взгляд, весьма удачная классификация для этих двух видов адсорбции на базисных поверхностях предложена Спозито /25,26/. В том случае, когда между алюмосиликатными слоями отсутствуют молекулы воды, катион координирует заряженные поверхностные группы. Такое комплексирование Спозито называет внутрисферным; примером внутрисферного комплексирования может являться K^+ - вермикулите (рис.2.2а), а также указанный выше прокаленный Zi -монтмориллонит, в котором Zi^+ компенсирует изоморфные замещения $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$. Другой вид комплексобразования представляет внешнесферное (рис.2.2б). При этом катион уже связан с молекулами воды или с другими молекулами в ассоциаты и при его адсорбции между ним и заряженными функциональными группами сохраняется один или два молекулярных слоя. Здесь в качестве примера можно привести хорошо известный Ca -двуслойный гидрат Ca -монтмориллонита (рис.2.2в), в котором сольватированный ион Ca^{2+} находится в псевдогексогональных лунках силикатных слоев, образованных атомами кислорода.

Отметим одно, на наш взгляд, важное обстоятельство. Адсорбционные места слоистых алюмосиликатов, расположенные на базисных поверхностях, в принципе, если в первом приближении не принимать во внимание отрицательный заряд слоев, не специфичны по отношению к анионам и к катионам. Более того, поскольку радиус гидратированных анионов незначительно меньше радиуса гидратированных катионов /27,28/, первые более компактно могут встраиваться в псевдогексогональные лунки силикатных слоев. Безусловно, чтобы такая адсорбция могла иметь место, необходимо чтобы энергия специфической (не электро-



б)



в)

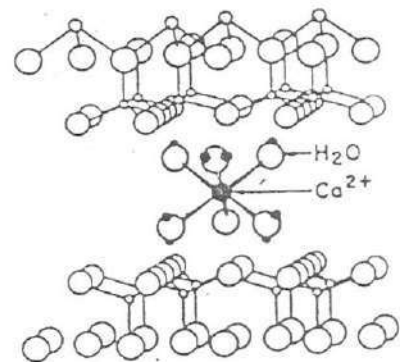


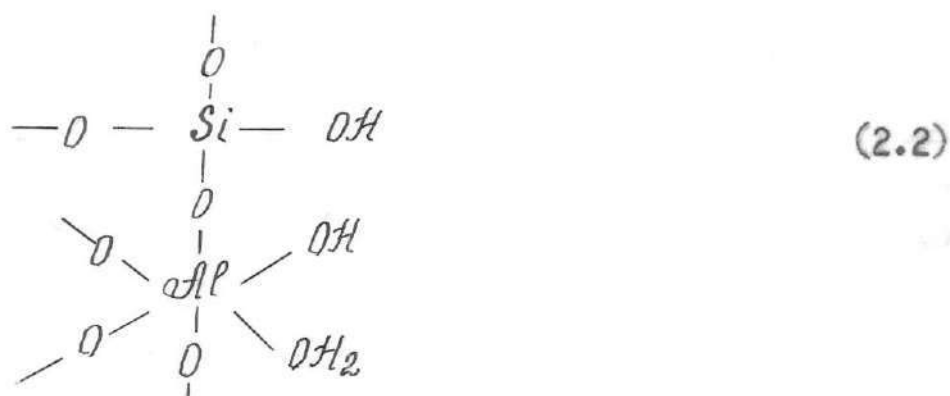
Рис. 2.2. Схема /25/, характеризующая три механизма адсорбции одновалентного катиона слоистым силикатом типа 2:1 (а), а также внутрисферное (б) и внешнесферное поверхностное комплексообразование (в)

статической) адсорбции анионов была бы гораздо больше электростатического отталкивания, обязанного отрицательному знаку заряда решетки /27/.

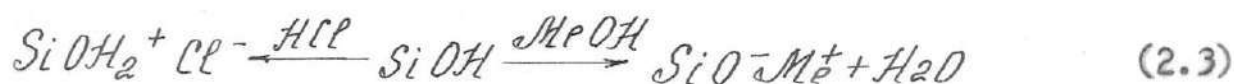
В том случае, когда сольватированный ион не образует комплексов с заряженными функциональными группами, но вместе с тем компенсирует поверхностный заряд, говорят, что он адсорбируется в диффузной части двойного слоя. Адсорбция катионов в диффузной части двойного слоя при средних значениях pH для всех алюмосиликатов всегда положительна, а адсорбция анионов — отрицательна.

Иная картина по сравнению с базисными поверхностями наблюдается на гранях и сколах кристаллов. Для всех слоистых силикатов здесь характерно образование слабокислых гидроксильных групп $Si-OH$ /21/. Их протоны уже при сравнительно низких значениях $pH > 2,5$ могут обмениваться на катионы металлов. Роль этих гидроксильных групп сравнительно велика. Например, по данным ряда исследователей /29-31/, они обеспечивают до 25% суммарной емкости катионного обмена монтмориллонита. Аналогичная закономерность установлена также для глуховецкого каолинита по данным микрокалориметрических и адсорбционных методов /32/. Было показано, что поверхность боковых граней частиц, составляющая $6,2 \text{ м}^2/\text{г}$ /33/, фиксирует $0,03 \text{ мг-экв/г Me}$. Остальные центры, на которых адсорбировано $0,17 \text{ мг-экв/г}$ обменных катионов, расположены на базальных кремнекислородных гранях каолинитовых частиц.

Для слоистых силикатов типа 2:1 наряду с кислыми $Si-OH$ группами характерно присутствие основных $Al-OH$ -групп, которые также находятся на гранях и ребрах пластинчатых частиц /24/:



Группы $Al-OH$ проявляют основные свойства до $pH = 7-9$, т.е. вплоть до слабощелочной области /34/. В общем, поведение как кислот, так и основных групп одинаково - все зависит от значений pH и может быть схематически представлено в виде:



Более детальный анализ показывает /35/, что силанольные группы по степени кислотности также значительно отличаются друг от друга. Их кислотность определяется прежде всего изоморфными замещениями вблизи рассматриваемого атома Si . Выделяют, по крайней мере три типа силанольных гидроксильных групп: обычные, поляризованные и терминальные.

Основные центры слоистых силикатов возникают благодаря наличию в их октаэдрических сетках катионов Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} и Mg^{2+} и возникновению на боковых гранях соответствующих гидроксильных групп. Сравнивая кислотно-основные свойства этих групп со свойствами гидроксидов /30/, можно сказать, что наиболее основными являются гидроксильные группы, связанные с Mg^{2+} , затем следует $Fe(III)-OH$ и $Al-OH$. Именно эти центры ответственны за адсорбцию анионов боковыми гранями слоистых минералов. Диссоциация гидроксидов, например, в случае каолинита, с боковых граней может быть столь существенна, что они приобретают положительный заряд в нейтральной среде, несмотря на присутствие на них кислотных $SiOH$ -групп /21/. Не останавливаясь подробно на всех результатах исследований /36-40/, можно утверждать, что в литературе содержатся многочисленные и убедительные доказательства реакций поглощения фосфат-ионов и других анионов на основных гидроксильных центрах слоистых силикатов, находящихся на

гранях и сколах кристаллов.

Наиболее важным для нас, однако, является вопрос о том, насколько базальные кремнекислородные грани слоистых силикатов принимают участие в обмене анионов и, если такое участие осуществляется, какие центры ответственны за поглощение фосфат-ионов. Известно /41, 42/, что $AlOH$ -группы базисов каолинита, хотя и в малых количествах, сорбируют Cl^- и SO_4^{2-} , т.е. обнаруживают основные свойства. Весьма интересные результаты, относящиеся к сорбции $H_2PO_4^-$, получены в работах /43, 44/ на синтетическом алюмосиликагеле; было показано, что за реакцию анионного обмена ответственны центры $AlOH$ и эта реакция осуществляется, несмотря на ярко выраженные кислотные свойства изучаемого продукта. Подобные $Al-OH$ группы имеются на базальных поверхностях каолинита. Указывается также на возможность участия $Al_2(OH)$ групп базальных граней гиббсита в сорбции фосфат-ионов /45/. Кодама и Синх /46/, а также Кодама и Вебер /47/ нашли, что фосфаты и сульфаты могут поглощаться в межслоевом пространстве монтмориллонита, однако, по их мнению, эта реакция вызывается осаждением фосфат-ионов алюминием с образованием $AlPO_4 \cdot nH_2O$ и $Al(OH)_{2,5}(SO_4)_{0,25}$. Коч и Грим /48/ обнаружили для адсорбции бората на иллите быстрые и медленные реакции поглощения. Они предположили, что первая происходит на сколах кристаллов, а вторая - благодаря диффузии бора в тетраэды. Этот вывод был подтвержден Ясмундом и Линднером /49/.

Наряду с такими весьма немногочисленными и неоднозначными результатами, относящимися к возможности адсорбции ионов, и, в частности, фосфат-ионов, на базисных поверхностях, имеются данные, отвергающие такую возможность. Так, в работе /39/ наряду с указанием на существенное влияние природы обменных катионов на поглощение фосфат-ионов Na -монтмориллонитом, приводится вывод о том, что имеет место отрицательная их адсорбция на базальных гранях вследствие

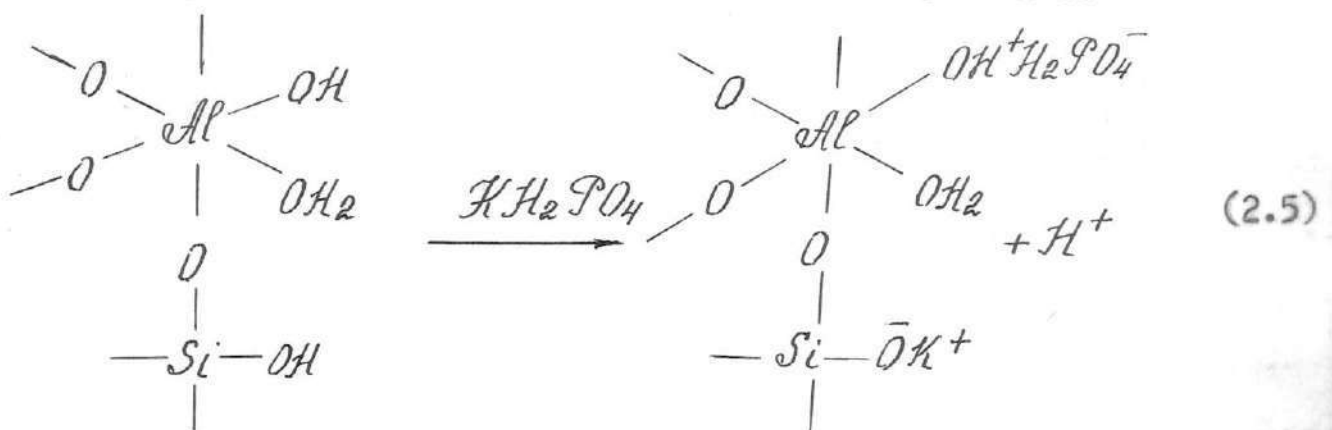
эффекта эксклюзии отрицательных зарядов из двойного ионного слоя. К такому же выводу пришел Парфит /50/ при исследовании адсорбции на *Na*-монтмориллоните мочевой кислоты. Он вместе с тем отметил, что в целом адсорбция была положительна при низком *pH* или в том случае, когда на обменных местах находится катион алюминия. Допуская вероятность анионного обмена на базальных поверхностях кристаллов коалинита, Ю.И.Тарасевич /21/ считает его невозможным на низкозарядных силикатах типа монтмориллонита. Он пишет: "Что касается базальных кремнекислородных граней, то в случае низкозарядных силикатов типа "монтмориллонита...", они имеют ярко выраженные кислотные центры льюисовского типа - обменные катионы, взаимодействующие с основными (подчеркнуто нами -Д.П.) центрами - отрицательно заряженными атомами кислорода AlO_4 - тетраэдров и тетраэдров SiO_4 , непосредственно связанных с $MgO_4(OH)_2$ октаэдрами в целом диоктаэдрической $AlO(OH)$ -сетки" (цитируется по /21/, стр.163). Таким образом, основные свойства базальных поверхностей могут проявляться постельку, поскольку происходит диссоциация обменных катионов с поверхности слоев, т.е. адсорбционные места, на которых адсорбируются обменные катионы и анионы, в принципе, одни и те же. Так как степень диссоциации обменных катионов, зависящая в сильной степени от природы минерала, обычно невелика /51/, нельзя ожидать и высокой степени адсорбции анионов на поверхности базисов.

Подведем некоторые итоги обсуждения природы активных центров на поверхности слоистых алюмосиликатов. В целом эти минералы представляют группу ярко выраженных катионообменников. Катионы адсорбируются на центрах двух типов: с высокой энергией - на гранях и сколах кристаллов и с относительно низкой - на базальных поверхностях. Основные свойства поверхности за счет *Si-OH* групп проявляются лишь в областях низких значениях *pH* или при *pH*>7 благодаря *Al-OH* групп, в которых можно ожидать заметной адсорбции анионов на гра-

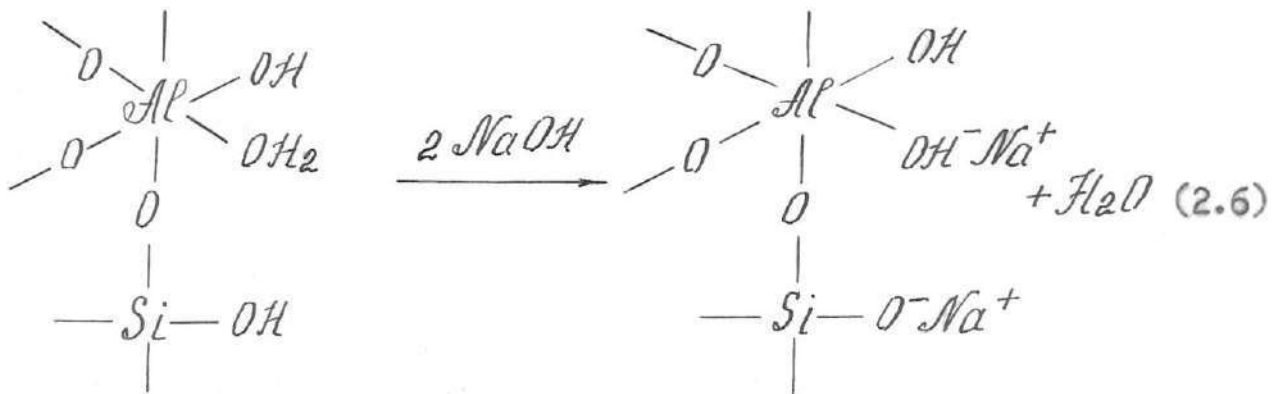
нях и сколах кристаллов. Хотя в литературе и имеются отрывочные сведения относительно адсорбции некоторых анионов на поверхности базисов; такие данные порой противоречивы и не позволяют сделать однозначных выводов. Теоретически адсорбция анионов в межслоевом пространстве возможна, однако трудно ожидать, что она столь же значительна, как адсорбция катионов. Положительная адсорбция анионов на базальных поверхностях может сильно нивелироваться эффектом отрицательной их адсорбции в диффузной части двойного ионного слоя. Это обстоятельство всегда необходимо учитывать при оценке результатов измерений.

В заключение данного раздела приведем сведения о концентрации гидроксильных групп кислого и основного характера на поверхности слоистых силикатов, а также укажем на возможные причины ошибок определения адсорбции анионов на минералах, вызываемых их трансформациями в растворах реагентов и наличия примесей.

Данные по содержанию основных $Al-OH$ групп на поверхностях минералов более надежны, чем по содержанию кислых $Si-OH$ -групп. Это обусловлено тем, что, во-первых, слоистые силикаты, как правило, содержат трудноудаляемые примеси аморфного кремнезема и, во-вторых, в реакциях, связанных с определением количества $Si-OH$ -групп, принимают участие протоны, присутствующие на базальных гранях вследствие гидролиза солевых форм ионообменника. Основные центры взаимодействуют с кислотой (кислой солью) по следующему уравнению /52/:



а кислые:



В табл. 2.2 приведены данные о количестве активных центров на внешней поверхности монтмориллонита.

Таблица 2.2

Количество кислых $\text{Si}-\text{OH}$ и основных $\text{Al}-\text{OH}$ -групп на внешней поверхности монтмориллонита различных месторождений /52/

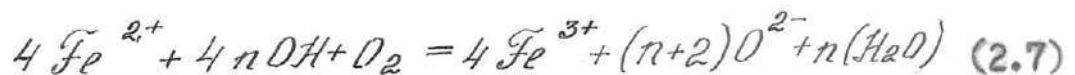
Монтмориллонит	Боковая поверхность граней, м ² /г	$\text{Si}-\text{OH}$ ммоль/г	$\text{Al}-\text{OH}$ ммоль/г
пыжевский	40	0,170	0,070
черкасский	60	0,160	0,090
асканский	68	0,240	0,104
огланлинский	39	0,154	0,100
вайомингский (США)	40	0,200	0,112

Если отнести содержание $\text{Si}-\text{OH}$ и $\text{Al}-\text{OH}$ -групп к единице боковой поверхности, принимая её равной приблизительно 40 м²/г, то для поверхностной концентрации $\text{Si}-\text{OH}$ и $\text{Al}-\text{OH}$ -групп имеем ~ 50 мкмоль/м² и ~ 25 мкмоль/м². Для каолинита глуховецкого месторождения эти величины составляют соответственно 6,2 м²/г, 7,6 и $\sim 7,6$ мкмоль/м² /42/. Боковая поверхность слоистых силикатов составляет в общем малую долю их общей поверхности, которая по многим оценкам состав-

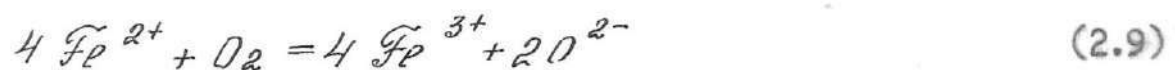
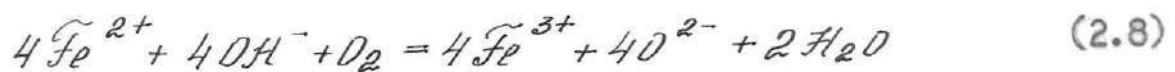
ляет для каолинита 8-70 м²/г, для монтмориллонита 200-750 м²/г. Остальные слоистые минералы занимают промежуточное положение. Однако роль активных центров на гранях и сколах кристаллов чрезвычайно велика ввиду их высокой адсорбционной способности.

Приведенные здесь значения емкости поглощения *Al-OH*-групп являются пределом для анионной адсорбции на гранях и сколах кристаллов. На самом деле она будет гораздо ниже в нейтральной среде, а также в результате "старения" благодаря реакции обмена протонов на ионы Al^{3+} из кристаллической решетки минерала, которые очень сильно поляризуют связанные с ними молекулы воды и последние приобретают ярко выраженные кислотные свойства: $(Al \cdot H_2O)^{3+} \rightleftharpoons (AlOH)^{2+} + H^+$

В противоположность ионам Al^{3+} при старении слоистых минералов ионы железа могут приводить к усилению основных свойств активных центров. Это является важным для нашего рассмотрения вопроса об адсорбции анионов. Такие процессы трансформации ионов железа особенно отчетливо происходят в гидроксилсодержащих минералах /53/* Реакция окисления структурных ионов Fe^{2+} может быть представлена в виде:



причем значение n зависит от концентрации кислорода и хода следующих реакций:



*) Ионы железа в качестве примесей являются структурными элементами во многих минералах, в том числе в каолините и монтмориллоните.

Уравнение (2.8) отвечает участию гидроксидов в окислении железа, уравнение (2.9) - непосредственному взаимодействию железа с атомарным кислородом на границе раздела фаз и, наконец, уравнение (2.10) соответствует дегидроксилированию без участия ионов железа. Наличие поверхностных OH -групп, связанных с ионами трехвалентного железа, было доказано методом инфракрасной спектроскопии для многих слоистых минералов: пирофиллита, мусковита, монтмориллонита, нонтронита /54/. При окислении слоистых силикатов депротонирование гидроксильной группы является только первой стадией процесса. В дальнейшем может иметь место выход ионов железа из структуры на поверхность и образование поверхностных гидроксидов железа в виде $FeOOH$ /55/.

Таким образом, старение слоистых минералов приводит вследствие разрушения их решетки к образованию новых фаз - гидроокисей алюминия, кремния и железа, которые должны заметно маскировать адсорбцию катионов и анионов поверхностью алюмосиликатов. Эти процессы необходимо принимать во внимание как при подготовке образцов минералов к анализу, так и при обсуждении полученных экспериментальных результатов.

2.2. Адсорбция фосфат-ионов глинистыми минералами

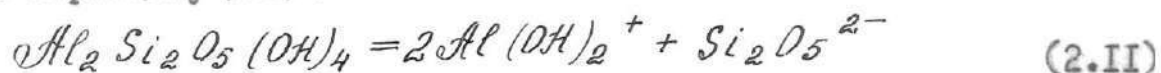
2.2.1. Неспецифическая и специфическая адсорбция фосфат-ионов

Как было показано ранее (см. раздел 2.1.2), благодаря существованию на сколах и гранях кристаллов слоистых силикатов $Al-OH$, $Fe-OH$ и $Mg-OH$ -групп, формирующих основные свойства поверхности за счет присоединения протона, заряд поверхности глинистых минералов должен иметь определенную микрозаичность, характеризующуюся наличием положительно и отрицательно заряженных участков. Неспецифическая адсорбция, т.е. такая адсорбция, которая связана с кулоновским взаимодействием, отвечает притяжению отрицательно заряжен-

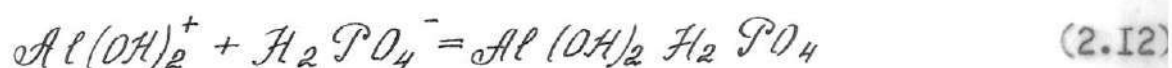
ных анионов $H_2PO_4^-$ (или HPO_4^{2-}) к положительно заряженным центрам и выталкиванию (эксклюзии) анионов из диффузной части двойного слоя, в целом отрицательно заряженной границы раздела фаз. Первый эффект обуславливает положительную адсорбцию, второй — отрицательную.

Специфическая адсорбция фосфат-ионов непосредственно не связана с зарядом поверхности и ионов, а также с природой активных центров; она определяется дисперсионным (молекулярным) взаимодействием гидратированного иона /25/ с атомами кристаллической решетки /27, 28/. Решающее значение в этом процессе имеют радиус аниона в растворе, его поляризуемость, атомно-спектральные свойства адсорбента. Трудность установления специфической адсорбции анионов при экспериментальном её изучении заключается в том, что в опыте фактически обнаруживается суммарный эффект, слагающийся из всегда положительной специфической адсорбции на поверхности и, как правило, отрицательной (при отрицательном знаке заряда частиц адсорбента) адсорбции в диффузной части двойного слоя.

Рассмотрим неспецифическую адсорбцию, которая может быть двух видов: на поверхности и в диффузной части ДС. Взаимодействие фосфат-ионов с основными поверхностными группами мы уже демонстрировали (уравнение 2.5). В результате такого взаимодействия, например, в случае каолинита, возможно образование молекулярного комплекса, подобного варисциту /56/:



каолинит

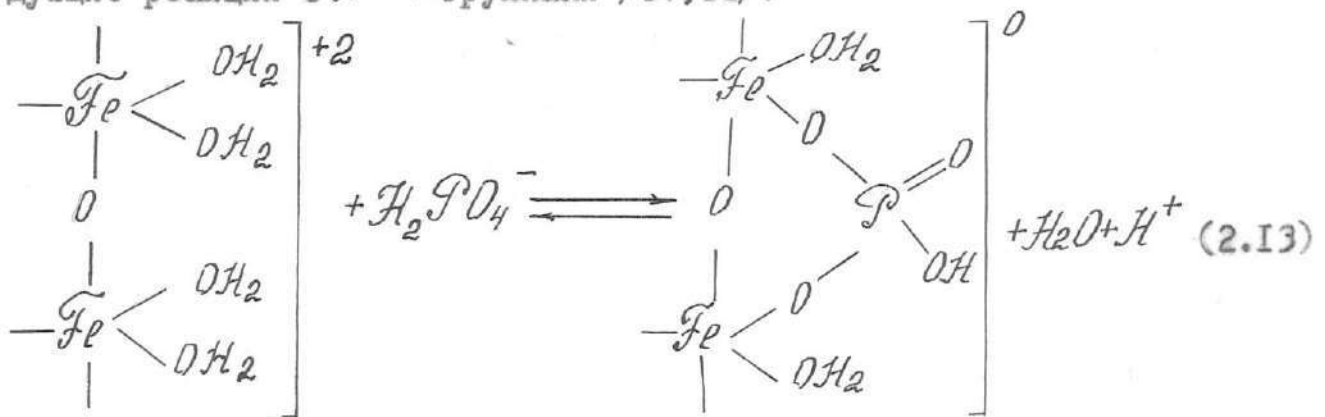


варисцит

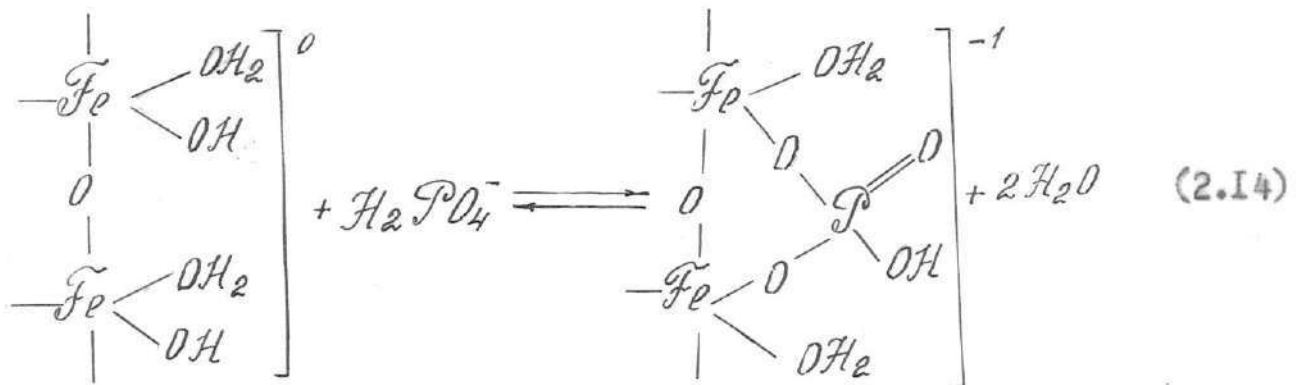
Очевидно, уравнения (2.11) не следует понимать как отражение диссоциации; оно учитывает лишь факт смещения зарядов в поверхно-

стных $Al-OH$ -группах. Возникающий комплекс можно рассматривать как поверхностный аналог труднорастворимого фосфорного соединения. Подобным образом на поверхности могут существовать стренгит $Fe(OH)_2 \cdot H_2PO_4$, гидроксиллапатит $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, октокальций фосфат $Ca_8H(PO_4)_3$ и т.д.

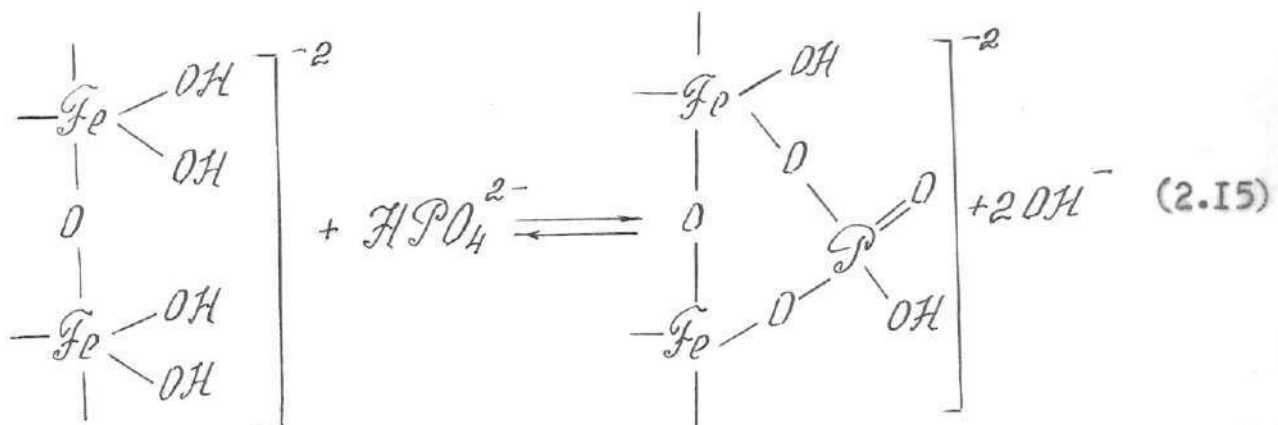
Возможен и другой механизм адсорбции фосфат-ионов, как это имеет место для поверхности оксидов /57/, а именно, лигандный обмен. В зависимости от pH дисперсионной среды могут протекать следующие реакции с $Fe-OH$ -группами /57, 58/:



Высвобождение протона при таком обмене было доказано Ченом и соавт. /59/, а также Тейлором и Эллисом /60/.

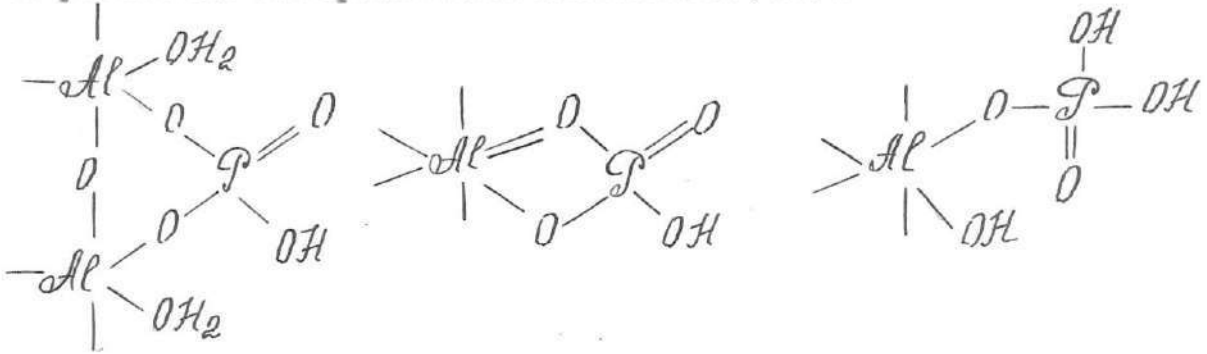


и



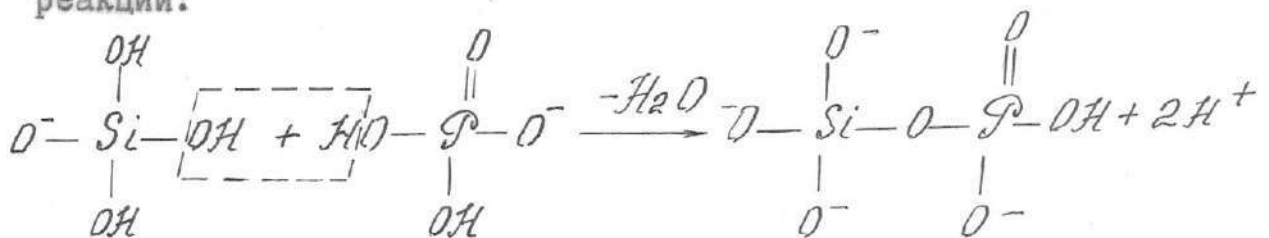
Следует отметить, что реакция типа (2.14) для алюмосиликатов происходит при $pH > 7$ /61/.

Аналогичные процессы с $Al-OH$ группами могут приводить также к различным поверхностным комплексам /62/:



Очевидно, эти соединения, возникающие при изменении pH дисперсионной среды, обладают отличающейся друг от друга устойчивостью или, иными словами, фосфат-ионы при взаимодействии с поверхностными $Al-OH$ и $Fe-OH$ -группами в условиях переменной кислотности раствора характеризуются определенной энергией связи.

Сравнительно недавно при изучении взаимодействия дигидрофосфата $H_2P_4O_7$ и метасиликата $NaSiO_3$ с применением разнообразных современных физико-химических методов исследования: ЭПР, ЯМР, ИК- и электронной спектроскопии была доказана /78/ возможность протекания следующей реакции:



Важно отметить, что комплекс в правой части уравнения фактически отражает образование связи между заряженным элементом сетки кремнекислородных тетраэдров слоистого силиката и фосфат-ионами. Следовательно, идентификация такого комплекса доказывает вероятность адсорбции фосфат-ионов на базальных поверхностях минералов

с расширяющейся решеткой.

Перейдем к обсуждению другого вида неспецифического взаимодействия, связанного с отрицательным знаком заряда поверхности монтмориллонита в растворах электролитов. Известно, что распределение зарядов и концентраций ионов в диффузной части ДС подчиняется уравнению Пуассона Больцмана, которое в одномерном случае имеет вид^{*)}:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i z_i e c_i \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{\Theta}\right) \quad (2.16)$$

или для I-I валентного электролита, в частности, для $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi}{\epsilon} z e c_0 \left[\exp\left(-\frac{z e \psi}{\Theta}\right) + \exp\left(\frac{z e \psi}{\Theta}\right) \right] \quad (2.17)$$

Здесь ψ - локальное значение потенциала, x - координата, z и c_0 - валентность и концентрация ионов, e - заряд электрона, Θ - произведение постоянной Больцмана на абсолютную температуру, ϵ - статическая диэлектрическая проницаемость. Для оценки эффекта отрицательной адсорбции анионов в диффузной части ДС будем полагать $\psi < 0$ и воспользуемся решением /64/ уравнения (2.17) для неперекрывших ДС, т.е. при условиях:

$$x=0, \quad \psi = \psi_1 \quad (2.18)$$

$$x = \infty, \quad \psi = 0, \quad \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad (2.19)$$

^{*)} Анализ корректности и возможностей модификации этого уравнения посвящено большое количество работ (см. например, в /63/ краткое изложение этих результатов), поэтому мы считаем возможным подробно не останавливаться на данной проблеме.

Тогда имеем:

$$x = \frac{1}{\alpha} \frac{\operatorname{th}\left(\frac{\alpha z \psi_1}{\theta}\right)}{\operatorname{th}\left(\frac{\alpha z \psi}{\theta}\right)} \quad (2.20)$$

где $\frac{1}{\alpha}$ - дебаевский радиус экранирования, $\alpha = \sqrt{8\pi e^2 z^2 c_0 / \epsilon \theta}$, ψ_1 - потенциал слоя Штерна. Выражение (2.20) задает зависимость потенциала от расстояния и совместно с уравнением Больцмана

$$c^-(x) = c_0^- \exp\left(\frac{\alpha z \psi}{\theta}\right) \quad (2.21)$$

зависимость концентрации фосфат-ионов от расстояния.

Эта зависимость в виде отношения $c^-(x)/c_0^-$ от безразмерного расстояния между поверхностями плоских бесконечных частиц представлена на рис. 2.3 (кривые I). При расчетах полагали $\psi_1 = 100$ мВ, $\epsilon = 80$; $\theta = 4 \cdot 10^{-21}$ Дж, $|z_1| = |z_2| = 1$, $c_0^- = 1 \cdot 10^{-3}$ г-экв/дм³. Как следует из рассмотрения приведенных кривых, в пределах заметного влияния ДС отрицательная адсорбция фосфат-ионов может быть весьма значительной.

На основании некоторых упрощений Ван ден Хул и Ликлема /128/ для непокрытых ДС и I:I валентного электролита получили следующее выражение для средней концентрации анионов в растворе, повышающейся вследствие эксклюзии:

$$c_1^- = \frac{(0.52 \cdot 10^9)^2 V_e^2 c_0^2}{S^2}, \quad \text{моль/см}^3$$

где V_e - объем жидкой фазы, см³; c_0 - исходная концентрация электролита, моль/см³; S - поверхность твердой фазы, см². Эта формула используется, в частности, для определения удельной поверхности частиц в суспензиях /129/.

Еще в большей степени обсуждаемый эффект проявляется при перекрытии ДС. В этом случае распределение потенциала как функцию расстояния между плоскопараллельными поверхностями можно найти из

уравнения /65/:

$$\alpha h = 2 \kappa F(\varphi_1, \kappa) \quad (2.22)$$

Здесь h - расстояние между поверхностями, $F(\varphi_1, \kappa)$ - модуль эллиптического интеграла первого рода с амплитудой φ_1 и модулем κ :

$$\cos \varphi_1 = \frac{\operatorname{sh} \frac{\rho x \psi_d}{2\theta}}{\operatorname{sh} \frac{\rho x \psi_1}{2\theta}} \quad (2.23)$$

и

$$\kappa = \frac{1}{\operatorname{sh} \frac{\rho x \psi_d}{2\theta}} \quad (2.24)$$

ψ_d - потенциал в плоскости симметрии. Рассчитанные при вышеприведенных значениях параметров функции $c(x)/c_0$ при $\alpha h = 2$ и $\alpha h = 10$ нанесены на рис. 2.3 (кривые 2). Обсуждение и ^{что} составление результатов представленных на рис. 2.3, а также теоретических данных, относящихся к оценке влияния потенциала поверхности и концентрации C_0 электролита в системе, приводит к следующим выводам:

1. Выталкивание анионов из диффузной части ДС является важным фактором, который необходимо учитывать при рассмотрении результатов экспериментального изучения адсорбции фосфат-ионов в суспензиях.

2. Отрицательная адсорбция анионов в диффузной части ДС при одноименном знаке заряда поверхности увеличивается по мере увеличения потенциала слоя Штерна и, наоборот, её относительный вклад снижается при повышении концентрации электролита в дисперсионной среде.

3. В значительной степени эксклюзия зависит от перекрытия ДС. В случае сильного перекрытия содержание анионов в зазоре между поверхностями может быть более чем на порядок ниже концентрации анионов в объеме раствора.

На последнем из выводов, по-видимому, целесообразно остано-

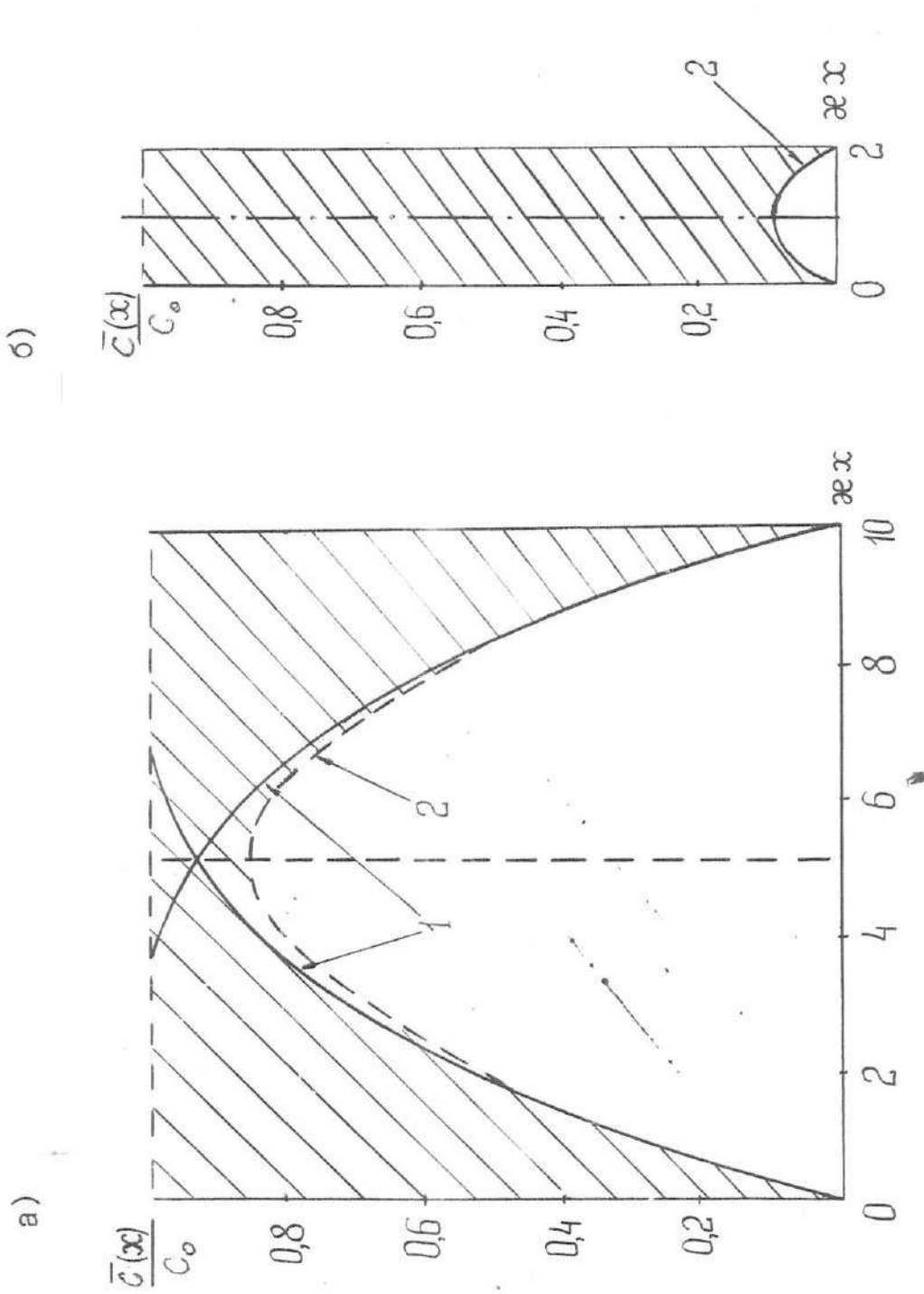


Рис. 2.3. Зависимость отношения $\bar{c}(x)/c_0$ для плоских двойных слоев от безразмерного расстояния в отсутствие их перекрытия (кривые 1) и при перекрытии (кривые 2). Заштрихованная область характеризует отрицательную адсорбцию фосфат-ионов в ДС.

виться подробнее, поскольку он имеет, по крайней мере, два важных следствия. Во-первых, при исследовании адсорбции в суспензиях глинистых минералов, когда существует возможность образования периодических коллоидных структур (ПКС) второго типа /66,67/, эксклюзия анионов должна зависеть от концентрации дисперсной фазы и, следовательно, от содержания дисперсной фазы в суспензии. должна зависеть и наблюдаемая в опыте адсорбция фосфат-ионов. К сожалению, на данное обстоятельство не обращалось ранее внимания при изучении как кинетики, так и статистики адсорбции фосфат-ионов почвами и глинистыми минералами. Многие авторы лишь констатировали наблюдаемые различия /68-70/. Точно также роль эксклюзии должна измениться при коагуляции дисперсных систем, вследствие изменения степени перекрытия ДС, отвечающей квазиравновесным расстояниям между поверхностями коллоидных частиц. Однако эти вопросы в научной литературе, насколько нам известно, вообще не рассмотрены. Исключение составляет лишь работа Шофилда и Самсона /81/, в которой впервые как экспериментальный факт отмечен переход от положительной адсорбции хлорид-иона в каолинитовой суспензии к отрицательной при дезагрегации частиц.

Во-вторых, эксклюзия анионов должна проявлять себя различным образом при вариации условий проведения опытов, т.е. в зависимости от того происходит ли адсорбция при установившихся квазиравновесных расстояниях между частицами или адсорбция сопровождается набуханием дисперсной системы, в частности, внутрикристаллическим набуханием слоистых силикатов. Иными словами, можно ожидать определенного влияния на кинетику адсорбции времени предварительного нахождения твердой фазы в дисперсионной среде.

Отметим, что эти проблемы являются очень важными в методическом отношении и вместе с тем они подчеркивают существование тесной связи между взаимодействием и коагуляцией дисперсных частиц в

суспензии и процессами адсорбции зарядов в ДС.

Перейдем теперь к рассмотрению специфического взаимодействия ионов с поверхностью адсорбента. Было показано [71,72], что вне зависимости от природы поверхности при произвольных степенях заполнения $\tilde{\tau}^{\pm}$ для адсорбции ионов из растворов симметричного электролита справедливо уравнение:

$$A_c^{\pm} = \tilde{\tau}^{\pm} \exp[f(\tilde{\tau}) \pm 3\lambda^{\pm} z^2 (\tilde{\tau}^{+} - \tilde{\tau}^{-})^{\pm} u_1] \quad (2.25)$$

Здесь $A_c^{\pm} = S_0^{\pm} h^{\pm} \exp(-\varphi_0^{\pm}/\theta)$; $\tilde{\tau}^{\pm} = \Gamma^{\pm} S^{\pm}$, $\lambda^{\pm} = e^2/\epsilon\theta z_0^{\pm}$, S_0^{\pm} - площадь, занимаемая ионами радиуса z_0^{\pm} в адсорбционном слое, h^{\pm} - эффективный радиус действия адсорбционных сил, φ_0^{\pm} - энергия специфической адсорбции ионов, $u_1 = eZ\psi_1/\theta$, u_1 - безразмерный потенциал слоя Штерна, $f(\tilde{\tau})$ - некоторая известная функция $\tilde{\tau}$, учитывающая дисперсионное взаимодействие адсорбированных ионов в слое Штерна; она отлична от нуля только при высоких степенях заполнения $\tilde{\tau}$, когда расстояние между адсорбированными ионами таково, что становится заметным их молекулярное взаимодействие, т.е. при $z_0^{+} + z_0^{-} \leq 0,5 - 1,0$ нм.

Из выражения (2.25) при $h^{+} = h^{-}$, $z_0^{+} = z_0^{-}$, полагая, что анионы сильнее адсорбируются, чем катионы, т.е. $|\varphi_0^{-}| > |\varphi_0^{+}|$, следует [27]:

$$u_1 + \frac{3}{2} \lambda z_0 \operatorname{sh} \frac{u_1}{2} - \frac{1}{2} \ln \frac{\tilde{\tau}^{-}}{\tilde{\tau}^{+}} - \frac{\varphi_0^{-} - \varphi_0^{+}}{2\theta} = 0 \quad (2.26)$$

Уравнение (2.26) задает зависимость безразмерного потенциала слоя Штерна от энергии специфической адсорбции анионов. В общем случае энергия адсорбции φ^{\pm} является функцией кулоновского взаимодействия, сил изображения, возникающих вследствие различной поляризуемости дисперсионной среды и атомов (молекул) адсорбента, а также молекулярного взаимодействия иона с адсорбентом [73]:

$$\varphi^{\pm} = [\varphi_0^{\pm} + \varphi_c^{\pm}]_{x=h^{\pm}} = [\varphi_c^{\pm} + \varphi_{im}^{\pm} + \varphi_{ad}^{\pm}]_{x=h} \quad (2.27)$$

Оценка этих составляющих по формулам

$$\varphi_c^{\pm} = \pm eZ \left(\psi_1 - \frac{4\pi\sigma}{\epsilon} x \right) \quad (2.28)$$

$$\varphi_{im}^{\pm} = \frac{eZ^2}{4\epsilon} \frac{\epsilon - \epsilon'}{\epsilon + \epsilon'} \frac{1}{x} \quad (2.29)$$

$$\varphi_{ad}^{\pm} = \sum_j \left(\frac{a^{\pm}}{x_j^{12}} - \frac{b^{\pm}}{x_j^6} \right) \quad (2.30)$$

где a^{\pm} и b^{\pm} - константы молекулярного взаимодействия в уравнении Ленард-Джонса, причем /74/

$$b^{\pm} = \frac{3}{2} \hbar \frac{\nu \cdot \nu^{\pm}}{\nu + \nu^{\pm}} \mathcal{L} |\mathcal{L}^{\pm}| \quad (2.31)$$

\hbar - постоянная Планка, \mathcal{L}^{\pm} и ν^{\pm} - поляризуемость и характеристическая частота электронных колебаний гидратированных ионов, \mathcal{L} и ν - соответствующие параметры для атомов адсорбента, σ - заряд границы раздела фаз (для слоистых минералов - заряд решетки с учетом недиссоциированных обменных катионов), ϵ' - диэлектрическая проницаемость адсорбента. В формуле (2.30) суммирование производится по всему объему подложки, однако вследствие сравнительно быстрого уменьшения молекулярных сил с расстоянием для получения удовлетворительной точности оценок вполне достаточно ограничиться учетом ближайших атомов в решетке адсорбента.

Анализ, проведенный в работе /27/, привел к следующим выводам:

I. Основной вклад в суммарную энергию адсорбции одно- и двухвалентных ионов вносят кулоновские и молекулярные силы. Поскольку поляризуемость катионов, как правило, значительно меньше поляризуемости анионов, а радиусы катионов и анионов в растворе, зависящие от энергии гидратации, слабо отличаются друг от друга, послед-

ние обычно сильнее адсорбируются.*)

2. Потенциал сил изображения φ_{im}^{\pm} при $\varepsilon = 1, 2$ не оказывает заметного влияния на адсорбцию. Он становится существенным только для многозарядных анионов и катионов.

3. В первом приближении энергия специфической адсорбции φ_0^{\pm} не зависит от заряда ионов.

Ниже приведена таблица 2.3, характеризующая порядок величин φ_0^{\pm} ; к сожалению, в ней отсутствуют данные относительно фосфат-ионов, хотя можно предполагать, что значение φ_0^{-} для них будет не ниже, чем для анионов CO_3^{2-} , Cl^{-} , F^{-} .

Как следует из результатов, приведенных в табл. 2.3, энергия специфической адсорбции анионов может в несколько раз превышать энергию кулоновского взаимодействия при обычных для слоистых силикатов значений φ_1 - потенциала, который, как правило, не достигает -150 мВ /75/.

Эти оценки, приведенные, правда, только для золота**), являются подтверждением гипотезы о возможности адсорбции на базальных поверхностях слоистых минералов.

*) Именно это обстоятельство в работе /27/ отмечается в качестве причины преимущественно отрицательного заряда коллоидных частиц в растворах электролитов.

жж) Подобные расчеты для слоистых силикатов сопряжены в настоящее время с непреодолимыми трудностями в связи с отсутствием данных о поляризуемости атомов кислорода кремнекислородных тетраэдров. Более строгие теории адсорбции ионов из раствора на бесструктурной поверхности /76, 77/ по сравнению с рассмотренной выше /27/, несмотря на ряд упрощающих допущений, дают чрезвычайно громоздкие выражения для изотермы адсорбции, что делает весьма проблематичным их использование при практических расчетах.

Поляризуемость α^{\pm} , радиус r_0^{\pm} и энергия специфической адсорбции некоторых анионов и катионов на золоте из водных растворов /27/

Ионы	r_0^{\pm} 10^8 , см	α^{\pm} 10^{24} , см ³	$\frac{\varphi_0^{\pm}}{\theta}$
Li^+	1,31	- 0,13	- 2,1
Na^+	1,80	0,08	0,5
H^+	2,05	0,90	3,0
Mg^{2+}	1,42	- 0,71	- 7,9
Ca^{2+}	1,72	0,28	1,9
NO_3^-	2,24	4,37	8,2
Cl^-	1,98	3,59	10,8
F^-	1,43	1,03	10,8
SO_4^{2-}	2,50	5,83	6,9
CO_3^{2-}	2,00	4,81	13,2
OH^-	1,36	2,04	22,5

Что касается адсорбции фосфат-ионов слоистыми силикатами, то литература по этому вопросу весьма немногочисленна, несмотря на практическую важность и научное значение этой проблемы. Помимо работ /41-49/, уже рассмотренных ранее (см. раздел 2.1.2), отметим ряд закономерностей адсорбции фосфат-ионов глинами, установленных рядом авторов /79-97/. В значительной части эти исследования посвящены каолиниту и только /79, 80, 82, 96, 97/ относятся к монтмориллониту.

Во многих ранних работах по адсорбции фосфат-ионов глинистыми материалами использовались высокие концентрации солей (вплоть до 3 моль/л), что вызывало разрушение решетки минерала, образова-

ние новых фаз и тем самым искажало результаты измерения /79,80/. Шофилд и Сэмсон /81/, определив заряд поверхности ребра каолинита и, соответственно, максимальную площадь, занимаемую положительным зарядом и равную $0,33 \text{ нм}^2$, показали, что адсорбция хлорид-ионов может быть объяснена именно взаимодействием с этими центрами. Однако, в ряде других работ для каолинита было найдено значительное поглощение, превышающее 1 мг-моль/г , что требовало допустить адсорбцию не только на гранях и сколах кристаллов /52,82,83/, причем она зависела кроме того, от природы обменных катионов. Вообще важная роль обменных катионов в связывании фосфатов поверхностью доказана обширным экспериментальным материалом /84,86/.

Изучая адсорбцию фосфат-ионов на монтмориллоните, Колеман и др. /82/ показали, что вытеснение обменного Al^{3+} другими обменными катионами: Na^+ , K^+ и Ca^{2+} заметно снижает поглощение фосфатов. Повышение ионной силы раствора, наоборот, повышало его до $0,224 \text{ ммол/г}$, при $\text{pH} = 4$ и до $0,241$ при $\text{pH} = 6$ даже в отсутствие NaCl . Столь высокие значения адсорбции по сравнению с емкостью поглощения анионов на ребрах и сколах (см. табл. 2.2) позволили Томасу /87/ высказать гипотезу о существовании реакции между Al , находящимся в решетке глинистого минерала и фосфат-ионами.

Адсорбция фосфат-ионов на каолините была детально исследована Мулджи и др. /88-90/. Она происходила главным образом при низких и средних концентрациях. Изотермы адсорбции были разделены на три области, соответствующие, по крайней мере, трем энергетически различным центрам. Область 1 с наибольшей энергией адсорбции отвечала граням и сколам кристаллов; она отражала вклад $\text{Al}(\text{OH})_2$ -групп. Область 2 также была приурочена к активным центрам на сколах, но характеризовалась сравнительно низкой энергией адсорбции. И, наконец, по мнению авторов /88-90/, адсорбция в области 3 происходила благодаря проникновению H_2PO_4^- в менее кристаллическую

область поверхности глины. Изотермы адсорбции на каолините были обратимы, что позволяет сделать вывод о физико-химической природе взаимодействия фосфат-ионов с каолинитом, а расчеты растворимости соответствующих поверхностных соединений не привели к заключению об образовании таранакита или варисцита /89/. Этот важный вывод подтвержден Кафкафи и др./91/при исследовании десорбции, которая обнаруживает полную обратимость по отношению к адсорбции, хотя и происходит изменение энергии связи анионов с адсорбентом во времени. Вообще следует отметить, что десорбция, а также изотопный обмен, широко используемый в практике изучения адсорбции в почвах /92-95/, представляют весьма эффективные методы получения информации о природе адсорбционных центров.

Среди работ, посвященных адсорбции фосфат-ионов слоистыми минералами и выполненных в последнее время, следует упомянуть сравнительные исследования сорбции на каолините и монтмориллоните /96/ и сопоставление поглощения фосфат- и сульфат-ионов на вермикулите и каолините /97/. Бар-Юзеф и сотр./96/ нашли, что концентрация $H_2PO_4^-$ в жидкой фазе суспензии достигала равновесных значений через 24..48 часов после начала опыта. В суспензиях, содержащих и монтмориллонит, и каолинит, изотерма адсорбции отвечала модифицированному уравнению Лангмюра, учитывающему наличие двух типов адсорбционных центров. Напротив, в работе /97/ равновесное состояние системы не обнаружено в течение многих дней в случае вермикулита - минерала, близкого по своей структуре к монтмориллониту. Отмечено, что емкость поглощения вермикулита значительно превосходила таковую для каолинита. В отличие от PO_4^{3-} для SO_4^{2-} наблюдали отрицательную адсорбцию на вермикулите, хотя на каолините и та и другая величина были положительны. Это обстоятельство позволяет заключить, что несмотря на сходство в структуре и природе адсорбционных центров, адсорбция ионов на каолините и монтмориллоните может существенно

различаться.

Подводя итог разделу, укажем ряд важных, на наш взгляд, выводов из обзора литературы по данному вопросу.

1. Большинство исследователей при обсуждении проблем, связанных с адсорбцией анионов, вообще, и фосфат-ионов, в частности, на слоистых минералах, отмечают важную роль адсорбционных центров на сколах и гранях кристаллов, а в тех случаях, когда достигаемый предел явно превышает емкость поглощения на боковой поверхности, привлекаются представления о возможном разрушении структуры минерала, об образовании новых фаз, а также о координации анионов с внутрикристаллическим Al , т.е., по определению Спозито /25/, о внутрисферной координации. Вопрос о вероятности диффузии фосфат-ионов внутрь кристаллической решетки обстоятельно не рассмотрен и такая возможность экспериментально не доказана.

2. Несмотря на то, что явление эксклюзии анионов известно и предпринимаются попытки его теоретического описания, при обсуждении опытных данных об адсорбции и, главным образом, о её пределе, на гранях и сколах, не принимается во внимание отрицательная адсорбция в диффузной части ДС. В идеальном случае было бы целесообразно дифференцировать суммарную адсорбцию на внешнесферную, положительную, и отрицательную - в диффузной части ДС. Такие оценки в настоящее время стали возможными благодаря успехам, достигнутым в теории ДС, а именно, в разработке теории распределения потенциала при перекрытии ДС.

3. Во многих работах изучена кинетика поглощения фосфат-ионов почвами^{*)}. Было установлено, что, как правило, при исследовании ад-

^{*)} Эта проблема рассмотрена в обстоятельных обзорах Олсена и Хасавне /98/, а также Уайта /99/. В приложении к диссертации, где приведены результаты наших исследований кинетики поглощения фосфат-ионов почвами, мы обсуждаем ряд работ, выполненных в данной области

сорбции в суспензиях наблюдается четко выраженная двухстадийность процесса. Быстрые реакции, которые осуществляются в течение 1...5 суток, и медленные реакции, происходящие неопределенно долгое время, составляют две неотъемлемые части всех наблюдаемых в опыте кривых, характеризующих поглощение фосфатов почвами. Природа такой двухстадийности не ясна. Обычно предполагают, что причиной медленных реакций является либо медленная диффузия ионов в межслоевых зазорах слоистых минералов, либо заторможенность поверхностного комплексобразования, приводящего к возникновению определенных поверхностных соединений. Однако исследования, выполненные для индивидуальных глинистых минералов и направленные на решение этих вопросов, практически не проводились, а в научной литературе имеются лишь отдельные и порой противоречивые сведения по данному вопросу. Между тем, процессы массообмена между фосфат-ионами в растворе и слоистыми минералами - адсорбентами должны существенно зависеть от агрегатного состояния системы, т.е. от процессов коагуляции - дезагрегации. В свою очередь, средний размер агрегатов определяется как концентрацией дисперсной фазы, так и содержанием ионов в дисперсионной среде. Именно этим, вероятно, следует объяснить различия в виде кинетических кривых, наблюдаемых в опытах при изучении адсорбции фосфат-ионов в суспензиях при вариации концентрации последних /70/.

Поскольку агрегация дисперсных частиц в суспензии определяется действием поверхностных сил взаимодействия, следующий раздел литературного обзора посвящен рассмотрению этой проблемы.

2.3. Поверхностные силы. Агрегация дисперсных систем.

В последние годы был опубликован ряд подробных монографий /63, 100-103/, в которых обобщены результаты многолетних исследований поверхностных сил, устойчивости дисперсных систем и их коагуляции.

Поэтому мы считали возможным обсудить данную проблему схематично, не касаясь деталей, с которыми при необходимости можно ознакомиться в указанных работах.

В основе современной теории устойчивости и коагуляции дисперсных систем или, как стало общепринятым называть её, теории ДДФО (Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека) лежат представления о дальнедействующем характере молекулярных сил притяжения и сил электростатического отталкивания, обусловленных перекрытием диффузных ионных слоев, которые существуют вблизи поверхности коллоидных частиц. Поскольку кристаллы слоистых силикатов по форме приближаются к бесконечным плоскопараллельным слоям, в дальнейшем изложении мы будем касаться только вопросов взаимодействия плоских поверхностей, не затрагивая вопрос о влиянии формы частиц на их притяжение-отталкивание.

Микроскопическая теория молекулярных сил, развитая Гамакером /104/, исходит из предположения об аддитивности молекулярного взаимодействия конденсированных тел. Так, для двух одинаковых по природе тел, содержащих q молекул в единице объема, интегрирование элементарных взаимодействий, подчиняющихся закону Лондона, приводит к следующему уравнению для энергии взаимодействия пластин U_m , приходящейся на единицу площади

$$U_m = -\frac{A}{12\pi h^2} \quad (2.32)$$

Здесь $A = \pi^2 q^2 \beta$ - постоянная Гамакера, а β - постоянная молекулярного притяжения двух молекул в вакууме, которое принимается для малых расстояний z по сравнению с молекулярными размерами равными $-\beta/z^6$. Аналогичным образом, при ограниченной толщине пластин можно получить выражение /105/:

$$U_m = -\frac{A}{12\pi} \left[\frac{1}{h^2} + \frac{1}{(h+2b)^2} - \frac{2}{(h+b)^2} \right] \quad (2.33)$$

где b - толщина пластин. Очевидно, при $h \ll b$ уравнение (2.33) переходит в (2.32), а при $h \gg b$:

$$U_m = - \frac{A b}{12 \pi h^3} \quad (2.34)$$

В связи с эффектом электромагнитного запаздывания для больших расстояний:

$$U_m = - \frac{A_1}{30 \pi h^3} \quad (2.35)$$

где $A_1 = \pi^2 q^2 C_1$, C_1 - константа молекулярного притяжения для запаздывающих сил. Ввиду необоснованного предположения об аддитивности молекулярных взаимодействий формулы (2.32)-(2.35) дают лишь качественно правильный результат для случая взаимодействия частиц в вакууме, однако они не позволяют правильно и последовательно провести учет поглощающих свойств прослойки, например, при взаимодействии частиц в жидкой среде. Это возможно сделать только в рамках строгой макроскопической теории Лифшица и состр. /106/.

В этой работе /106/ была рассмотрена и решена задача взаимодействия макроскопических тел 1 и 2 через тонкую плоскую прослойку жидкой среды 3. Не останавливаясь подробно на полученных конечных результатах (они включают частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon_i(\omega)$, которые отражают влияние поглощательных свойств твердых тел и среды), укажем асимптотики для малых и больших расстояний:

$$U_m = - \frac{\hbar}{16 \pi^2 h^2} \int_0^\infty \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_3)(\epsilon_2 - \epsilon_3)}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3)} d\xi = - \frac{A_{132}}{12 \pi h^2} \quad (2.36)$$

при $h \ll \lambda_0/2\pi$ и

$$U_m = - \frac{\pi c \hbar}{\sqrt{\epsilon_{30}} h^3} \frac{(\epsilon_{10} - \epsilon_{30})(\epsilon_{20} - \epsilon_{30})}{(\epsilon_{10} + \epsilon_{30})(\epsilon_{20} + \epsilon_{30})} q^2 \left(\frac{\epsilon_{10}}{\epsilon_{30}}, \frac{\epsilon_{20}}{\epsilon_{30}} \right) = - \frac{3B}{h^3} \quad (2.37)$$

при $h \gg \lambda_0 / 2\pi$

Здесь c - скорость света, ϵ_{i0} - статические диэлектрические проницаемости, $\varphi(\epsilon_{10}/\epsilon_{30}, \epsilon_{20}/\epsilon_{30})$ - некоторая известная табулированная функция /106/, λ_0 - характеристическая длина волны в спектрах поглощения твердых тел, A_{132} - макроскопический аналог константы Гамакера, B - константа полностью запаздывающих молекулярных сил. Успехи современной спектроскопии позволили в последнее время осуществить расчеты постоянных A_{132} и B для различных случаев взаимодействия частиц в жидких средах (рассмотрение этих работ см. в /100/, С.80-III).

Силы ионно-электростатического отталкивания возникают, когда диффузные двойные слои двух коллоидных частиц приходят в соприкосновение, или, точнее, перекрываются. Распределение потенциала в перекрытых ДС мы обсуждали ранее (см. раздел 2.2) при оценке эффекта эксклюзии анионов. Было показано /65/, что для плоских поверхностей сила ионно-электростатического взаимодействия частиц полностью определяется при постоянстве концентрации электролита в системе потенциалом ψ_d в плоскости симметрии, которая для однородных микрообъектов всегда имеется:

$$P_i = -2C_0\theta \left(ch \frac{eZ\psi_d}{\theta} - 1 \right) \quad (2.38)$$

причем зависимость ψ_d от расстояния характеризует формула (2.22).

Следует отметить, что в уравнении (2.22) нет никаких ограничений на зависимость ψ_1 - потенциала от расстояния, т.е. задачу можно решать при произвольной функции $\psi_1(h)$. Возможны два крайних случая: при сближении частиц сохраняется постоянным потенциал поверхности $\psi_1 = const$ или при $h \rightarrow 0$ заряд поверхности σ не изменяется. Последнее физически означает неограниченный рост сил отталкивания на малых расстояниях. Условию $\psi_1 = const$ отвечают конечные значения силы отталкивания, т.к. $\lim_{h \rightarrow 0} \psi_d = \psi_1$ и

$$\lim_{h \rightarrow 0} |P_i^\psi| = \lim_{h \rightarrow 0} 2\theta c_0 \left(\operatorname{ch} \frac{eZ\psi d}{\theta} - 1 \right) = 4\theta c_0 \operatorname{sh}^2 \frac{eZ\psi_1}{2\theta}$$

Силы ионно-электростатического отталкивания в реальных дисперсных системах таковы, что $|P_i^\psi| \leq |P_i| < |P_i^\sigma|$, где P_i^ψ , P_i^σ - ионно-электростатическое отталкивание при $\psi_1 = \text{const}$ и при $\sigma = \text{const}$, соответственно.

Не останавливаясь подробно на приближенных формулах для расчета сил и энергии ионно-электростатического взаимодействия, полученных при различных ограничениях на потенциалы поверхности и безразмерное расстояние xh (изложение данного вопроса дано в /100/, стр. 146), приведем лишь точные выражения для U_i , впервые полученные В.М.Муллером /107/:

при $\psi_1 = \text{const}$

$$\frac{x}{16\theta n} U_i^\psi = \frac{\operatorname{ch} \frac{eZ\psi d}{\theta} - 1}{4 \operatorname{ch} \frac{eZ\psi d}{2\theta}} - \operatorname{ch} \left(\frac{eZ\psi d}{2\theta} \right) E(\varphi_1, \kappa) - \operatorname{ch} \frac{eZ\psi_1}{2\theta} + 1 + \operatorname{ctg} \frac{eZ\psi_1}{2\theta} \sqrt{\frac{\operatorname{ch} \frac{eZ\psi_1}{\theta} - \operatorname{ch} \frac{eZ\psi d}{\theta}}{2}} \quad (2.39)$$

и при $\sigma = \text{const}$

$$\frac{x}{16\theta n} U_i^\sigma = \frac{x}{16\theta n} U_i^\psi + \left(\frac{eZ\psi_1}{\theta} - \frac{eZ\psi_\infty}{\theta} \right) \operatorname{sh} \frac{eZ\psi_\infty}{2\theta} \quad (2.40)$$

Здесь помимо ранее приведенных обозначений, $E(\varphi_1, \kappa)$ - эллиптический интеграл второго рода с амплитудой φ_1 и модулем κ , ψ_∞ - потенциал диффузной части ДС при бесконечном расстоянии между поверхностями пластин. Эти уравнения совместно с формулами (2.22)-(2.24) задают зависимость энергии ионно-электростатического взаимодействия частиц от расстояния.

Как следует из структуры выражения (2.40) для всех расстояний h при любой концентрации ионов в дисперсионной среде $U_i^\sigma \geq U_i^\psi$. Это различие, однако, существенно проявляется лишь до значений xh

порядка 3-4 и становится малым по мере дальнейшего удаления поверхностей друг от друга.

Действие поверхностных сил в тонких прослойках и пленках может приводить вследствие различной энергии взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества с поверхностями к неравномерному распределению концентрации по толщине. Это перераспределение в поверхностных слоях определяется, с одной стороны, влиянием дисперсионных сил, а с другой, - благодаря изменению растворяющей способности граничных слоев растворителя /108/. Перекрывание диффузных адсорбционных слоев приводит к появлению дополнительных сил притяжения или отталкивания по сравнению с "чистыми" молекулярными далекодействующими силами. Эти дополнительные силы было предложено /III, II2/ называть адсорбционными. Поскольку в нашей работе не предполагалось использование бинарных дисперсионных сред, мы не будем останавливаться на этой проблеме, ограничась лишь упоминанием о существовании адсорбционной составляющей суммарной энергии взаимодействия частиц.

Более важным для нашего рассмотрения является вопрос о структурной составляющей расклинивающего давления. Впервые на возможность их проявления в гидрофильных дисперсных системах, а именно к этому классу относятся слоистые силикаты, указано в работах /II3-II5/. Вода отличается от многих других полярных жидкостей наличием направленных водородных связей. Это приводит к тому, что изменение во взаимном расположении молекул воды в граничном слое, индуцированное активными центрами поверхности (поверхностные атомы, молекулы, способные к образованию водородных связей с молекулами воды, адсорбированные ионы) затухает с удалением от нее медленно, распространяясь на расстояние 100 Å и более (см. /100/, стр.195, а также раздел 2.3.2).

Пока толщина жидкой прослойки между взаимодействующими повер-

хностями остается больше суммарной толщины граничных слоев (ГС) с особой структурой^{ж)}, влияние последних проявляется только через изменение электростатической и молекулярной составляющих суммарной энергии взаимодействия частиц. При перекрытии ГС наступает перестройка структуры жидкости и, как следствие, вариация свободной энергии Гиббса, что должно сопровождаться возникновением либо сил притяжения, либо сил отталкивания. Именно, рассуждая таким образом Марчелия и Радич получили следующее выражение для структурных сил в случае симметричных жидких прослоек /123/:

$$P_s = -K \exp\left(-\frac{h}{l}\right) \quad (2.41)$$

где K - коэффициент, зависящий от структурной упорядоченности в ГС, l - параметр, характеризующий радиус корреляции межмолекулярных взаимодействий. Формула (2.41) применима при $h > l$, т.е. для достаточно толстых слоев по сравнению с молекулярными размерами. Для слоев воды между частицами лецитина в работе /123/ получены оценки для значений K и l , которые составляют 10^{-11} дн/см² и $2 \cdot 10^{-8}$ см, со-

ж) Вопрос о существовании резкой границы между объемом жидкости и поверхностным слоем, что позволяет считать последний особой фазой /114/, является в настоящее время дискуссионным. В ряде работ /116-120/ такая резкая граница обнаружена с применением различных методов. Из результатов других исследований /121, 122/, посвященных, главным образом, измерению вязкости η жидкости в тонких слоях определенного вывода сделать нельзя.

Вязкость является интегральным показателем и при этом может быть справедлива одна из гипотез: либо граничные слои конечной толщины являются неподвижными, а жидкость за их пределами характеризуется объемным значением η , либо в поверхностных слоях наблюдаются постепенные изменения величин η .

ответственно. Интегрируя (2.41), можно получить выражение для энергии структурных сил:

$$U_s = K\ell \exp\left(-\frac{\kappa}{\ell}\right) \quad (2.42)$$

Подобная формула для расчета энергии U_s следует из результатов изучения взаимодействия пластинок слюды в растворах электролитов /124/:

$$U_s = K\ell \exp\left(-\frac{\kappa}{\ell}\right) + K_0\ell_0 \exp\left(-\frac{\kappa}{\ell_0}\right) \quad (2.43)$$

где параметры K и ℓ имеют тот же физический смысл, что и в уравнении (2.42), а K_0 и ℓ_0 - постоянные, отвечающие сильному перекрытию ГС. Что касается конкретных значений постоянных в уравнениях (2.42) и (2.43) для слоистых минералов, этот вопрос будет рассмотрен в разделе 2.4.

Отметим, что обобщение теории ДЛФО на случай, когда между частицами проявляются структурные силы, было проведено Б.В.Дерягиным и Н.В.Чураевым /125/.

Изложенная конспективно выше теория сил взаимодействия дисперсных частиц, составляющая основу теории ДЛФО, позволяет объяснить основные закономерности агрегации коллоидных систем. На качественном уровне это можно показать, рассматривая потенциальные кривые, характеризующие суммарную энергию взаимодействия дисперсных частиц как функцию расстояния между их поверхностями (рис. 2, 4 а, б, в).

В общем случае потенциальная кривая имеет два минимума: ближний, отвечающий сравнительно малым расстояниям, и дальний, глубина которого определяется, главным образом, концентрацией электролита в дисперсионной среде, валентностью ионов и потенциалом поверхности /66, 126, 127/. В соответствии с этим различают ближнюю и дальнюю агрегацию. Последняя осуществляется с сохранением между поверхностью дисперсных частиц относительно толстых жидких прослоек и при-

водит, как правило, к возникновению периодических коллоидных структур (ПКС). Образование ПКС в различных коллоидных системах подробно рассмотрено в монографии /67/.

Действие структурных сил повышает энергетический барьер взаимодействия, препятствующий ближней коагуляции и тем самым снижает её вероятность (рис.2.4а). Однако их влияние сравнительно невелико на расстояниях порядка $h/\rho > 10$ и поэтому они практически не сказываются на глубине вторичного минимума. Иными словами, можно сказать, что наличие структурных сил способствует дальней агрегации, поскольку оно затрудняет переход через потенциальный барьер.

Качественные изменения формы потенциальной кривой наступают при различном подходе к расчету ионно-электростатического отталкивания ДС. При $\psi_1 = const$, если концентрация электролита в дисперсионной среде не слишком велика, а потенциал ψ_1 не очень мал, коагуляция частиц может осуществляться как в первичном, так и во вторичном минимумах (рис.2.4б, кривая 1). В том случае, когда при сближении микрообъектов выполняется условие $\sigma = const$, вследствие бесконечного роста величин u_i^{σ} при $h \rightarrow 0$ первичный минимум может исчезать. Следовательно, при такой ситуации возможна только дальняя агрегация (рис.2.4б, кривая 2).

Наиболее распространенным способом влияния на устойчивость дисперсной системы является вариация концентрации электролита в дисперсионной среде. При этом наступает, с одной стороны, снижение барьера отталкивания благодаря уменьшению толщины ДС, а с другой, - увеличение глубины вторичного минимума. Таким образом, по мере повышения содержания ионов в системе симбатно изменяется вероятность как ближней, так и дальней агрегации. Важно отметить, что координата вторичного минимума и его глубина функционально связаны друг с другом, поскольку последняя практически полностью определяется действием молекулярных сил.

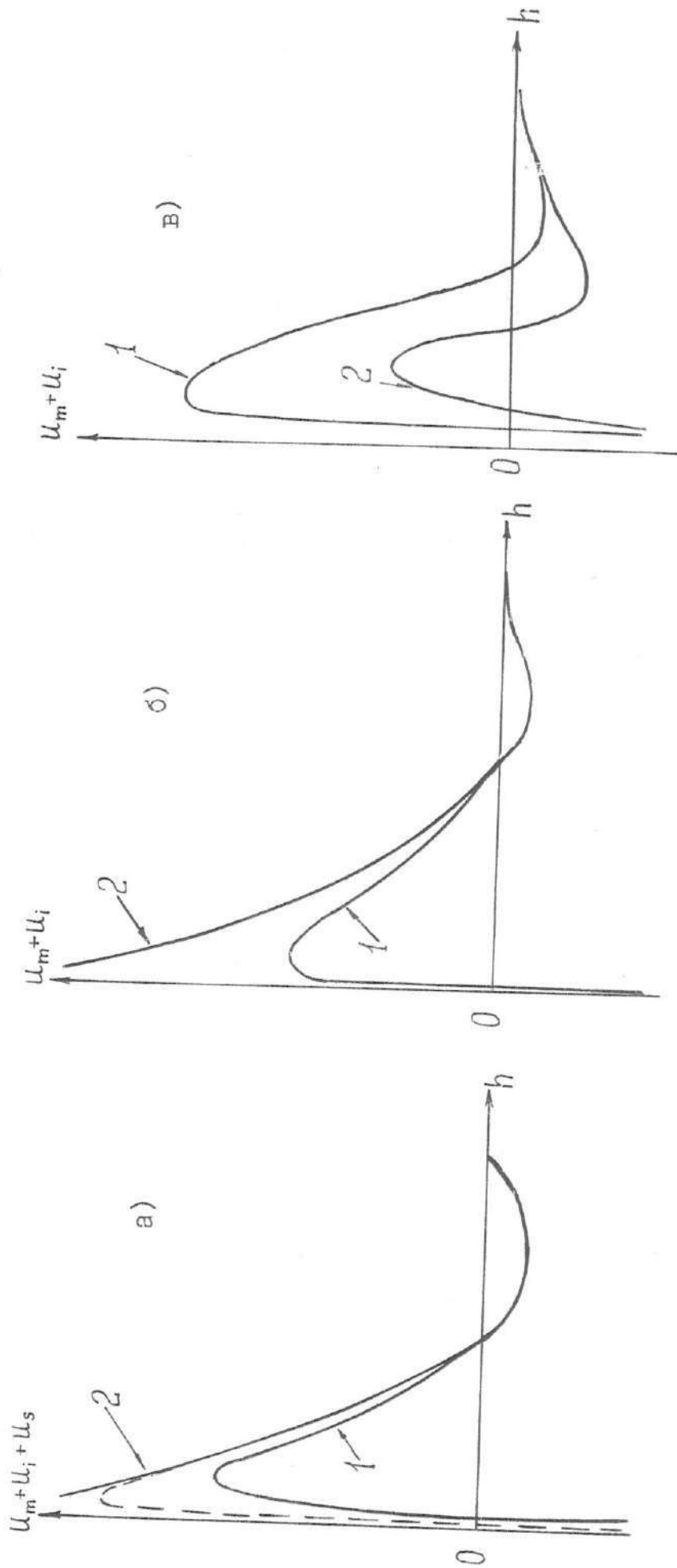


Рис. 2.4. Потенциальные кривые, характеризующие взаимодействие коллоидных частиц как функцию расстояния между их поверхностями: а) без учета (1) и с учетом структурной составляющей; б) при условии $\Psi_1 = \text{const}(1)$ и $\sigma = \text{const}(2)$; в) при низких (1) и высоких (2) концентрациях электролита в системе.

Ввиду конечности глубин вторичного минимума агрегация на далеких расстояниях в известной мере обратима. Обратимость дальней агрегации априори должна зависеть как от глубины энергетического минимума, так и от концентрации микрообъектов в дисперсной системе. Именно это обстоятельство является важным при изучении влияния содержания твердой фазы на скорость поглощения фосфат-ионов глинами. Поэтому следующий раздел посвящен рассмотрению вопроса обратимой агрегации в золях и суспензиях.

2.3.2. Обратимая коагуляция в золях и суспензиях.

Набухание монтмориллонита в водных растворах электролита.

Как было показано на примерах потенциальных кривых взаимодействия (рис. 2.4), процессы обратимой агрегации могут всегда иметь место благодаря более медленному изменению с расстоянием сил молекулярного притяжения по сравнению с силами ионно-электростатического отталкивания. Однако глубина минимума невелика и не превышает, как правило, для коллоидных частиц 10...15 кТ. Вместе с тем, она достаточна для возникновения временных агрегатов, постоянно распадающихся и вновь возникающих. Таким образом, можно говорить о среднестатистическом размере агрегатов.

В последние годы обратимая агрегация и родственные ей явления привлекали к себе пристальное внимание многих исследователей /66, 131-135/. Были выполнены работы как в экспериментальном /131-135/, так и в теоретическом направлениях /109, 110, 152/, позволившие установить основные закономерности дальней агрегации. Большая заслуга в развитии данного направления принадлежит И.Ф.Ефремову, который провел систематические исследования взаимодействия частиц на далеких расстояниях, развив представления о ПКС /67/. Важный вклад в развитие теории обратимой агрегации представляет цикл работ

В.М.Муллера и Г.А.Мартынова /109,110;152/. Влияние концентрации и валентности ионов на этот процесс установлено О.Г.Усъяровым и Я.И. Рабиновичем /126,127/. Экспериментально обратимая агрегация при вариации содержания твердой фазы в системе изучена Н.Н.Макагоновой /134,135/; Ю.М.Чернобережским /131-133/ и в ряде других работ /130/.

Простой, но весьма наглядный подход к определению среднего размера агрегатов \bar{m} в системе предложен Ю.М.Чернобережским и др. /167/. Принимая в соответствии с теорией быстрой коагуляции Смолуховского (цитируется по /105/, с.392), что скорость быстрой коагуляции во вторичном минимуме представляет реакцию второго порядка, а скорость распада возникающих агрегатов отвечает реакции первого порядка, было получено следующее уравнение:

$$\bar{m} = \frac{2 f'' n_0}{-1 + \sqrt{1 + 4 f'' n_0}} \quad (2.44)$$

где n_0 - счетная концентрация частиц, $f'' = f/f'$, f и f' - константы скорости прямой и обратной реакций, соответственно. К сожалению, авторы не указывают, каким образом можно найти значения f и f' и как они зависят от параметров взаимодействия частиц.

Более строгий и последовательный подход к расчету среднего размера агрегатов был предложен в работах /109,110/. Для сферических частиц радиуса a получено следующее выражение /109/:

$$\bar{m} = 4 \pi a^3 \int_{S_m}^{\infty} \left\{ \exp[-\psi(s)/\theta] - 1 \right\} (2+s)^2 ds \quad (2.45)$$

где $S = \frac{h}{a}$, S_m - значение S , отвечающее координате вторичного минимума. Приближенно из (2.45) имеем:

$$N_2 = 32 \pi a^3 S_m n_0 \exp\left(-\frac{\psi(S_m)}{\theta}\right) \quad (2.46)$$

а для пороговой концентрации C_n электролита, вызывающей коагуля-

цию:

$$C_n = \frac{10^{-38}}{A^2 a^2 Z^2} \log^2 \frac{1}{a^3 n_0} \quad (2.47)$$

Здесь N_2 - число ассоциированных частиц в агрегате, образовавшемся за счет вторичного минимума U_{min} . Важно отметить два обстоятельства. Во-первых, критическая концентрация C_n , как следует из формулы (2.47), для коагуляции на далеких расстояниях не зависит от потенциала поверхности ψ_1 (по крайней мере при $\psi_1 \geq 25$ мВ [126]) и, во-вторых, она зависит от концентрации дисперсной фазы.

Проведем некоторые оценки. Прежде всего следует поставить вопрос о том, насколько глубока должна быть вторичная яма для того, чтобы вызвать заметную агрегацию частиц при различных соотношениях твердой и жидких фаз в суспензиях? Такая агрегация достигается, например, при вариации концентрации электролита в дисперсионной среде. Вопрос может быть поставлен и иначе. Как изменится степень агрегации при изменении содержания твердой фазы в суспензии при прочих равных условиях? Ответы на эти вопросы иллюстрируют данные, приведенные в таблицах 2.4 и 2.5.

Как следует из сопоставления представленных результатов, одинаковое агрегатное состояние в системе существует при уменьшении содержания твердой фазы в суспензии только в том случае, если одновременно в дисперсионную среду вводят электролит. Поскольку в настоящее время не имеется достаточно надежных формул для расчета необходимого количества солей, способных вызывать определенное изменение глубины минимума, в экспериментальном плане решение подобной задачи кажется проблематичным. Вообще, необходимо отметить, что глубина вторичного минимума оказывает существенное влияние на степень агрегации. Это, в частности, видно из сопоставления степеней агрегации для одного и того же соотношения твердой и жидкой фаз в суспензии. Так, если последнее составляет 1:50, то при

$U_{min}/\vartheta = -3,0$, $N_2 = 1,0$, тогда как при $U_{min}/\vartheta = -5,0$ степень агрегации N_2 достигает 7,2, т.е. изменяется почти на порядок. Линейно возрастает степень агрегации по мере увеличения концентрации суспензии (линейность этой зависимости непосредственно вытекает из уравнения (2.46)).

Таблица 2.4

Глубина вторичного минимума U_{min}/ϑ , обеспечивающая при различных концентрациях дисперсной фазы средний размер агрегатов, соответствующий дуплету*)

Соотношение твердой и жидкой фаз	1:50	1:100	1:200	1:500
$-U_{min}/\vartheta$	3,0	3,7	4,4	5,3

*) При расчетах полагали $\alpha = 1 \cdot 10^{-5}$ см, $S_m = 0,1$, т.е. $n_{min} = 10^{-6}$ см, плотность твердой фазы, равной $1,00$ г/см³.

Таблица 2.5

Средний размер агрегатов при различном соотношении твердой и жидкой фаз в суспензии при постоянном потенциале взаимодействия*)

Соотношение твердой и жидкой фаз	1:50	1:100	1:200	1:500
N_2	7,2	3,6	1,8	0,72

*) При расчетах полагали $\alpha = 1 \cdot 10^{-5}$ см, $S_m = 0,1$, плотность твердой фазы, равной 1 г/см³, $U_{min}/\vartheta = -5,0$.

Обратимая агрегация в золях и суспензиях экспериментально обнаружена и доказана для многих систем /66,131-135/. К сожалению, предметом подобных исследований не являлись суспензии слоистых си-

ликатов, хотя многие данные указывают на то, что для этих минералов характерна именно дальняя агрегация /136, 137/. Этот вывод подтверждается пептизуемостью ^{Бу} Na -и Li -монтмориллонита в сравнительно низкоконтрированных растворах электролитов, а также проявлением тиксотропных свойств у многих глинистых дисперсий /138/. Еще одним подтверждением заключения об обратимости агрегации частиц монтмориллонита являются результаты изучения его внутрикристаллического набухания, что требует более детального рассмотрения.

Как показали результаты исследований К. Норриша, проведенных с применением метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, межплоскостные расстояния набухшего монтмориллонита определяются природой обменного катиона и содержанием электролита в системе /139/. Так, для ионов Li^+ и H^+ , величины межплоскостных расстояний d_{001} в первом приближении изменяются линейно в зависимости от $1/\sqrt{C}$ (рис. 2.5, кривая 1). Аналогичную зависимость обнаруживает Na -монтмориллонит (рис. 2.5, кривая 2), при концентрации $NaCl$ в системе $C \leq 0,25-0,30$ моль/л. Однако в указанном диапазоне содержания $NaCl$ одновременно наблюдаются два равновесных расстояния d_{001} : 1,9 и 4,0 нм. В глинистом минерале, насыщенном H^+ , в растворах HCl межплоскостные расстояния обычно не превосходили 1,5 нм при любом содержании ионов в дисперсионной среде. Однако было обнаружено, что способность образцов H -монтмориллонита к набуханию зависит от метода их приготовления. В тех случаях, когда H -монтмориллонит, выдержанный в концентрированном растворе HCl , помещался в разбавленный раствор, он не набухал. Вместе с тем, если образец, предварительно выдержанный в низкоконтрированном растворе $NaCl$, помещали в разбавленный раствор HCl , то после обмена ионов Na^+ на H^+ высокие значения d_{001} порядка 10 нм сохранялись*.

* См. стр. 54

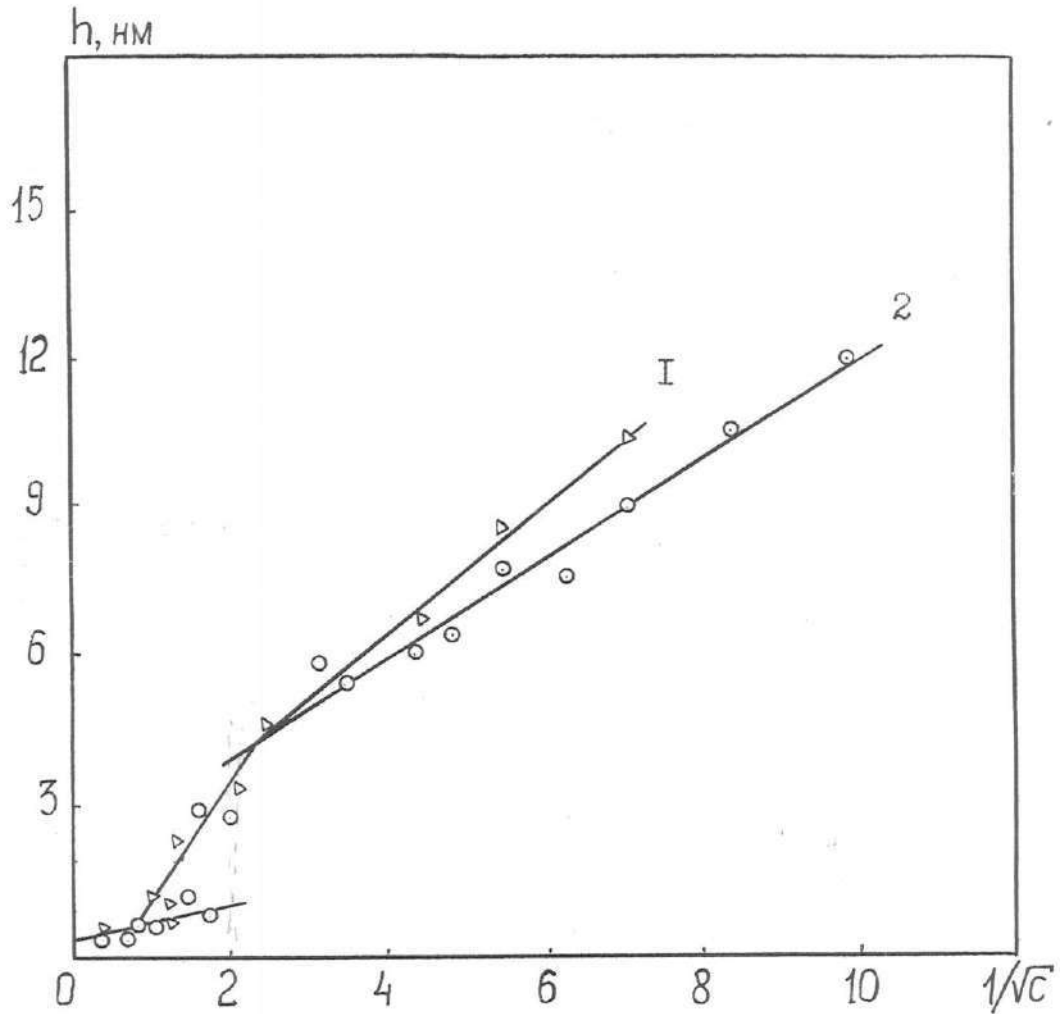


Рис. 2.5. Зависимость межплоскостных расстояний для Li -монтмориллонита (кривая 1) и Na -монтмориллонита (кривая 2) от величины, обратной корню квадратному из концентрации $LiCl$ и $NaCl$, соответственно. /139/.

В работе /140/, исходя из теории взаимодействия дисперсных частиц в растворах электролитов, дано объяснение наблюдаемым закономерностям. Было показано, что H и Li -монтмориллонит в растворах $LiCl$ и HCl , соответственно, характеризуются наличием только одного межплоскостного расстояния, отвечающего минимуму на далеких расстояниях между частицами. Глубина этого минимума монотонно изменяется при вариации содержания электролита в дисперсионной среде. В случае Na -монтмориллонита при высоких и при низких концентрациях $NaCl$ в системе также существует только один минимум на потенциальной кривой взаимодействия элементарных слоев. Однако в некоторой области содержания ионов в дисперсионной среде кривая характеризуется наличием двух равновесных расстояний d_{001} . Экспериментально это обнаруживается в виде скачка на зависимостях $d_{001} = f(1/\sqrt{c})$.

В отличие от Li - и Na -монтмориллонита для частиц H -, Cs - и Ca -монтмориллонитов всегда существуют два энергетических минимума, разделенных барьером отталкивания, но только в случае H -монтмориллонита он достаточно высок для того, чтобы обеспечить сохранение больших межплоскостных расстояний d_{001} . Тот же самый барьер, очевидно, противодействует набуханию H -монтмориллонита в разбавленных растворах HCl .

Таким образом, монтмориллонит в суспензиях образует ПКС. В зависимости от концентрации электролита и содержания дисперсной фазы это могут быть ПКС либо первого, либо второго типов /67/. Первый тип ПКС характеризуется упорядочением микрообъектов в агре-

* (К стр. 52) В предельно разбавленных растворах $LiCl$, HCl , $NaCl$ монтмориллонит набухает, как отмечал К. Норриш /139/, неограниченно вплоть до полной пептизации элементарных слоев. Однако возможности метода не позволяли достаточно надежно регистрировать значения d_{001} , превышающие 15 нм.

гатах, хотя образование структурной сетки во всем объеме системы должно наблюдаться только в высококонцентрированных суспензиях. ПКС второго типа возникают в стесненных условиях, когда на всех расстояниях между частицами действуют силы отталкивания. Условие существования ПКС второго типа в суспензиях можно записать в виде: $h_{min} > h_c$, где h_c - расстояние между частицами, определяемое их концентрацией в суспензии.

Различный характер взаимодействия элементарных слоев, обусловленный, главным образом, различием в ионно-электростатическом взаимодействии в случае Na - и Ca -монтмориллонитов, определяет специфику поведения этих моноионных форм глинистого минерала в суспензиях /137, 141/. Процессы обратимой коагуляции в дисперсиях Na -монтмориллонита приводят к возникновению сравнительно малых агрегатов, а для увеличения их размера требуется повышение содержания электролита в дисперсионной среде с целью подавления сил ионно-электростатического взаимодействия. Квазиравновесные расстояния, отвечающие энергетическому минимуму для частиц Ca -монтмориллонита малы и, следовательно, энергия связи частиц в агрегатах велика, что обнаруживается по интенсивной коагуляции уже при низкой концентрации электролита.

Различие в степени агрегации частиц монтмориллонита при изменении природы обменных катионов, очевидно, могут сказываться на скорости адсорбции ионов только в том случае, если массообменные процессы на наружной поверхности агрегатов и в межслоевых пространствах протекают иначе. В свою очередь, на массообмен внутри агрегатов, состоящих из плоскопараллельных элементарных слоев, существенное влияние должны оказывать свойства жидкости вблизи твердой поверхности, которые, как упоминалось ранее (см. 2.3.1), могут в сильной степени отличаться от свойств жидкости в объеме. Поэтому данная проблема рассматривается в следующем разделе литературного обзора.

2.4. Свойства жидкости в межслоевых пространствах водонасыщенных глин. Диффузия ионов в глинах.

Вопросам, связанным с изменением свойств жидкости в тонких пристенных слоях, посвящено большое количество работ и даже их упоминание заняло бы много места*. Мы ограничимся при рассмотрении лишь теми из них, в которых изучены прослойки воды в глинах.

Уже сравнительно давно было обнаружено /142-144/, что вода в межплоскостных пространствах слоистых силикатов имеет плотность, несколько пониженную по сравнению с объемным значение плотности. Авторы /100/ объясняют этот эффект разупорядочением структуры воды под действием обменных катионов, т.е. влиянием ион-дипольного взаимодействия. Разупорядочение прослеживается вплоть до 50...70 Å от поверхности твердой фазы. Вместе с тем, в более поздних работах /24, 145, 146/ для монтмориллонита и вермикулита в *Na*-формах обнаружено также повышение плотности воды, причем показано, что в зависимости от степени гидратации плотность может быть как выше, так и ниже объемного значения.

Структурная анизотропия жидкости в тонких слоях была доказана измерением изменения двойного лучепреломления монтмориллонита при его набухании в растворах электролитов Дерягиным и Грин-Келли /147, 148/. Особая структура воды в межслоевых пространствах сказывается также и на величинах статической диэлектрической проницаемости /149-151/, которая там приблизительно в 2-3 раза ниже объемных значений. По данным работы /149/, для монтмориллонита при $d_{001} = 0,8...1,5$ нм она составляет 35...40, а для $d_{001} = 0,5...0,6$ нм она уменьшается до 3...4. Структурные особенности воды в пристенных слоях существенным образом изменяют её свойство растворять молекулярные и ионные вещества, что проявляется в снижении её раст-

* См., например, /102/.

ворящей способности /108/. Как правило, в слоистых силикатах пленка воды толщиной 3-4 молекулярных размеров не содержит сахарозу, глюкозу, спирты. Это использовали во многих работах для характеристики лиофильности дисперсных систем.

Методами фильтрации, самодиффузии и диффузии тритиевой метки (ТНО) Лоу /153, 154/ нашел, что вязкость в пристенных слоях глинистых частиц в первом приближении увеличивается по экспоненциальному закону по мере утоньшения межслоевых зазоров. Полученные результаты находятся в согласии с данными изучения течения воды в цилиндрических капиллярах /155/, а также со спектрами ЯМР для воды в глинах, на которых проявляется определенное снижение подвижности молекул H_2O /141, 156/. Несмотря на такое понижение подвижности, при $t = -1^\circ C$ на поверхности слоистых силикатов сохраняются прослойки жидкой воды толщиной 2 нм /157/, которые отождествляются с ГС.

Изменение вязкости естественным образом должно сказываться на скорости диффузии молекул и ионов в межслоевых пространствах глинистых минералов. Поскольку этот процесс может в сильной степени сказываться на кинетике адсорбции фосфат-ионов, целесообразно остановиться на данной проблеме несколько подробнее. Одной из первых работ, в которой для определения скорости диффузии использовали метод радиоактивных индикаторов, по-видимому, является исследование, выполненное Товбиной /158/. Наряду с молекулярно растворенными веществами при изучении диффузии в тонкопористых силикагелях применяли также ион $^{36}Cl^-$, полагая отсутствие его сорбции поверхностью и вычисляя коэффициент диффузии D из уравнения Фика.

В связи с важностью вопроса о скорости проникновения ионов в межслоевые пространства глинистых минералов для почвоведения, в почвенных исследованиях предпринимались неоднократные попытки измерения значений D . Было показано /159¹⁶⁰/, что подвижность иона натрия в монтмориллоните составляет одну треть часть от его подвиж-

ности в свободном растворе. В вермикулите коэффициент межслоевой диффузии уже на 8 порядков ниже $|I61|$, а в ненабухающем минерале - иллите $|I62|$ - на 17 порядков. Последняя величина, очевидно, соответствует коэффициенту диффузии атомов в твердом теле.

Необходимо отметить два вида трудностей, возникающих при проведении исследований, направленных на измерение коэффициентов диффузии. Во-первых, ионы заряжены и их движение зависит не только от градиента химического потенциала, который они имели бы как незаряженные частицы, но и от градиента электрического потенциала, возникающего вследствие различной подвижности анионов и катионов. Иными словами, при наличии градиентов концентрации растворенных солей перемещение ионов происходит под действием электрохимического потенциала. Это обстоятельство часто не принимается во внимание, что вызывает дискуссионность получаемых результатов. Конечно, при использовании радиоактивных индикаторов эту неопределенность можно избежать, т.к. применяемые обычно концентрации меченных ионов чрезвычайно малы. Во-вторых, при выполнении экспериментов, направленных на изучение скорости диффузии, без достаточных оснований предполагается отсутствие заметного взаимодействия диффундирующих молекул (ионов) с твердой фазой. В лучшем случае такое предположение подтверждается проведением адсорбционных измерений. Однако, как было показано ранее (см. раздел 2.2), для растворенных веществ в поверхностном слое может наблюдаться отрицательная адсорбция и сам по себе эффект нулевой адсорбции еще не позволяет сделать заключение относительно отсутствия взаимодействия между молекулами (ионами) растворенного вещества и адсорбентом. Для анионов при отрицательном знаке заряда поверхности это утверждение является очевидным. Поэтому для использования уравнения Фика при изучении диффузии ионов вообще и для слоистых силикатов, в частности, необходимо принимать во внимание функцию стока, учитывающую поглощающие

свойства частиц дисперсной фазы, т.е. диффузионные измерения необходимо провести, дополняя их определением кинетики адсорбции или кинетики изотопного обмена. К сожалению, в литературе практически отсутствуют указания на такой подход к проблеме; исключение составляют лишь работы /163,164/, в которых изучена диффузия радиоиода в почве, которая сопровождается разнообразными процессами его физико-химических превращений (взаимодействием с органическим веществом почвы, окислением - восстановлением с образованием газообразных продуктов и их улетучиванием и т.д.).

В заключение данного раздела отметим, что особая структура жидкости в пристенных слоях определяет не только изменение в них коэффициентов переноса, диффузии, вязкости, но и, как указывалось выше (см.2.3), обуславливает появление структурной составляющей расклинивающего давления. Для глин и глинистых минералов эта проблема была изучена Лоу и сотр./164/. На основании результатов исследования компрессии образцов монтмориллонита, в котором частицы были определенным образом ориентированы, ими получены зависимости $P_s(h)$, а также найдены численные значения параметров H и ℓ в уравнении (2.42), равные $2 \cdot 10^7$ дин/см² и 2,2 нм, соответственно. Важно, что вычисленные из данных эксперимента величины H и ℓ не зависели от природы катионов в обменном комплексе. Аналогично, для мусковита параметр ℓ составляет 0,95-2,20 нм /165/. Для этой же системы Пешли /166/ приводит формулу для структурной составляющей расклинивающего давления в виде (2.43), в которой $\ell = 0,95 + 1,1$ нм и $\ell_0 = 0,17 + 0,30$ нм. Вместе с тем, необходимо отметить одно обстоятельство, связанное с использованием в работе /164/ методикой и не позволяющее в полной мере согласиться с приведенными оценками. Оно заключается в том, что вычисление расстояний между поверхностями частиц монтмориллонита производилось, исходя их значений влажности. Последнее всегда, ввиду невозможности достижения идеальной

упаковки даже при строгой ориентации, приведет к завышенным величинам расстояния h , отвечающих внешней нагрузке. Однако сам факт существования в монтмориллонитовой глине структурных сил можно считать установленным.

2.5. Постановка задач исследования

На основании рассмотрения и обсуждения приведенных в литературном обзоре сведений в диссертационной работе предполагается изучить и решить следующие задачи:

1. Исследовать кинетику адсорбции фосфат-ионов в суспензиях монтмориллонита при различных соотношениях твердой и жидкой фаз в суспензиях, а также при вариации концентрации электролита в дисперсионной среде; на основании этих результатов установить возможность адсорбции на базисных поверхностях, влияние агрегации на скорость процесса, а также разработать методику для оценки равновесных значений адсорбции и концентрации фосфат-ионов в растворе.

2. Исследовать влияние природы обменных катионов в поглощающем комплексе монтмориллонита на кинетику адсорбции. Оценить вклад эксклюзии анионов в измеряемую величину адсорбции при различных концентрациях дисперсной фазы в суспензиях и электролита, включая условия существования ПКС первого и второго типов.

3. Разработать методику и определить коэффициенты диффузии фосфат-ионов в межплоскостных пространствах глинистого минерала при вариации концентрации электролита в дисперсионной среде.

Исходя из полученных результатов оценить, во-первых, влияние диффузионных процессов в кристаллах слоистых силикатов на кинетику адсорбции; и, во-вторых, изменение вязкости воды в пристенных слоях.

3. МЕТОДИКА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Объекты исследования. Выделение монтмориллонита из огланлинского бентонита. Получение моноионных форм монтмориллонита.

Природный огланлинский бентонит содержит главным образом монтмориллонит и в качестве примесей - оксид кремния, оксид железа, карбонат кальция. Межслоевые катионы представлены, в основном, кальцием.

Для получения монтмориллонита природный бентонит предварительно измельчали в фарфоровой ступке, а затем приготавливали суспензию в дистиллированной воде с концентрацией дисперсной фазы 20 г/дм^3 . Суспензию подвергали ультразвуковой обработке в течение 20 минут при частоте ультразвуковых колебаний 33 кГц и помещали в батарейные стаканы. Периодически через 7,5 часа сифоном, погружая его на глубину 10 см, отделяли верхний слой суспензии, который, согласно результатам расчета по формуле Стокса, содержал частицы эквивалентного диаметра, меньшего 0,001 мм. Затем вновь добавляли дистиллированную воду до первоначального объема, взмучивали суспензию и операцию отбора мелкодисперсных частиц повторяли, вплоть до полного осветления верхней части суспензии. Дисперсную систему, содержащую частицы (или агрегаты) малых размеров, коагулировали растворами NaCl , KCl или CaCl_2 с концентрацией 1 моль/дм³, в зависимости от того, какую моноионную форму требовалось получить. Образовавшийся осадок переносили на фильтр и многократно промывали его тем же раствором. В результате этой обработки осуществлялся ионный обмен в поглощающем комплексе глин. Как правило, такую операцию проводили в течение 20-30 суток, добиваясь наиболее полного замещения. Затем из моноионной формы монтмориллонита удаляли избыток солей, промывая осадок дистиллированной водой вплоть до отсутствия качественной реакции с AgNO_3 на хлор-ион в промывных водах. В случае Na -

монтмориллонита в процессе отмывки наблюдали заметную пептизацию осадка, что предопределяло необходимость принудительного фильтрования под водоструйным насосом. Приготовление моноионных форм монтмориллонита завершалось высушиванием осадка при температуре 50°C , его растиранием и просеиванием на сите с размером меш 1 мм.

Однородность и чистоту образцов характеризовали, проводя их рентгеноструктурный анализ на установке "ДРОН-4". Как показали результаты исследований, они содержали 98% монтмориллонита и около 2% оксида кремния (рис. 3.1).*)

3.2. Методика изучения кинетики адсорбции фосфат-ионов в суспензиях монтмориллонита.

Кинетику сорбции фосфат-ионов изучали в суспензиях при весовом соотношении твердой и жидкой фаз 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100 и 1:200 методом радиоактивных индикаторов с использованием ^{32}P или ^{33}P . Для этого определенную навеску глинистого минерала помещали в полиэтиленовые пробирки и приливали в них дисперсионную среду. Проводили две серии опытов. В первой из них в качестве дисперсионной среды использовали растворы NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 и CaH_2PO_4 с концентрацией от $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ до 1 моль/дм³ для каждой из моноионных форм монтмориллонита, соответственно. Во второй серии опытов для выяснения вопроса о влиянии предварительного замачивания сначала навески насыщали дистиллированной водой, затем в систему добавляли растворы вышеперечисленных солей с такой концентрацией, чтобы достичь определенных содержаний электролита и твердой фазы в суспензии, позволяющих сопоставить результаты экспериментов в первой и во второй серии опытов. Индикатор ^{32}P вносили в виде ортофосф-

*) Анализ и расшифровка рентгенограмм выполнены К.Н.Брусовым.

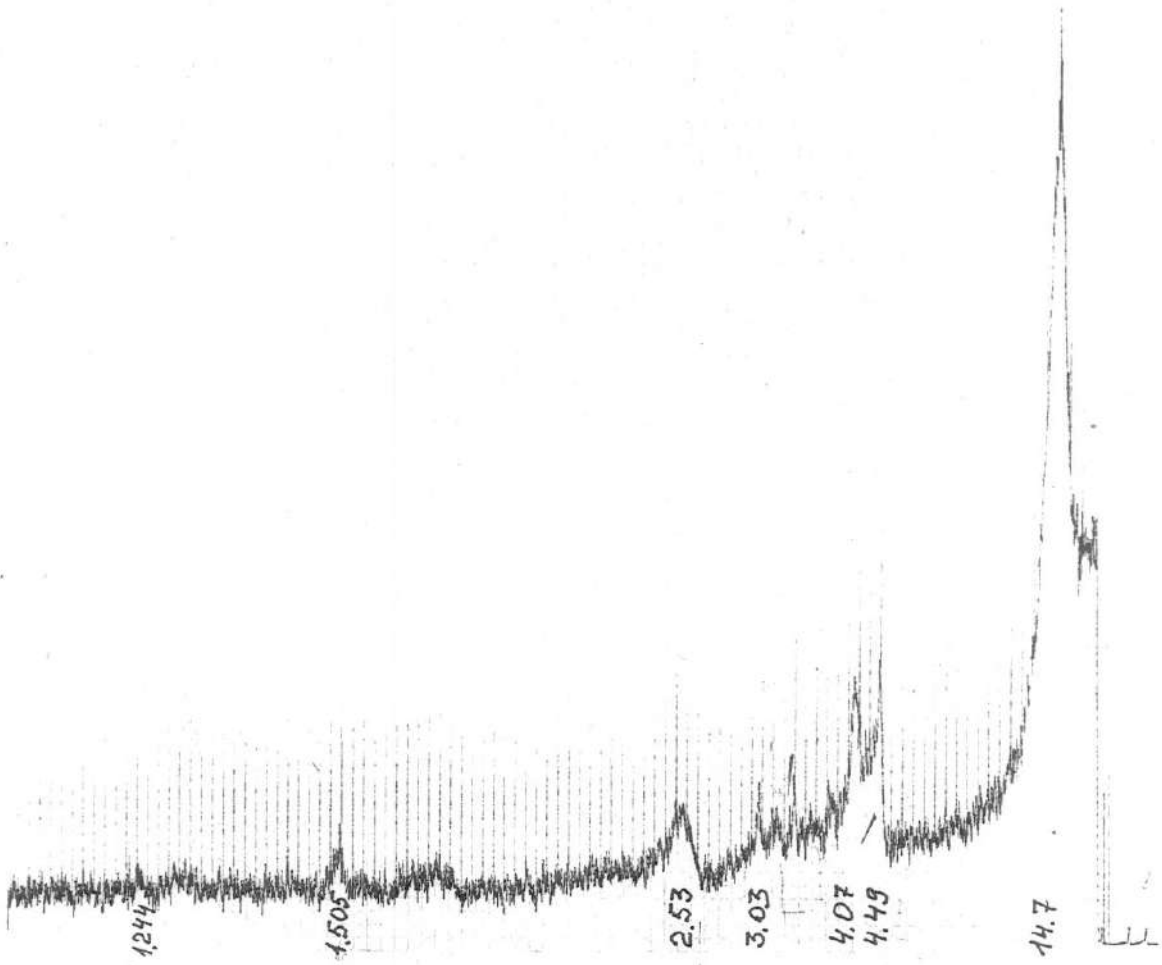


Рис. 3.1. Рефрактограмма образца
Са-монтмориллонита.

формной кислоты $\text{H}_3\text{P}^{32}\text{O}_4$. Её концентрация в дисперсионной среде составляла 10^{-12} - 10^{-11} моль/дм³ (в зависимости от времени распада использованного радиоактивного препарата), т.е. практически не оказывала заметного влияния на величину рН. Обычная начальная удельная активность раствора была не ниже 5 мк Ки/см³. После приготовления суспензий пробирки встряхивали на ротаторе в течение 1 часа; периодическое встряхивание производили в течение всего опыта. По истечении некоторого промежутка времени путем центрифугирования разделяли твердую и жидкую фазы. Время наблюдения достигало 100 суток и определялось периодом полураспада ^{32}P , который составляет 14,3 суток. Каждый образец использовали однократно. Повторность опытов - трехкратная, причем различие между результатами параллельных измерений не превышало $\pm 5\%$ от среднего. Регистрацию активности осуществляли с помощью радиометра ПП-8 со счетчиком СБТ-13.

Адсорбцию (Γ) фосфат-ионов, отнесенную к единице массы частиц монтмориллонита, вычисляли из формулы

$$\Gamma(t) = \frac{V_L}{m_c} C_0 \left[1 - \frac{A(t)}{A_0} \right] \quad (3.1)$$

где V_L - объем раствора с исходной концентрацией C_0 и удельной активностью A_0 , m_c - навеска монтмориллонита, $A(t)$ - удельная активность раствора в момент времени t от начала опыта. Как правило, адсорбцию относили не к единице массы навески, а к её объему. При этом полагали, что плотность монтмориллонита составляет 2,73 г/см³ /136/.

3.3. Методика изучения диффузии в межплоскостных пространствах набухшего монтмориллонита.

Исследование диффузии проводили в образцах Na -монтмориллонита. Выбор этой формы минерала определялся тем, что её внутрикри-

таллическое набухание, а именно межплоскостные расстояния хорошо известны /139/. Последнее позволяло сопоставить результаты измерения коэффициентов диффузии с величинами d_{001} .

Изучение диффузии фосфат-ионов в межплоскостных зазорах набухшего *Na*-монтмориллонита производили по оригинальной, разработанной нами методике. Особое место в этой методике занимало приготовление препаратов для анализа. Образцы представляли тонкие слои минерала, в которых частицы формировали ориентированную структуру. Процедура их получения заключалась в следующем. Сначала брали, предварительно обезжиренные спиртом, предметные стекла стандартного размера для микроскопа, гидрофобизовали поверхность кремнийорганической жидкостью ГЖ-74, растворенной в очищенном бензине, и высушивали при температуре 110°C в течение 3 часов. Затем, подготовленные таким образом пластины помещали на дно стеклянной ванны, которую наполняли разбавленной суспензией монтмориллонита в дистиллированной воде с концентрацией $0,01 \text{ г/см}^3$. Высота слоя суспензии составляла 20 см. Высокая степень разбавления дисперсной системы обеспечивала слабую агрегацию микрообъектов и регулярность их осаждения на пластины с образованием наиболее плотной упаковки. После завершения осаждения через 8 часов, дисперсионную среду аккуратно сливали, заменяя её $0,25 \text{ M}$ раствором *NaCl*. Эта операция была необходима, поскольку рис.2.5 (см.раздел 2.3.2) характеризует изменения расстояний d_{001} по мере перехода от концентрированных к разбавленным растворам электролитов. Исходный $0,25 \text{ M}$ раствор *NaCl* трижды заменяли в течение 10 дней для установления равновесного внутрикристаллического набухания. После этого часть из образцов переносили в периодически заменяемые растворы *NaCl* с концентрацией $0,08 \text{ M}$; $0,05 \text{ M}$ и $0,01 \text{ M}$, где они сохранялись 10 дней. После завершения насыщения образцы извлекали из дисперсионной среды и помеща-

ли в эксикаторы, на дно которых заливали соответствующие растворы электролитов для предотвращения испарения межслоевой воды. В таком же состоянии препараты выдерживали в ходе эксперимента. Идентичность подготовки образцов к анализу в нашей работе и в работе /139/ позволяла использовать зависимость $d_{001} = f(NVC)$, представленную на рис.2.5.

Изучение диффузии проводили, используя метод радиоактивных индикаторов. Применяли ^{33}P в виде $H_2^{33}PO_4$. Для этого примерно на середине ориентированного слоя минерала скальпелем проводили тонкую линию (рис.3.2а), на которую с помощью микрошприца наносили радиоактивный индикатор в растворе $NaCl$. С учетом длительности опытов (до 165 дней) суммарная активность обычно вносимого объема жидкости порядка $10^{-4} - 10^{-3} \text{ см}^3$ составляла 500 - 5000 мк Ки.

По истечении определенного промежутка времени с момента начала опытов тонкий слой разделяли на равные части в виде полос шириной 5 мм (рис.3.2), используя лезвие безопасной бритвы, и собирали минерал с содержащимся в нем радионуклидом на счетные мишени. По результатам радиометрирования строили функции распределения фосфат-ионов по расстоянию при различных временах (рис.3.2б), исходя из которых в дальнейшем рассчитывали коэффициенты диффузии и вязкость в соответствии с уравнением Эйнштейна. Априори можно утверждать, что вид диффузионного фронта существенно должен зависеть от параметров, характеризующих адсорбцию фосфат-ионов Na -монтмориллонитом, поскольку их поглощение на поверхности определяет эффективный градиент концентрации $H_2PO_4^-$ в поровом растворе. В связи с тем, что этот вопрос требует специального рассмотрения, теория метода и способ обработки экспериментальных данных изложен в отдельном разделе главы 4 (раздел 4.5.1).

В заключение отметим, что ввиду малых количеств вносимой сов-

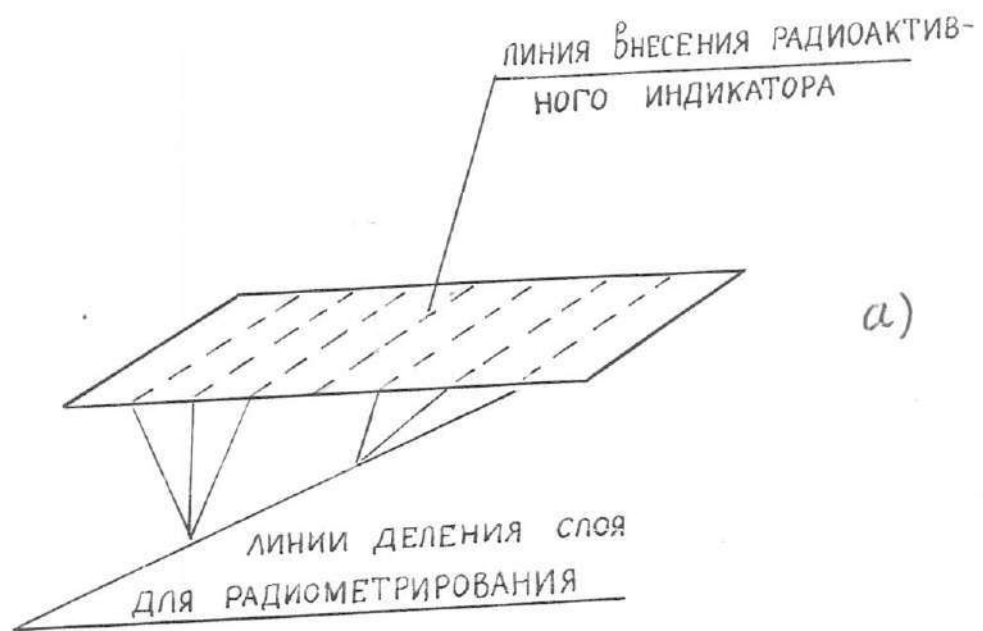


Рис. 3.2. Схема, характеризующая расположение линии вношения радиоактивного индикатора в ориентированные слои Na -монтмориллонита и их деление при анализе (а), а также пример распределения относительной активности по слоям (б)

местно с меткой фосфорной кислоты, не превышающих 10^{-14} молей, процесс диффузии в предлагаемой методике не осложнен массопереносом капиллярно-осмотической и электроосмотической природы /102/.

4. КИНЕТИКА СОРБЦИИ ФОСФАТ-ИОНОВ В СУСПЕНЗИЯХ МОНТМОРИЛЛОНИТА

4.1. Вывод основных уравнений для кинетики сорбции фосфат-ионов монтмориллоном с учетом энергетической неоднородности его поверхности.

Как отмечалось в литературном обзоре, при малых концентрациях фосфат-ионов в дисперсионной среде, изотерма адсорбции имеет линейный характер /70/, хотя в ряде работ обнаружено /89,168/, что она представлена в виде ломаной линии с двумя прямолинейными участками, характеризующимися углами наклона m_1 и m_2 (рис.4.1). Сорбции ионов на "слабых" и "сильных" центрах соответствуют в общем случае различные энергии, определяемые, главным образом, дисперсионным взаимодействием $H_2PO_4^-$ с атомами кристаллической решетки минерала /27/. Вместе с тем, можно предполагать, что структура двойного ионного слоя вблизи базальных поверхностей и сколов (граней) кристаллов также различна. Об этом, в частности, следует сделать вывод на основании результатов исследований ионообменных реакций на слоистых силикатах /169/. Было показано, что избирательность SiO -центров на боковых гранях кристаллов Na -монтмориллонита по отношению к протонам существенно повышена по сравнению с обменными центрами базальных граней. Противоионы-компенсаторы избыточного отрицательного заряда решетки на базальных гранях в отличие от $SiO-H^+(Me^+)$ групп боковых сколов более диссоциированы в водной среде подобно растворам сильных электролитов. Если в качестве противоионов в поглощающем комплексе присутствуют ионы водорода, то обменные центры первого типа титруются щелочью как сильные кислоты, а центры второго типа, расположенные на боковых гранях и ребрах кристаллов, - как слабые кислоты. Аналогичное заключение приводится в ряде других работ /170/. Различие в

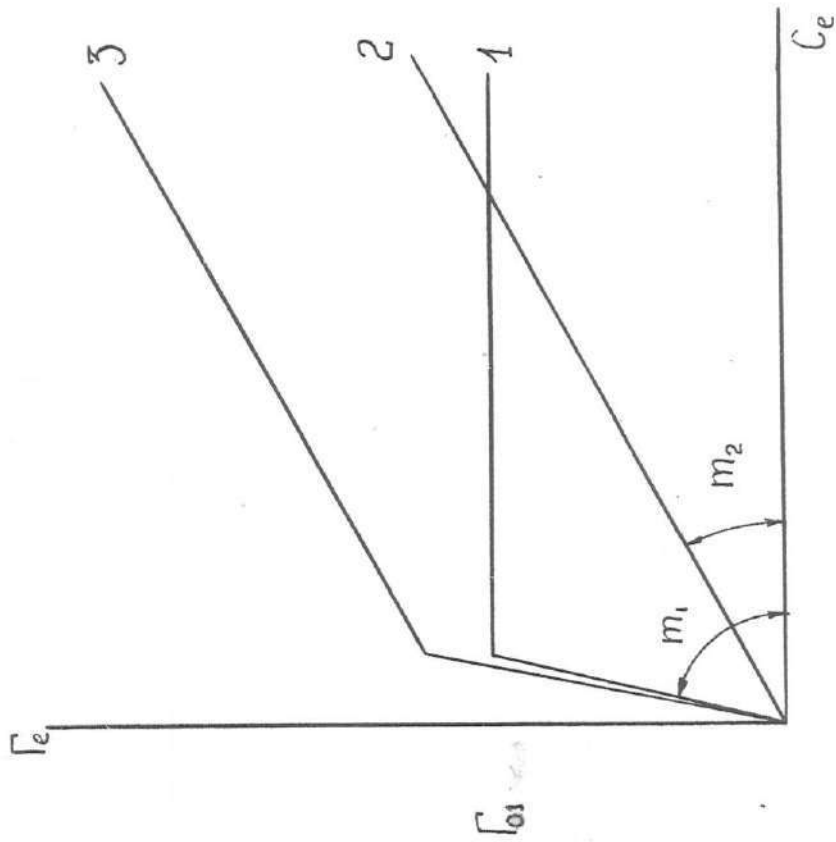


Рис. 4.1. Изотерма адсорбции для бифункционального сорбента: 1 - слабые центры, 2 - сильные центры и 3 - суммарная изотерма

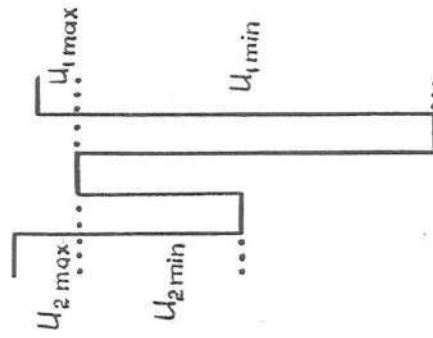


Рис. 4.2. Схема, характеризующая поглощение фосфат-ионов монтмориллонитом

константах диссоциации позволяет сделать вывод об электрической неоднородности поверхности, причем для граней и сколов должен быть характерен более низкий отрицательный заряд, и соответственно, более низкий энергетический барьер для перехода анионов $H_2PO_4^-$ из раствора в адсорбированное состояние. Схематически этот процесс характеризует рис. 4.2. Барьеры U_{1max} и U_{2max} электростатической природы, очевидно, определяют скорость перехода фосфат-ионов в адсорбированное состояние /171/. Однако для равновесия являются важными не только барьеры, но и минимумы U_{1min} и U_{2min} , поскольку именно они обуславливают вероятность десорбции.

Представление изотермы адсорбции в виде суммы двух изотерм (рис. 4.1, кривая 3), соответствующих слабым и сильным центрам, помимо предположения об их линейности в области низких концентраций ионов, возможно при выполнении еще одного условия. Будем полагать, что адсорбция на обоих типах центров происходит независимо друг от друга. Эти предположения могут быть обоснованы следующими данными. Независимость адсорбции на различных центрах при низкой концентрации фосфат-ионов в растворе, по-видимому, осуществляется с одной стороны, вследствие большой емкости поглощения монтмориаллонта, благодаря чему не происходит конкуренция за адсорбционные места, а с другой, - из-за сравнительно высоких значений U_{1min} и U_{2min} , характерных для адсорбции анионов /27, 28/ и обуславливающих заторможенность процессов обмена адсорбированных ионов $H_2PO_4^-$.

Таким образом, вполне обоснованно можно считать

$$\Gamma_e = \Gamma_{e1} + \Gamma_{e2} \quad (4.1)$$

где Γ_e - суммарная адсорбция, Γ_{e1} и Γ_{e2} - адсорбция на слабых и сильных центрах, соответственно. С учетом линейного характера зависимостей адсорбции от равновесной концентрации C_e имеем /172/:

$$\Gamma_e = \begin{cases} m_1 C_e + m_2 C_e & \text{при } C_e \leq C_e^0 \\ m_2 C_e + \Gamma_{e1} & \text{при } C_e > C_e^0 \end{cases} \quad (4.2)$$

или

$$C_e = \varphi(\Gamma_e) = \begin{cases} \alpha \Gamma_{e1} & 0 \leq \Gamma_{e1} < \Gamma_{01} \\ \delta \Gamma_{e2} & 0 \leq \Gamma_{e2} < \Gamma_{02} \end{cases} \quad (4.3)$$

где $\alpha = 1/m_1$, $\delta = 1/m_2$. Как правило, предельная адсорбция Γ_{02} в эксперименте не достигается.

Исходя из условия сохранения вещества:

$$M_f + M_r = C_0 (V - V_s) = \text{const} \quad (4.4)$$

Здесь M_f - количество фосфат-ионов в растворе для произвольного момента времени, M_r - количество адсорбированных фосфат-ионов, V - общий объем системы, включая раствор с исходным содержанием фосфат-ионов C_0 , V_s - объем твердой фазы. Очевидно

$$M_f = C(t) (V - V_s) \quad (4.5)$$

и

$$M_r = \Gamma(t) \cdot V_s \quad (4.6)$$

Необходимо отметить, что величина $\Gamma(t)$ относится не к поверхности твердой фазы, а к объему последней. В связи с тем, что монтмориллонит способен к пептизации (см. раздел 2.3.2) в слабых растворах электролитов, причем степень пептизации определяется содержанием ионов и частиц дисперсной фазы /109, 110/, скорость адсорбции $d\Gamma/dt$, в принципе, должна также зависеть от величин $\varepsilon = V_s/V$ и C_0 (точнее, $C(t)$).

Подставляя выражения (4.5) и (4.6) в уравнение баланса (4.4), получим:

$$C(t) = C_0 - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \Gamma(t) \quad (4.7)$$

где ε - степень разбавления системы относительно частиц дисперсной фазы, $\varepsilon = V_s/V$. Очевидно, в состоянии равновесия

$$C_e = C_0 - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \Gamma_e \quad (4.8)$$

и, соответственно

$$C_e = C_0 - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} (\Gamma_{e1} + \Gamma_{e2}) \quad (4.9)$$

Будем полагать, что массообмен между жидкой и твердой фазой характеризуется уравнением кинетики первого порядка /173/:

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = \beta_{s,i} [c(t) - c_e] \quad (4.10)$$

при начальном условии

$$\Gamma_i(0) = 0 \quad (4.11)$$

здесь $i = 1, 2$; $\Gamma_i(t)$ - сорбция, отвечающая различным центрам, $\beta_{s,i} = \beta_{s,i}(\varepsilon)$, $\beta_{s,i}$ - эффективный коэффициент скорости адсорбции.

С учетом (4.7), (4.8) и (4.10) имеем:

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = \beta_{s,i} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} [\Gamma_{ei} - \Gamma_i] \quad (4.12)$$

Интегрирование этого уравнения при условии (4.11) приводит к выражению:

$$\Gamma_i(t) = \Gamma_{ei} \left[1 - \exp\left(-\beta_{s,i} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} t\right) \right] \quad (4.13)$$

Принимая во внимание формулы (4.2), (4.7) и (4.9), получим

$$\Gamma_1(t) = \frac{c_0 - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \Gamma_{e2}}{\alpha + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}} \left[1 - \exp\left(-\beta_{s,1} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} t\right) \right] \quad (4.14)$$

$$\Gamma_2(t) = \frac{c_0 - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \Gamma_{e1}}{\gamma + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}} \left[1 - \exp\left(-\beta_{s,2} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} t\right) \right] \quad (4.15)$$

Или, обозначая

$$\Gamma_{e1} = \frac{c_0 - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \Gamma_{e2}}{\alpha + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}}, \quad \Gamma_{e2} = \frac{c_0 - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \Gamma_{e1}}{\gamma + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}}$$

$$\kappa_1 = \beta_{s,1} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}; \quad \kappa_2 = \beta_{s,2} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$$

окончательно имеем:

$$\Gamma(t) = \Gamma_{e1} [1 - \exp(-\kappa_1 t)] + \Gamma_{e2} [1 - \exp(-\kappa_2 t)] \quad (4.16)$$

Аналогичные уравнения, полученные эмпирическим путем, применяли

ранее в ряде работ /174-176/, посвященных исследованию сорбции различных ионов многокомпонентными сорбентами. Оно содержит два слагаемых, каждое из которых зависит от другого, хотя при выводе его предполагалась формальная независимость сорбции на обоих типах центров.

Уравнение (4.16) может использоваться не только при изучении кинетики процесса, но и для получения изотермы. Очевидно, когда $t \rightarrow \infty$, $\Gamma_i(t) \rightarrow \Gamma_{ei}$, а в учетом (4.8) и (4.9), $\Gamma(t) \rightarrow \Gamma_e$. Это обстоятельство является чрезвычайно важным, поскольку установление равновесия в дисперсной системе может протекать в течение очень длительного времени. Последнее создает практически непреодолимые методические трудности определения равновесных значений Γ_e и C_e . Формула (4.16) позволяет решить эту проблему, проводя экстраполяцию зависимости $\Gamma(t)$, полученной для начальных времен, на область $t \rightarrow \infty$. Таким приемом в дальнейшем мы будем пользоваться при обсуждении вопросов, связанных с влиянием концентрации частиц дисперсной фазы и фосфат-ионов на кинетику установления равновесия в системе.

Если

$$\frac{C_0 - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \Gamma_{e2}}{\alpha + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}} < \Gamma_{01} \quad (4.17)$$

для кинетики адсорбции справедливо уравнение (4.14). Это должно иметь место при низкой исходной концентрации фосфат-ионов ($C \rightarrow 0$) и при высоком содержании дисперсной фазы ($\varepsilon \rightarrow 1$, $\varepsilon/(1-\varepsilon) \rightarrow \infty$).

Наоборот, когда

$$\frac{C_0 - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \Gamma_{e2}}{\alpha + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}} > \Gamma_{01} \quad (4.18)$$

существует момент времени t^* такой, что $\Gamma_1(t^*) = \Gamma_{01}$. Это время отвечает завершению быстрых реакций и при $t \geq t^*$

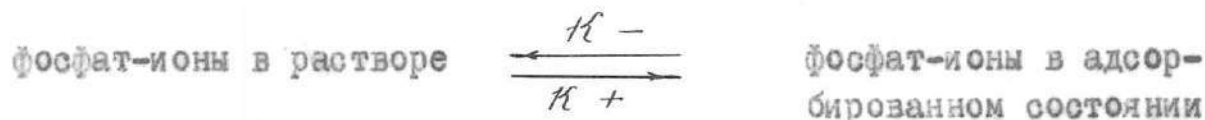
$$\Gamma(t) = \Gamma_{01} + \Gamma_{02} \left\{ 1 - \exp[-K_2(t - t^*)] \right\} \quad (4.19)$$

а при $t \gg t^*$

$$\Gamma(t) = \Gamma_e - (\Gamma_e - \Gamma_{01}) \exp(-K_2 t) \quad (4.20)$$

Уравнение (4.20) удобно для оценки равновесных значений адсорбции именно в том случае, когда значение Γ_e , в основном, определяется медленными реакциями и имеется ограниченный набор экспериментальных данных, относящихся к кинетике процесса. Программа для расчета параметров Γ_{01} и K_2 , а также величин Γ_e методом итераций (см. приложение III) была составлена таким образом, что она позволяла выделять определенную область значений ($\Gamma_{01}, \Gamma_e, K_2$), для которой различие между теоретическими и опытными данными, относящимися к функции $\Gamma(t)$ не превышали $\pm 5\%$, т.е. погрешности измерения адсорбции. Кроме того, программа позволяла найти единственный набор параметров, обеспечивающий минимум среднеквадратичного отклонения теоретических и экспериментальных результатов.

В заключение данного раздела отметим, что уравнение (4.10) отвечает представлениям о диффузионной кинетике /173/. Однако, этот процесс допустимо рассматривать, исходя из позиций химической кинетики /177/. Сорбцию фосфат-ионов можно представить как переход через активационный барьер в соответствии со следующим равенством:



Принимая, как и ранее, независимость поглощения фосфат-ионов на различных центрах, ограничимся в дальнейшем обсуждении только медленных реакций.

При завершении быстрых реакций концентрация фосфат-ионов в растворе составляет:

$$C'_0 = C_0 - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \Gamma_{01} \quad (4.21)$$

и для любого времени t :

$$\frac{d\Gamma_2(t)}{dt} = \kappa^+ \left[C'_0 - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \Gamma_2(t) \right] - \kappa^- \Gamma_2(t) \quad (4.22)$$

где κ_+ и κ_- - константы скорости прямого и обратного процесса, соответственно. Будем полагать, что для уравнения (4.22) $\Gamma_2(0) = 0$, т.е. считать, что медленные реакции начинаются после завершения быстрых реакций. Аналогичным образом можно записать уравнения для $\Gamma_1(t)$.

Интегрирование (4.22) приводит к результату, подобному формуле (4.20), в которой коэффициент массообмена $\beta_{s,2}$ выражается через коэффициенты κ_+ и κ_- . Для состояния равновесия из уравнения (4.22) можно получить для области малых концентраций линейную изотерму Генри

$$\Gamma_{e2} = \frac{\kappa_+}{\kappa_-} C_e \quad (4.23)$$

где $\kappa_+/\kappa_- = \gamma$ - коэффициент распределения; он равен константе равновесия, поскольку предполагается, что активности фосфат-ионов в растворе и в сорбированном состоянии одинаковы. Поэтому оказывается возможным на основании данных о значении γ оценить энергию сорбции. Для медленных реакций в соответствии с уравнением Аррениуса

$$\frac{1}{\gamma} = \exp\left(-\frac{\Delta u_2}{kT}\right) \quad (4.24)$$

Здесь Δu_2 - энергия сорбции фосфат-ионов на слабых центрах. Аналогично для сильных центров:

$$\frac{1}{\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta u_1}{kT}\right) \quad (4.25)$$

Формулы (4.24) и (4.25) весьма часто используются для оценки энергии связи ионов с адсорбентом /178-180/. В них величины Δu_1

и ΔU_2 отвечают суммарной энергии. Однако, поскольку заряд поверхности монтмориллонита в водных растворах электролитов при нейтральных pH является отрицательным [137], то есть адсорбция фосфат-ионов в диффузной части ДС также отрицательна, угол наклона изотермы $T_e(C_e)$ не соответствует энергии адсорбции ионов в слое Штерна. Другое важное обстоятельство, которое необходимо принимать во внимание при использовании формул (4.24) и (4.25) - это зависимость адсорбции в диффузной части ДС от степени перекрытия последних.

В связи с тем, что при вариации содержания фосфат-ионов в дисперсионной среде заряд поверхности (и, соответственно, потенциал слоя Штерна) может изменяться, уравнения (4.24) и (4.25) в принципе имеют ограниченную область применения. В экспериментальном плане возможность их использования может быть проверена при исследовании электрокинетических свойств поверхности. Однако, принимая во внимание существующую в настоящее время неопределенность в методах оценки потенциала слоя Штерна на основании результатов измерения электрокинетического потенциала [181], этот путь едва ли целесообразен. По-видимому, более перспективно судить о постоянстве значений ΔU_1 и ΔU_2 , исходя из линейности начальных участков изотерм адсорбции фосфат-ионов, так как при заметном изменении потенциала слоя Штерна линейность не должна наблюдаться. Формулы (4.24) и (4.25) были использованы нами [182] для оценки энергии адсорбции фосфат-ионов природными дисперсными системами-почвами в зависимости от степени их засоления и pH порового раствора (приложение П2).

4.2. Влияние соотношения фаз в суспензии на кинетику сорбции.

Влияние соотношения твердой и жидкой фаз в суспензиях изучали при различных исходных концентрациях фосфатов в растворе, а

также при изменении условий проведения опыта, подвергая ряд образцов предварительному замачиванию в дистиллированной воде (см. раздел 3.2). На рис. 4.3. представлены результаты исследования зависимости величины $\overline{P}(t)$ для четырех соотношений $M\alpha$ -монтмориллонит-раствор, равных 1:5, 1:10, 1:20, и 1:100 (кривые 1-4, соответственно). В этом случае предварительное замачивание практически не сказывалось на определяемых значениях $\overline{P}(t)$.

На всех кривых в первом приближении можно выделить два участка. Один из них соответствует временам порядка суток. В этот период происходило в основном быстрое поглощение фосфат-ионов ("быстрые реакции"). Вторым участком, протяженность которого в значительной степени зависела от соотношения фаз в суспензии, составлял, как правило, десятки суток и отвечал "медленным" реакциям. Подобный характер зависимости $\overline{P}(t)$, проявляющийся в существовании быстрых и медленных реакций, наблюдался и при других изучаемых концентрациях фосфат-ионов в дисперсионной среде, однако возникающие здесь особенности сделали необходимым рассмотрение этой проблемы в отдельном разделе (см. ниже, раздел 4.3). Обращает на себя внимание большая длительность установления равновесия в разбавленных системах, которое не достигалось в течение 40-50 суток.

Обработка экспериментальных данных, представленных на рис. 4.3, осуществлялась в соответствии с уравнениями, приведенными в предыдущем разделе, и по программе для ЭВМ (приложение I). При предварительных вычислениях было обнаружено, что необходимое условие $P_{01} = const$ для всех кривых рис. 4.3 может быть выполнено только в том случае, если не принимать во внимание первые времена наблюдений (менее 1 суток). Параметры P_{01} , K_2 , а также величины T_0 и C_0 для $M\alpha$ -монтмориллонита указаны в таблице 4.1. Здесь же дана оценка константы скорости K_1 на основании данных о поглощении

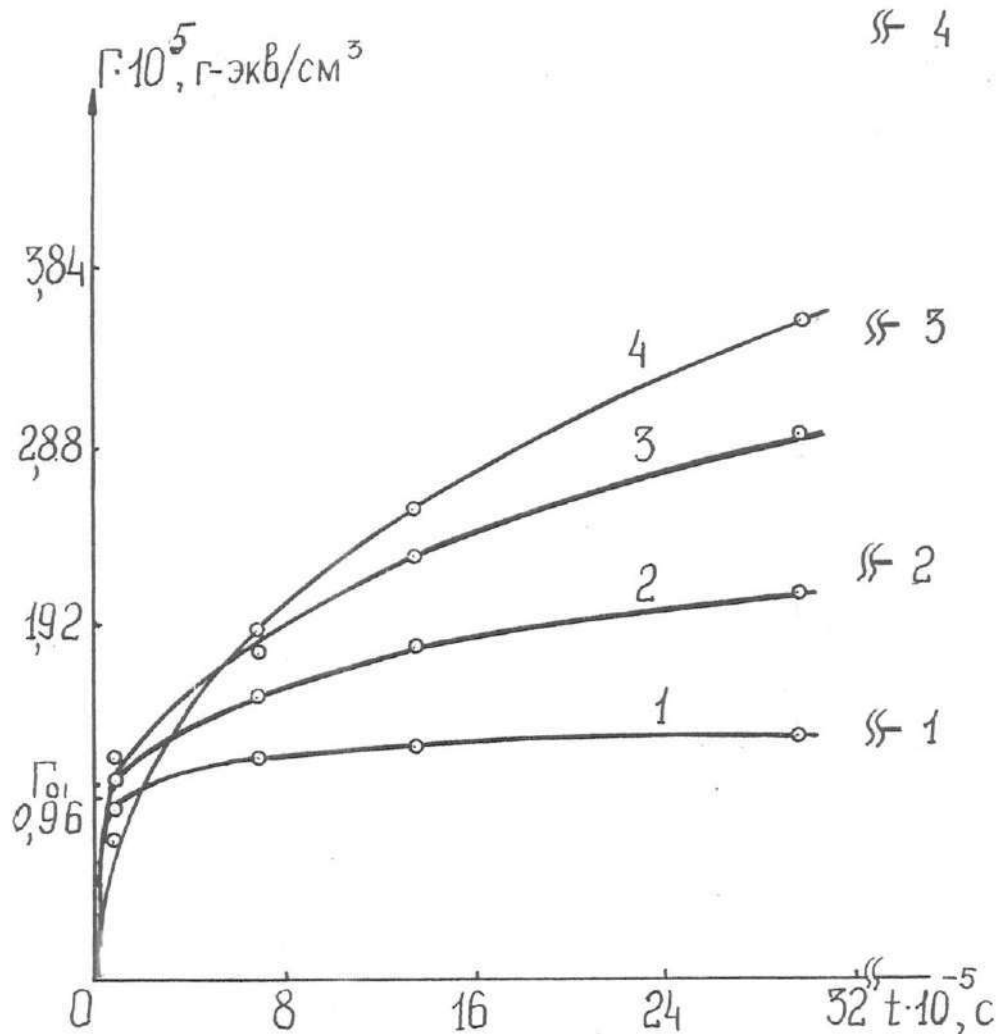


Рис. 4.3. Зависимость адсорбции фосфат-ионов Na-монтмориллонитом от времени при различных соотношениях твердой и жидкой фаз в суспензии: 1 - 1:5; 2 - 1:10; 3 - 1:20 и 4 - 1:100. Исходная концентрация фосфат-ионов в дисперсионной среде составляет $1 \cdot 10^{-3}$ г-экв/дм³.

фосфат-ионов в первые моменты времени и уравнения (4.14). Указанные в виде доверительного интервала погрешности определения значений достаточно велики при низких соотношениях фаз в суспензии и уменьшаются по мере перехода к разбавленным системам.

Обращает на себя внимание три обстоятельства. Во-первых, наблюдается достаточно хорошее совпадение адсорбции T_{01} для всех изученных концентраций Na -монтмориллонита. Во-вторых, коэффициент массообмена $\beta_{s,1}$ для скоростей быстрых реакций практически не зависит от соотношения фаз в суспензии, тогда как величина $\beta_{s,2}$ закономерно возрастает приблизительно на порядок по мере перехода к разбавленным системам. Хотя следует заметить, что, вследствие соотношения между значениями k_2 , $\beta_{s,2}$ и ϵ (см. раздел 4.1), этот рост не может компенсировать снижение константы скорости k_2 при уменьшении содержания дисперсной фазы, что сильно сказывается на времени установления равновесия в системе. В-третьих, предельная адсорбция T_{01} по порядку величины близка к емкости адсорбции на сколах и гранях кристаллов /52/.

Существенное отличие от рассмотренного выше случая адсорбции фосфат-ионов на Na -монтмориллоните обнаруживают кривые $\pi(t)$ для Ca -монтмориллонита, причем для последнего оказывается важным, проводилось ли предварительное выдерживание образцов в дистиллированной воде или нет (рис. 4.4 и 4.5). Практически на всех кривых, (рис. 4.4), отвечающих обычной методике проведения адсорбционных опытов (без предварительного замачивания), а также на графиках, представленных в приложении 3 для других концентраций фосфат-ионов в дисперсионной среде при вариации времени предварительного замачивания, сравнительно хорошо идентифицируются экстремумы. Эти экстремумы возникали обычно для времен наблюдения от 1 до 5 суток и их происхождение может быть связано, в принципе, с двумя причинами. В отсутствие предварительного замачивания помещенные

Таблица 4.1

Параметры уравнений (4.14) и (4.20), а также значения адсорбции и концентрации фосфат-ионов в суспензиях *Na*-монтмориллонита при условии равновесия. Исходная концентрация фосфат-ионов составляет $1 \cdot 10^{-3}$ г-экв/дм³.

Соотношение фаз в суспензии	$\Gamma_{01} \cdot 10^6$ г-экв/см ³	$K_1 \cdot 10^6$ с ⁻¹	$K_2 \cdot 10^7$ с ⁻¹	$\Gamma_e \cdot 10^6$ г-экв/см ³	$C_e \cdot 10^7$ г-экв/см ³	$B_{S,1} \cdot 10^3$ с ⁻¹	$B_{S,2} \cdot 10^5$ с ⁻¹
I:5	+2.1 10.1 -0.7	2.2	7.7 +6.7 -4.7	13.5 +0.3 -1.3	0.08 +0.20 -1.16	0.30	1.05
I:10	+1.9 10.2 -1.3	9.3	7.2 +2.3 -1.7	22.2 +0.6 -0.9	1.86 +0.22 -0.34	2.54	1.97
I:20	+1.2 10.1 -1.4	3.3	5.3 +1.0 -1.2	34.8 +1.1 -2.7	3.62 +0.20 -0.50	1.75	2.90
I:100	+0.7 10.1 -1.0	1.05	3.4 +0.5 -0.8	50.4 +2.4 -6.3	8.14 +0.10 -0.22	2.83	9.28

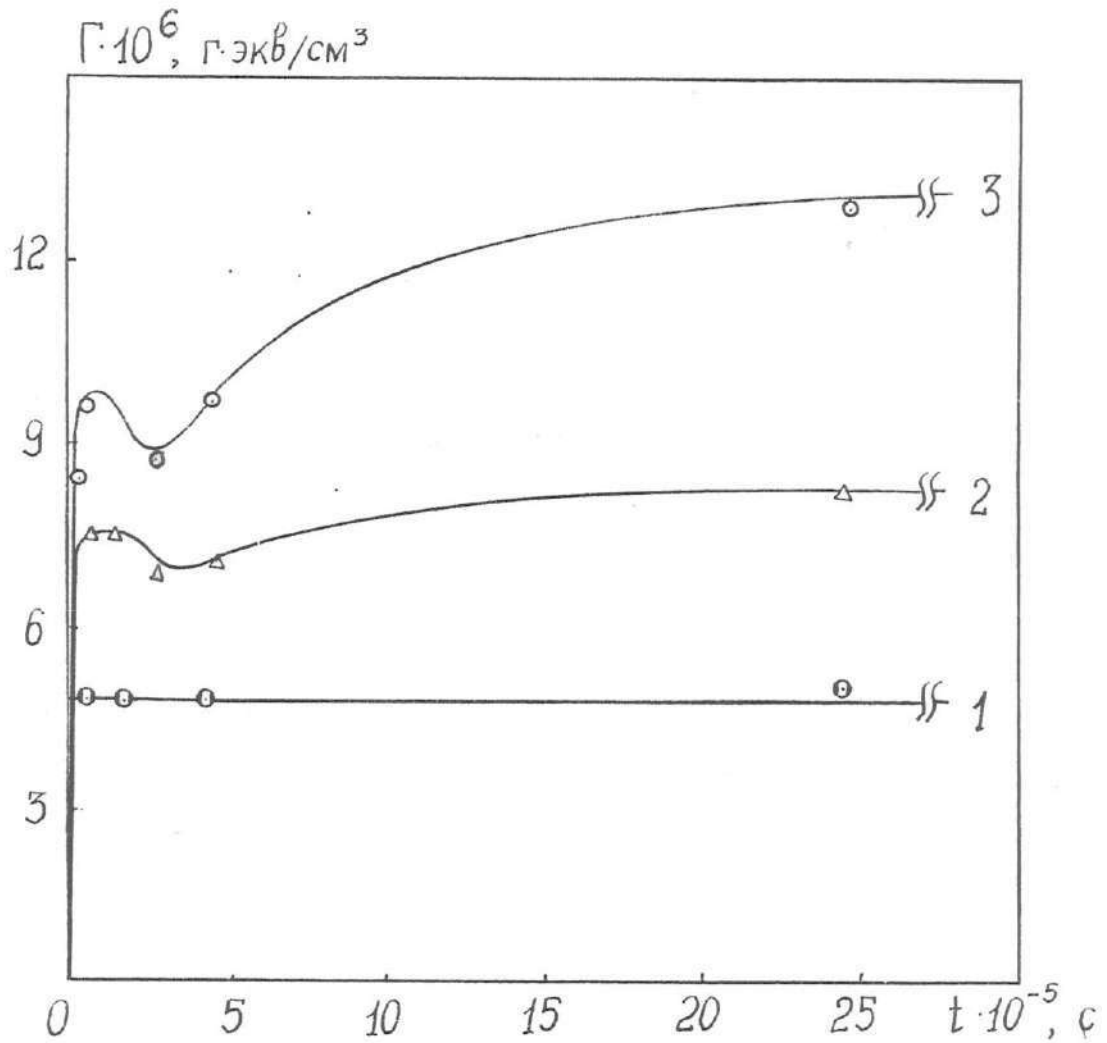


Рис. 4.4. Зависимость адсорбции фосфат-ионов Са-монтмориллонитом от времени при различном соотношении твердой и жидкой фаз в суспензиях: 1 - 1:20, 2 - 1:40 и 3 - 1:100. Начальная концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ без предварительного замачивания в дистиллированной воде.

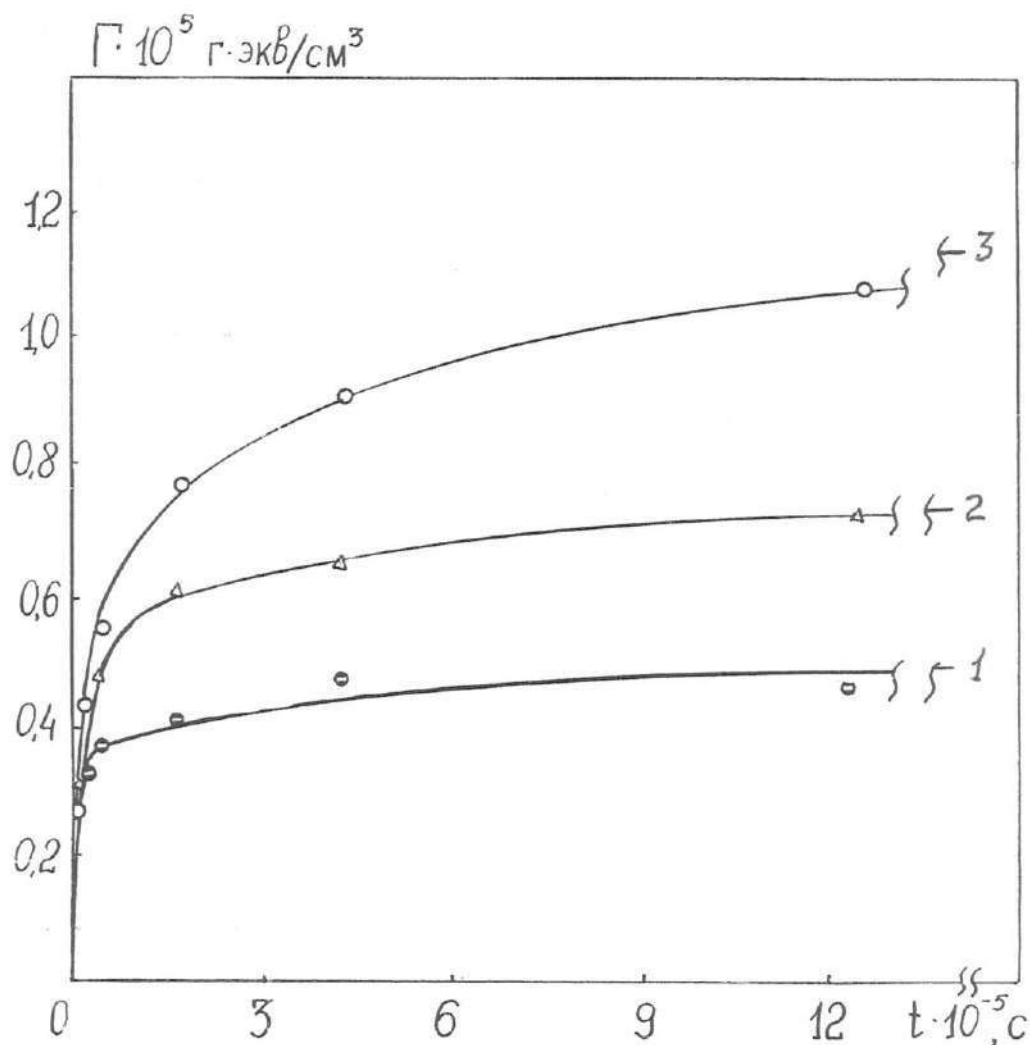


Рис. 4.5. Зависимость адсорбции фосфат-ионов Са-монтмориллонитом от времени при различных соотношениях твердой и жидкой фаз в суспензии: 1 - 1:20, 2 - 1:40, 3 - 1:100. Начальная концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Время предварительного замачивания образца в дистиллированной воде составляет 10 суток.

навески глинистого минерала в воду вызывает интенсивное поглощение молекул H_2O поверхностью с образованием жидкого слоя со свойствами, отличными от объемных свойств воды и, в частности, по своей растворяющей способности /ГОБ/. Подобная селективность в поглощении молекул воды и растворенных в ней веществ определяет повышение концентрации последних в дисперсионной среде. Вследствие специфики использованной методики определения адсорбции такое увеличение содержания фосфат-ионов в растворе исследователем воспринимается как десорбция, хотя, очевидно, десорбции как процесса понижения концентрации ионов в поверхностном слое не происходит. Возникновение при этом экстремумов на кривых, вероятно, обуславливается скоростями двух процессов: поглощением фосфат-ионов в результате быстрых и медленных реакций, с одной стороны, а поглощением воды в межслоевых пространствах минерала, - с другой. Несмотря на очевидность возможного влияния нерастворяющего объема жидкости на кинетику адсорбции и необходимость его учета (см. раздел 4.3), невозможно объяснить весь комплекс наблюдаемых закономерностей, исходя только из этих представлений. Так, например, повышение концентрации фосфат-ионов в дисперсионной среде при сравнительно низком исходном содержании фосфатов столь мало, что оно не может быть установлено аналитическими методами. Далее, если принимать во внимание только существование нерастворяющего объема жидкости, по-видимому, нельзя дать удовлетворительное объяснение ярко выраженного различия в предельных адсорбциях при вариации времени предварительного замачивания образцов.

Другой важной причиной, установленного экстремального характера зависимости $\bar{r}(t)$ и его отсутствия в условиях предварительного смачивания образцов дистиллированной водой является развитие дезагрегационных процессов в слабokonцентрированных растворах. Аг-

регаты воздушно-сухого глинистого минерала при взаимодействии с водой самопроизвольно ^{не} распадаются, причем дисперсные частицы, представляющие индивидуальные элементарные слои или их объединения того или иного размера, в суспензии защищены силовым (энергетическим) барьером, препятствующим их слипанию. Этот барьер может сохраняться и при добавлении к системе электролита, хотя в растворах электролитов распад агрегатов может быть и невозможен. В частности, на подобную закономерность обращалось внимание при обсуждении данных К. Норриша о внутрикристаллическом набухании К-монтмориллонита. Априори, можно предполагать, что состояние перекрытия ДС, определяемое степенью агрегации, оказывает влияние на адсорбцию фосфат-ионов в диффузной части ДС. Очевидно, для объяснения различия в предельных значениях адсорбции на рис 4.4 и 4.5 необходимо сделать предположение о меньшей величине отрицательной адсорбции в диффузной части ДС в случае агрегированных суспензий. Предваряя результаты, изложенные в разделе 4.4, отметим, что такая ситуация действительно имеет место.

Представления об отрицательной адсорбции анионов в диффузной части ДС и связи отрицательной адсорбции и суммарной адсорбции с агрегатным состоянием коллоидной системы позволяет ^{не} дать противоречивое объяснение закономерностям кинетики адсорбции фосфат-ионов глинистыми минералами, включая как вопрос о существовании экстремумов на кривых $T(t)$, так и различие в предельных адсорбциях. Вместе с тем, очевидно, что теоретический подход, развитый нами в разделе 4.1, не может в полной мере использоваться при интерпретации полученных результатов для Са-монтмориллонита, поскольку соответствующие уравнения не учитывают впитывание воды в межплоскостные пространства минерала. Поэтому данные о параметрах уравнений (4.14) и (4.20), представленные в табл.4.2, получены лишь при том условии, когда этим процессом можно пренебречь (большие времена

Таблица 4.2

Параметры уравнений (4.14) и (4.20), а также значения адсорбции и концентрации фосфат-ионов в суспензии Са-монтмориллонита при условии равновесия для двух различных исходных концентраций фосфат-ионов в дисперсионной среде.

а) без предварительного замачивания

Исходная концентрация фосфат-ионов Г-экв/дм ³	Соотношение фаз в суспензиях	$\Gamma_{e1} \cdot 10^6$, Г-экв/см ³	$K_1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$\Gamma_{p2} \cdot 10^6$, Г-экв/см ³	$K_2 \cdot 10^6$, с ⁻¹	$\beta_{s1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	$\beta_{s2} \cdot 10^5$, с ⁻¹	$C_e \cdot 10^5$, Г-экв/дм ³
I 10 ⁻⁴	I:20	4,68						1,43
	I:40	5,16		3,01	2,17		23,70	2,52
	I:100	5,89		7,20	1,74		47,50	5,21
I 10 ⁻³	I:20	35,09		9,07	0,54		2,95	19,1
	I:40	37,28		36,30	1,87		20,42	32,6
	I:100	36,44		54,97	2,25		61,43	66,5

б) предварительное замачивание в течение 10 суток

I 10 ⁻⁴	I:20	3,51	5,06	1,32	4,21	2,76	2,30	1,15
	I:40	4,59	3,92	2,71	3,51	3,33	3,83	3,32
	I:100	4,42	2,56	6,37	3,87	7,00	10,54	6,05
I 10 ⁻³	I:20	16,53	3,46	18,34	3,04	1,73	1,66	36,1
	I:40	12,72	5,96	37,36	2,68	5,48	2,93	54,1
	I:100	17,09	0,78	38,43	2,61	1,86	7,13	79,7

наблюдения, предварительное замачивание).

Результаты, приведенные в табл.4.2, позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Как и в случае *Na*-монтмориллонита, константа массообмена для быстрых реакций в первом приближении не зависит от соотношения фаз в суспензии и концентрации фосфат-ионов в дисперсионной среде.

2. Постоянная $\beta_{s,2}$, характеризующая интенсивность поглощения фосфат-ионов в результате медленных реакций, возрастает по мере уменьшения содержания дисперсной фазы в суспензии и электролита в дисперсионной среде (рис.4.6).

3. Предельные значения адсорбции Γ_{e1} , соответствующие быстрым реакциям, не зависят от соотношения фаз в суспензии, однако они увеличиваются *симбатно* с исходной концентрацией фосфатов вплоть до Γ_{o1} и определяются условиями проведения опыта.

Наиболее отчетливо экстремальный характер зависимостей $\Gamma(t)$ в начальные моменты времени проявляется для К-монтмориллонита. В качестве примера на рис.4.7 представлены соответствующие кривые для определенного соотношения твердой и жидкой фаз в суспензии и концентрации электролита в дисперсионной среде, равной $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Для других систем результаты изучения кинетики адсорбции приведены в приложении 4. В отличие от Са-монтмориллонита и тем более от *Na*-монтмориллонита при отсутствии предварительного взаимодействия с водой в суспензиях К-монтмориллонита в начальный момент времени явно обнаруживается повышение концентрации исходного раствора, воспринимаемое как десорбция. Как отмечалось выше, в этом случае речь может идти только об отрицательной адсорбции. Другим важным моментом, на который целесообразно обратить внимание, является уменьшение различий в предельных значениях адсорбции, полученных при условии предварительного замачивания и в его отсут-

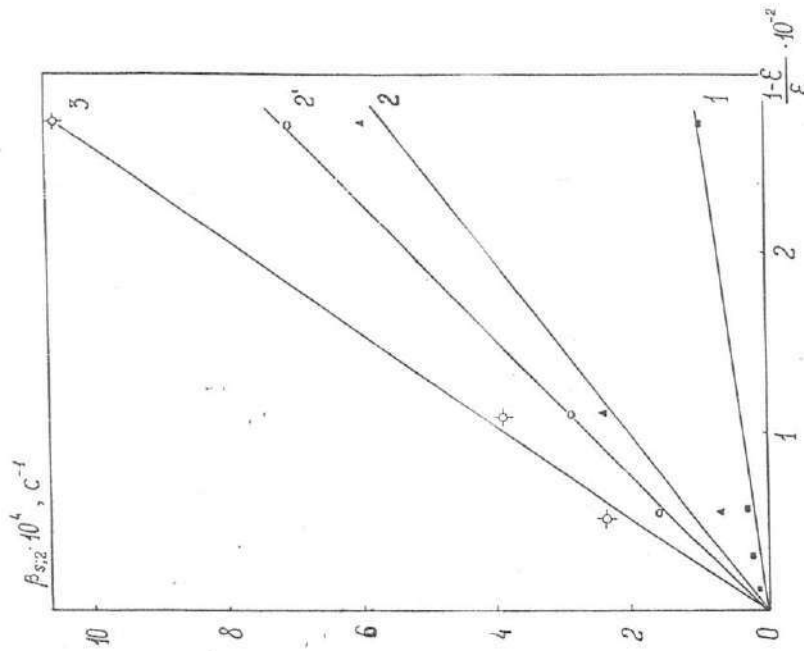


Рис. 4.6. Зависимость коэффициента массообмена для медленных реакций поглощения фосфат-ионов от концентрации дисперсной фазы: 1 — Na-монтмориллонит, 2; 2; 3 — Ca-монтмориллонит, 2 — без предварительного замачивания, 2 и 3 — предварительное замачивание в течении 10 дней. Кривые 1, 2 и 2' отвечают концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ г-экв/дм³, а кривая 3 — $1 \cdot 10^{-4}$ г-экв/дм³.

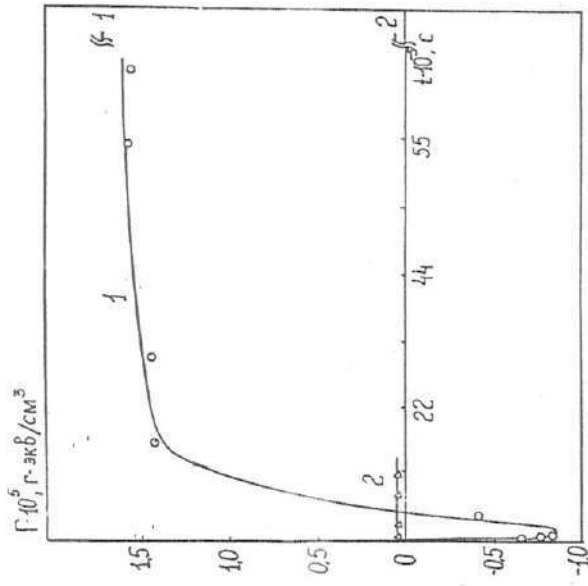


Рис. 4.7. Зависимость адсорбции фосфат-К-монтмориллонитом от времени в отсутствие предварительной выдержки образцов в дистиллированной воде (кривая 1) и в случае предварительного замачивания в течение 10 суток. Исходная концентрация фосфат-ионов $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Соотношение фаз в суспензии 1:100.

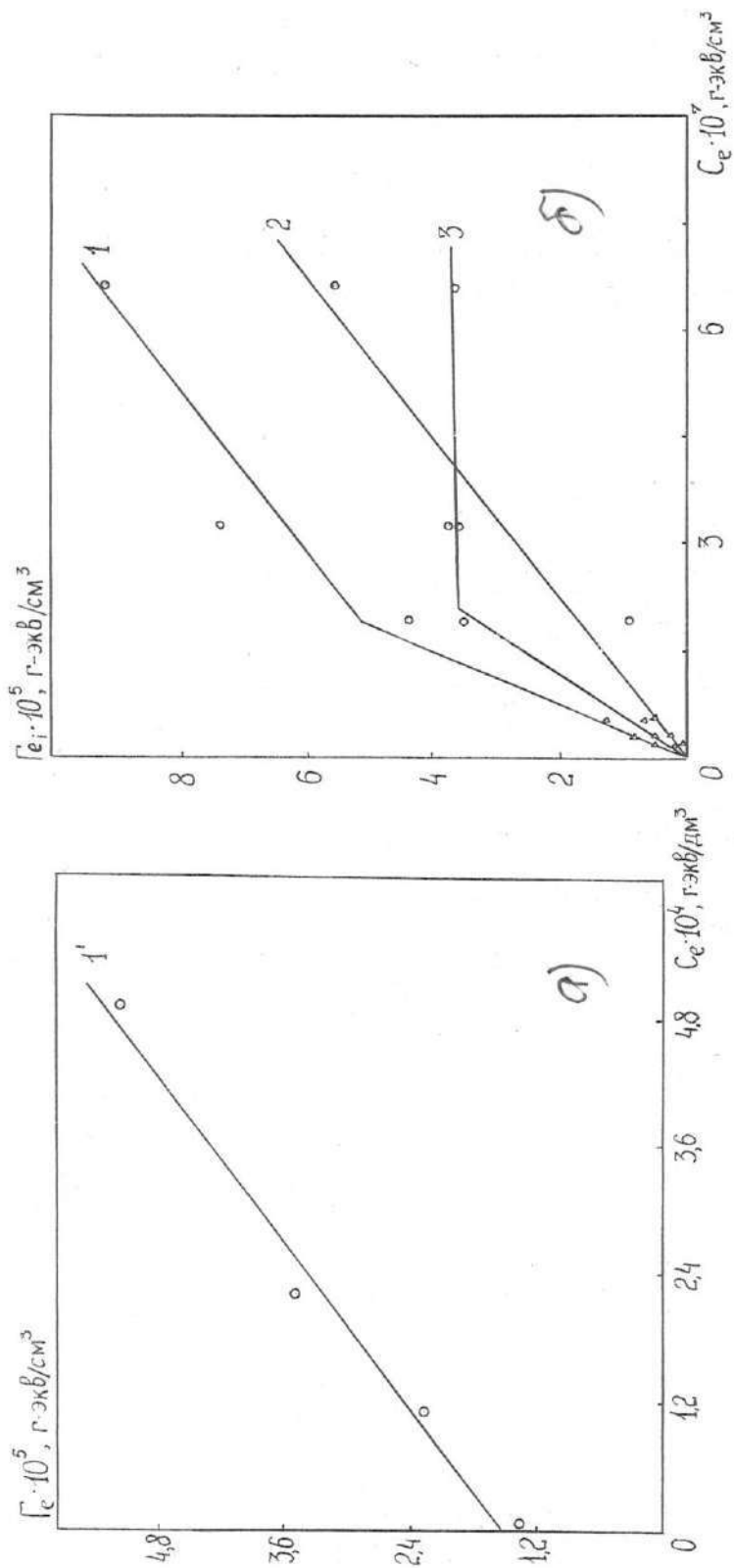


Рис. 4.8. Изотерма адсорбции фосфат-ионы Na-монтмориллонитом (O).
 Экспериментальные точки соответствуют различным соотношениям
 фаз в суспензии при исходной концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ (Δ) и $1 \cdot 10^{-3}$ г-экв/дм³ (O):
 1 - сульфатная адсорбция, кривые 2 и 3 - адсорбция на "слабых" и "сильных"
 центрах, соответственно.

ствие по мере повышения исходного содержания фосфат-ионов в дисперсионной среде. Так, при $C_0 = 1,2 \cdot 10^{-4}$ г-экв/дм³ соответствующие величины отличаются в 30 раз, тогда как при $C_0 \geq 1,2 \cdot 10^{-2}$ г-экв/дм³ они практически совпадают.

Для К-монтмориллонита, как и в случае Са-монтмориллонита, параметры уравнений для кинетики адсорбции могут быть найдены не при всех условиях проведения опытов, выполняемых без предварительного замачивания. Поэтому в табл. 4.3 в качестве иллюстрации приведены данные для трех исследованных нами систем, изучение кинетики поглощения фосфат-ионов в которых производилось без предварительного замачивания.

Проведем кратко итоговое обсуждение представленных здесь экспериментальных результатов, относящихся к влиянию концентрации дисперсной фазы на кинетику поглощения фосфат-ионов различными моноионными формами монтмориллонита. Объяснение наблюдаемых зависимостей, по-видимому, следует искать в агрегатном состоянии суспензий. Особенностью монтмориллонита является способность его агрегатов, состоящих из плоскопараллельных алюмосиликатных слоев, к пептизации и к самопроизвольному распаду в дисперсионной среде. Степень распада агрегатов, если выразить её через средний размер агрегатов, при прочих равных условиях определяется концентрацией твердой фазы /109, 110/; чем она ниже, тем меньше агрегаты. Этот процесс, наблюдавшийся ранее многими исследователями /132-135/, осуществляется вследствие конечной глубины минимума (или минимумов) на кривой, характеризующей парный потенциал взаимодействия частиц, и приводит к возникновению агрегатного равновесия, когда количество образующихся и распадающихся агрегатов каждого сорта в единицу времени, сохраняется одинаковым. Очевидно, вследствие явления дезагрегации по мере перехода к разбавленным системам повышается доступность адсорбционных центров на базисных поверхностях для фос-

Таблица 4.3

Параметры уравнения (4.20), а также значения адсорбции и равновесной концентрации фосфат-ионов в дисперсионной среде в суспензиях К-монтмориллонита при условии равновесия.

Исходная концентрация моль/л	$\Gamma_{e_1} \cdot 10^5$ г-экв/см ³	$\Gamma_{e_2} \cdot 10^5$ г-экв/см ³	$H_2 \cdot 10^7$ с ⁻¹	$\beta_{s,2} \cdot 10^5$ с ⁻¹	$C_e \cdot 10^7$ г-экв/мл
$1,2 \cdot 10^{-4}$	1,32	0,28	1,47	4,01	0,58
$3 \cdot 10^{-4}$	3,33	0,59	1,68	4,59	1,56
$1,2 \cdot 10^{-3}$	10,21	0,60	1,45	3,96	8,04

фат-ионов и, соответственно, возрастает коэффициент массообмена $\beta_{s,2}$ для медленных реакций (рис. 4.6).

Особенно отчетливо дезагрегация проявляется в суспензиях *Na*-монтмориллонита; она значительно слабее в случае *K*- и *Ca*-монтмориллонитов. Причину такого различия прежде всего следует искать в электрических свойствах поверхности раздела фаз, связанных с ионным обменом. Известно [137], что при переходе от *Na*-монтмориллонита к *K*- и *Ca*-монтмориллонитам ζ -потенциал обнаруживает резкое снижение; при постоянстве ионной силы это должно соответствовать уменьшению потенциала поверхности. В свою очередь последнее вызывает ослабление электростатического взаимодействия, увеличение глубины энергетического минимума и, как следствие, - повышение среднего размера агрегатов.

Как следует из анализа литературных данных [52], количество адсорбционных центров на гранях и сколах кристаллов, являющихся "сильными", относительно невелико, достигая лишь $3,7 \cdot 10^{-4}$ Г-экв/см³ (см. табл. 2.2), и они могут при определенных условиях (низкая концентрация суспензии, высокое содержание фосфат-ионов) полностью насыщаться. Именно такое насыщение отражается в постоянстве значений Γ_{01} для *Na*- и *Ca*-монтмориллонита (см. таблицы 4.1 и 4.2), хотя следует отметить, что величины Γ_{01} для этих двух случаев различны. Вероятно, такое различие также обусловлено свойствами ДС вблизи граней и сколов.

Важной проблемой при обсуждении кинетики сорбции фосфат-ионов при различном содержании электролита и твердой фазы в суспензии, несомненно, является вопрос о скорости их диффузии в межплоскостном пространстве агрегатов. Эта проблема изучена в разделе 4.5.2. Не останавливаясь здесь на ней подробно, отметим, что имеется по крайней мере три обстоятельства в пользу предположения о малости эффективного коэффициента диффузии фосфат-ионов в зазоре

между элементарными алюмосиликатными слоями по сравнению с объемом раствора. Во-первых, поверхность монтмориллонита в растворах неорганических солей при нейтральных значениях рН заряжена отрицательно /137/. Отрицательный знак заряда определяет возникновение краевых эффектов, препятствующих диффузии фосфат-ионов в межплоскостные пространства. Во-вторых, как следует из представленных на рис. 4.3 - 4.7 результатов, сорбция фосфат-ионов, является весьма значительной и она замедляет скорость диффузионного их перемещения, т.е. вызывает уменьшение эффективного коэффициента диффузии. В-третьих, уже сравнительно давно показано /147-148/, что в набухшем *Na*-монтмориллоните свойства воды в поверхностных слоях отличаются от свойств жидкости в объеме. Именно медленным транспортом фосфат-ионов в межплоскостных пространствах агрегатов глинистого минерала можно объяснить различие скоростей быстрых и медленных реакций.

Значения параметров в уравнении (4.20), представленные в таблицах 4.1 - 4.3, можно использовать для расчета равновесных концентраций C_e и адсорбции T_{ei} , проводя экстраполяцию на бесконечное время. Результат такой экстраполяции показан на рис. 4.3 - 4.7, а найденные величины T_{ei} и C_e нанесены в виде изотерм на рис. 4.8 - 4.10.

Изотермы адсорбции фосфат-ионов, как следует из сопоставления кривых на рис. 4.8 - 4.10, обнаруживают в области сравнительно низких концентраций фосфат-ионов в растворе два прямолинейных участка (в случае *Na*- и *K*-монтмориллонитов первый участок мы не смогли идентифицировать вследствие очень малой равновесной концентрации). Такой вид изотерм обусловлен сложением двух составляющих, соответствующих "слабым" и "сильным" центрам адсорбции. Обращают на себя внимание значения адсорбции, наблюдаемые в опытах. Они, как правило, превышают предельно возможные адсорбции фосфат-ионов на гранях и сколах, а в случае *K*-монтмориллонита - практически на

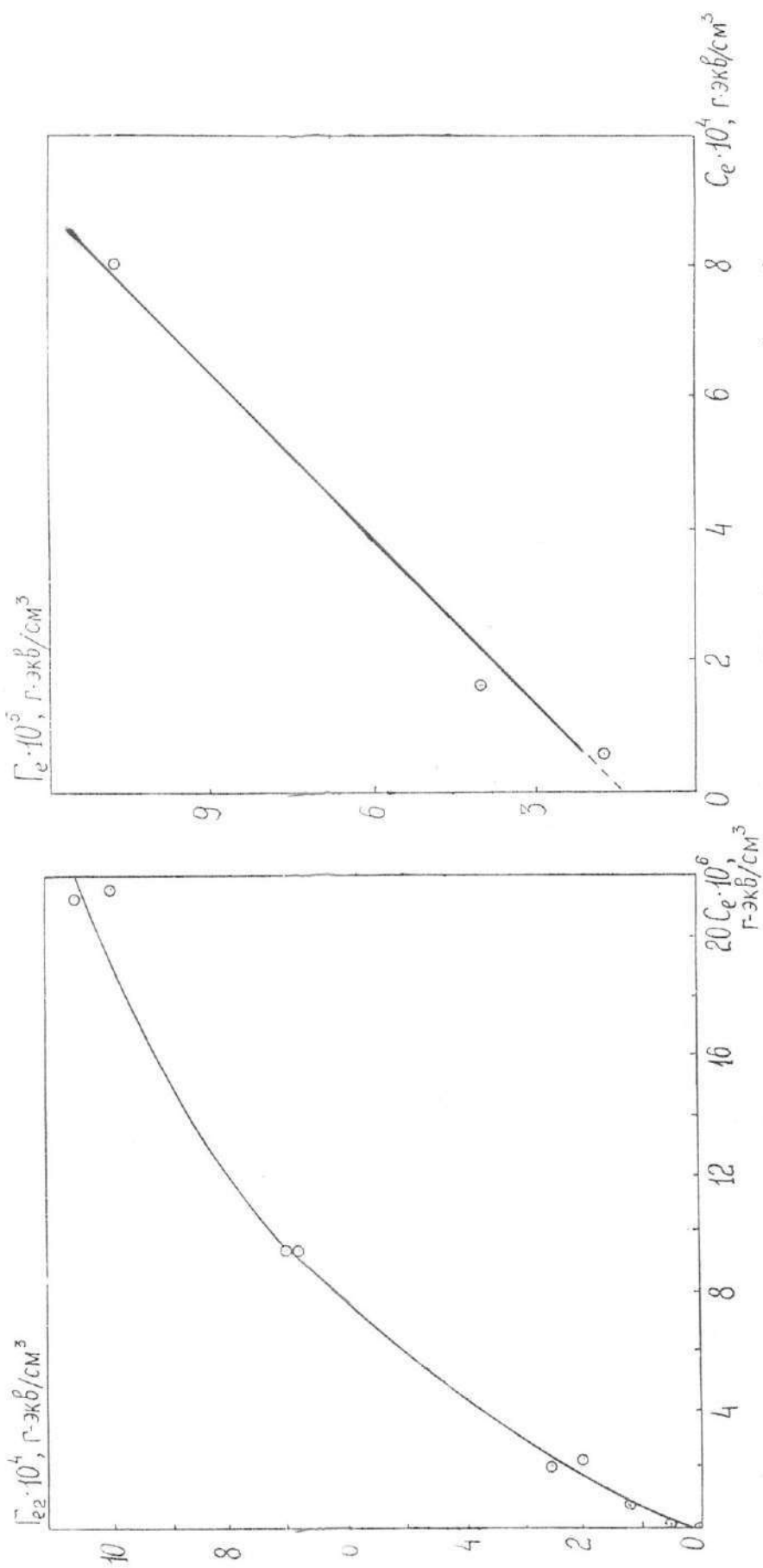


Рис. 4.9. Изотерма адсорбции фосфат-ионов К-монтмориллонитом в суспензии при соотношении фаз 1:100 (без предварительного замачивания). Максимальная начальная концентрация фосфат-ионов составляла $2,52 \cdot 10^{-2}$ г-экв/дм³.

Рис. 4.10. Изотерма адсорбции (начальный участок) фосфат-ионов К-монтмориллонитом в суспензии при соотношении фаз 1:100 (без предварительного замачивания).

порядок больше их (рис. 4.9). Эти результаты позволяют сделать однозначный вывод о том, что при Γ_{01} наступает полное насыщение адсорбционных центров на гранях и сколах, а дальнейшая адсорбция происходит только на базисных поверхностях. Однако для того чтобы оценить значения плотности фосфат-ионов в слое Штерна необходимо знать отрицательную адсорбцию в диффузной части ДС, которая должна зависеть от степени агрегации.

В экспериментальном плане для оценки предельно возможной адсорбции и сопоставления её с предельной адсорбцией на сколах и гранях, вероятно, целесообразно изучить более концентрированные растворы электролита. Исследованию этого вопроса посвящен следующий раздел работы.

В заключение остановимся на результатах изучения влияния предварительного замачивания на кинетику адсорбции фосфат-ионов в суспензиях К- и Са-монтмориллонитов. И, главным образом, обсудим вопрос о предельной величине Γ_p . Очевидно, что пределы $\Gamma(t)$, достигаемые при различных условиях проведения опытов, в принципе, могут не отвечать состоянию термодинамического равновесия. В отсутствие предварительного замачивания квазиравновесные расстояния между частицами, характеризуемые определенной энергией взаимодействия частиц, при достижении предельной адсорбции, существенно отличаются от средних расстояний между микрообъектами в суспензиях, полученных из предварительно насыщенной водой дисперсной фазы. Однако переход из одного квазиравновесного состояния в другое может осуществляться чрезвычайно медленно, если он связан с необходимостью преодоления очень высокого энергетического барьера отталкивания частиц. По-видимому, именно сильная заторможенность этого процесса вызывает медленное, но закономерное изменение рН дисперсионной среды после установления равновесных (точнее, квазиравновесных) значений адсорбции фосфат-ионов почвами (см. приложение 2). Истинному

термодинамическому равновесию, безусловно, должно отвечать одно предельное значение адсорбции. Последнее будет соответствовать установлению агрегатного равновесия в суспензии.

4.3. Влияние концентрации фосфат-ионов в дисперсионной среде на кинетику их сорбции.

Сразу же отметим, что мы не смогли достичь поставленной выше цели: по мере увеличения концентрации фосфат-ионов в дисперсионной среде происходило уменьшение предельной адсорбции, а при содержании $H_2PO_4^-$, равном 1 г-экв/дм³, наблюдалась значительная отрицательная адсорбция, приблизительно на два порядка превосходящая положительную адсорбцию при $C_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ г-экв/дм³ (рис. 4.11, 4.12). Ряд зависимостей $T(t)$ обнаруживали экстремумы, аналогично тому, как это имело место в случае К-монтмориллонита. Однако такое сходство, по-видимому, является только внешним. Сингулярность зависимости адсорбции от времени в суспензиях К-монтмориллонита отмечалась при сравнительно низких концентрациях фосфат-ионов и исчезала при высоком содержании ионов (ср. рис. 4.7, 4.11, и 4.12). Наоборот, в суспензиях Na-монтмориллонита зависимости, характеризующие кинетику адсорбции в слабokonцентрированных растворах, были монотонные (см. рис. 4.3), а возникновение экстремумов приурочено к высоким концентрациям фосфатов, когда практически отсутствует диффузная часть ДС. Поэтому существование отрицательной адсорбции при содержании фосфатов, равном 1 г-экв/дм³, связано, как отмечалось ранее, с наличием нерастворяющегося объема дисперсионной среды /108/.

При приготовлении суспензий молекулы воды проникают в зазор между элементарными слоями глинистого минерала, определяя рост концентрации фосфат-ионов в интермицеллярной жидкости. Толщину пленки нерастворяющей воды на поверхности частиц можно рассчитать

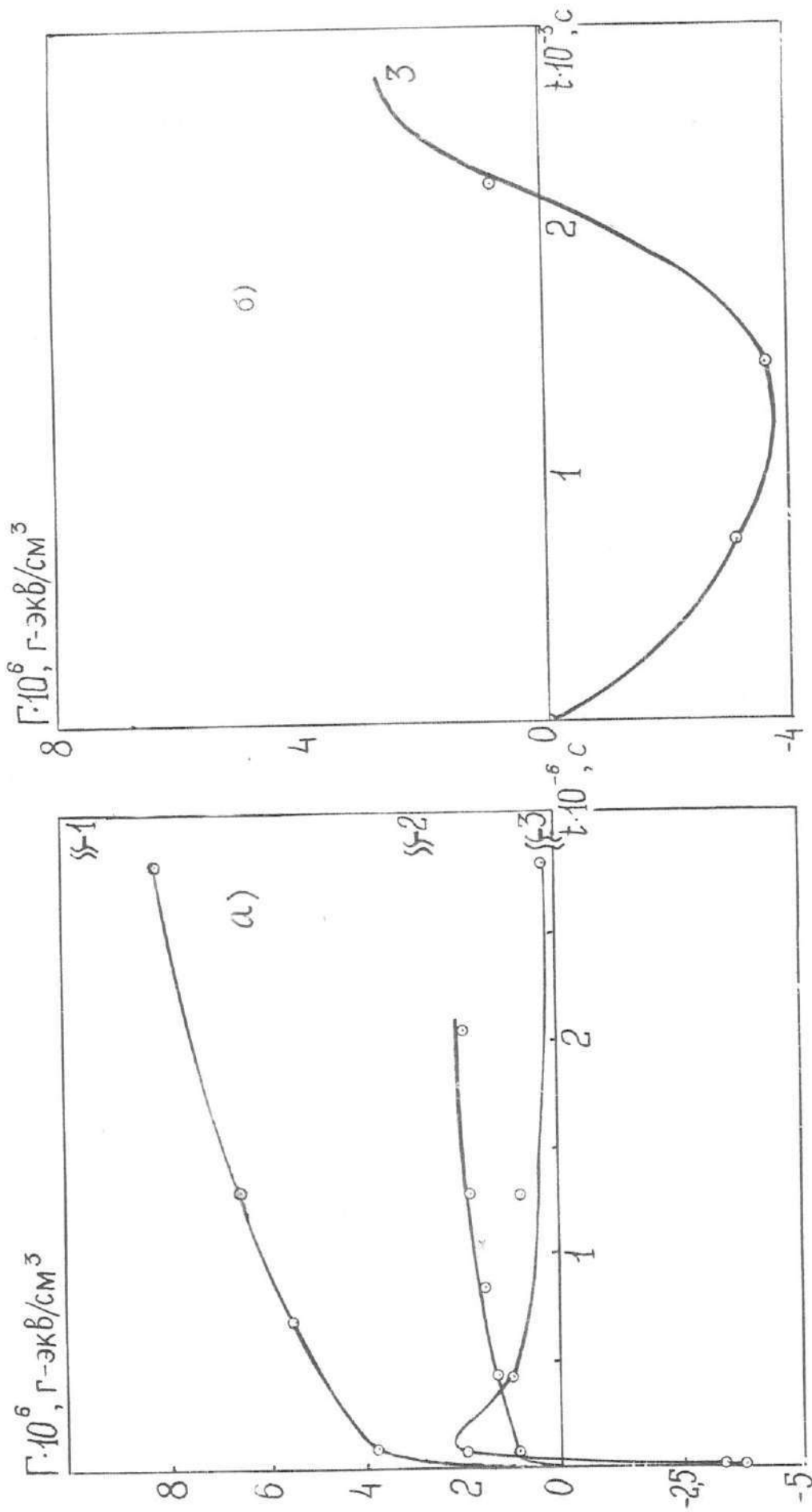


Рис. 4.11. Зависимость адсорбции фосфат-ионов Na-моетмориллонитом от времени при трех различных начальных концентрациях фосфатов: 1 - $1 \cdot 10^{-3}$, 2 - $5 \cdot 10^{-2}$ и 3 - $1 \cdot 10^{-1}$ г-экв/дм³. Соотношение фаз в суспензии 1:25. Рис. б) соответствует начальному ходу кривой 3.

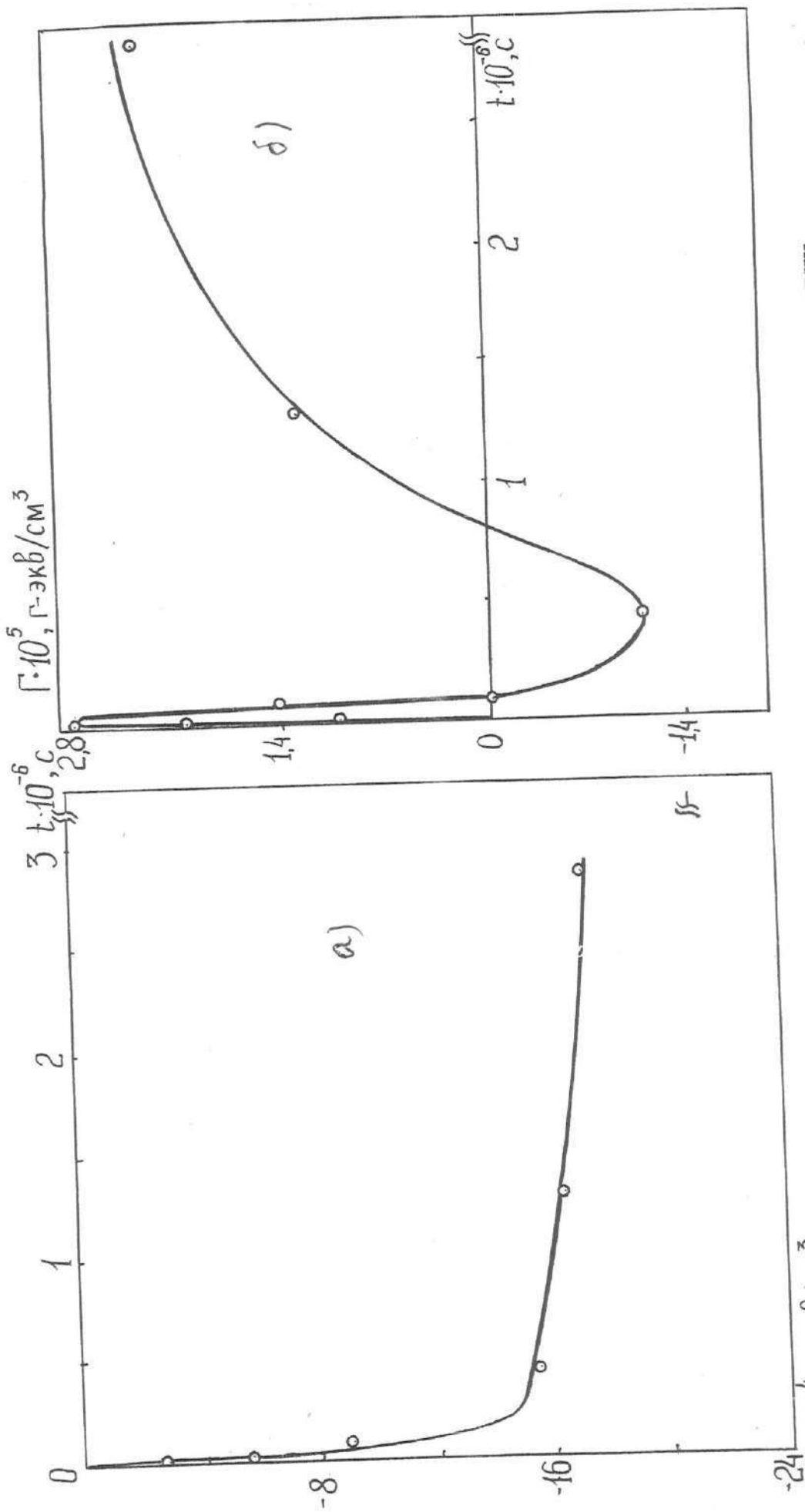


Рис. 4.12. Зависимость адсорбции фосфат-ионов от времени при двух различных начальных концентрациях фосфатов: 0, 1 (а) и 1, 0 (б) г-экв/дм³. Соотношение фаз в суспензии 1:25.

исходя из такого повышения содержания ионов и удельной поверхности монтмориллонита. Другой вопрос, который при этом возникает, заключается в том, какова природа сил, обуславливающих отталкивание элементарных слоев, и закономерность изменения сил с расстоянием. Последнее сказывается на кинетике увеличения толщины жидкой прослойки между частицами, а также на вероятности возникновения экстремумов, поскольку в растворах фосфатов, с одной стороны, содержание фосфат-ионов возрастает вследствие их адсорбции в плотной части ДС, а с другой, - оно уменьшается благодаря возникновению прослоек нерастворяющей воды. При этом, конечно, должна быть учтена двухстадийность процесса сорбции.

Что касается первой части вопроса, при отсутствии заметного ионно-электростатического взаимодействия в высококонцентрированных растворах электролитов единственной причиной, определяющей увеличение расстояния h между частицами, являются силы структурного отталкивания /II3-II5/. Зная закономерность изменения h как функцию времени t , можно попытаться найти зависимость $\Pi_s(h)$. Такая попытка предпринята нами в разделе 4.6.

4.4. Отрицательная адсорбция фосфат-ионов в диффузной части ДС и её зависимость от агрегации частиц.

В литературном обзоре (см. раздел 2.2.1) отмечалось, что перекрытие ДС, приводя к перераспределению потенциала в зазоре между частицами, вызывает соответствующее перераспределение зарядов между объемом раствора и прослойкой жидкости, находящейся между взаимодействующими поверхностями. В зависимости от степени перекрытия изменяется количественно и эксклюзия анионов. В связи с оценкой вклада эксклюзии в наблюдаемый эффект понижения (или повышения) концентрации фосфат-ионов в дисперсионной среде представляет интерес рассмотреть влияние агрегации в двух аспектах. Во-первых,

изучить зависимость концентрации фосфат-ионов в зазоре между взаимодействующими поверхностями при различных степенях перекрытия ДС и, во-вторых, установить, каким образом происходящая в системе агрегация будет сказываться на измеряемых значениях концентрации фосфат-ионов в дисперсионной среде.

Для решения этих двух задач нами исследованы две модели дисперсных систем: ПКС-1 и ПКС-2 (рис.4.13). На первой из них представляется возможным оценить вклад агрегации, сопровождаемой сохранением квазиравновесных расстояний h_0 между частицами в агрегатах, на второй - влияние степени перекрытия ДС. Как ПКС-1, так и ПКС-2 могут возникать из суспензий, которые в общем случае характеризуются широким распределением межчастичных расстояний. При добавлении к системе электролита благодаря вторичному потенциальному минимуму частицы агрегируют; этот процесс приводит к возникновению определенного агрегатного равновесия. В том случае, когда из дисперсной системы каким-либо образом удаляют жидкость (например, воздействуя на суспензию центробежным полем), могут при низкой концентрации электролита в дисперсионной среде и высоком потенциале поверхности микросубъектов возникать ПКС-2, частицы в которых отделены друг от друга высоким потенциальным барьером и на всех расстояниях между их поверхностями действуют силы отталкивания. Для простоты вычислений нами использовались линейные модели, хотя, очевидно, в качественном отношении основные выводы должны быть справедливы и для трехмерного случая.

а) ПКС-1. Результаты расчетов, относящихся к влиянию агрегации в растворах электролитов на величину отрицательной адсорбции в диффузной части ДС, характеризует табл.4.4 и рис.4.14, 4.15. Данные, представленные в табл 4.4, получены, исходя из условия постоянства потенциала поверхности частиц при вариации степени перекрытия ДС и концентрации электролита в дисперсионной среде (табл.

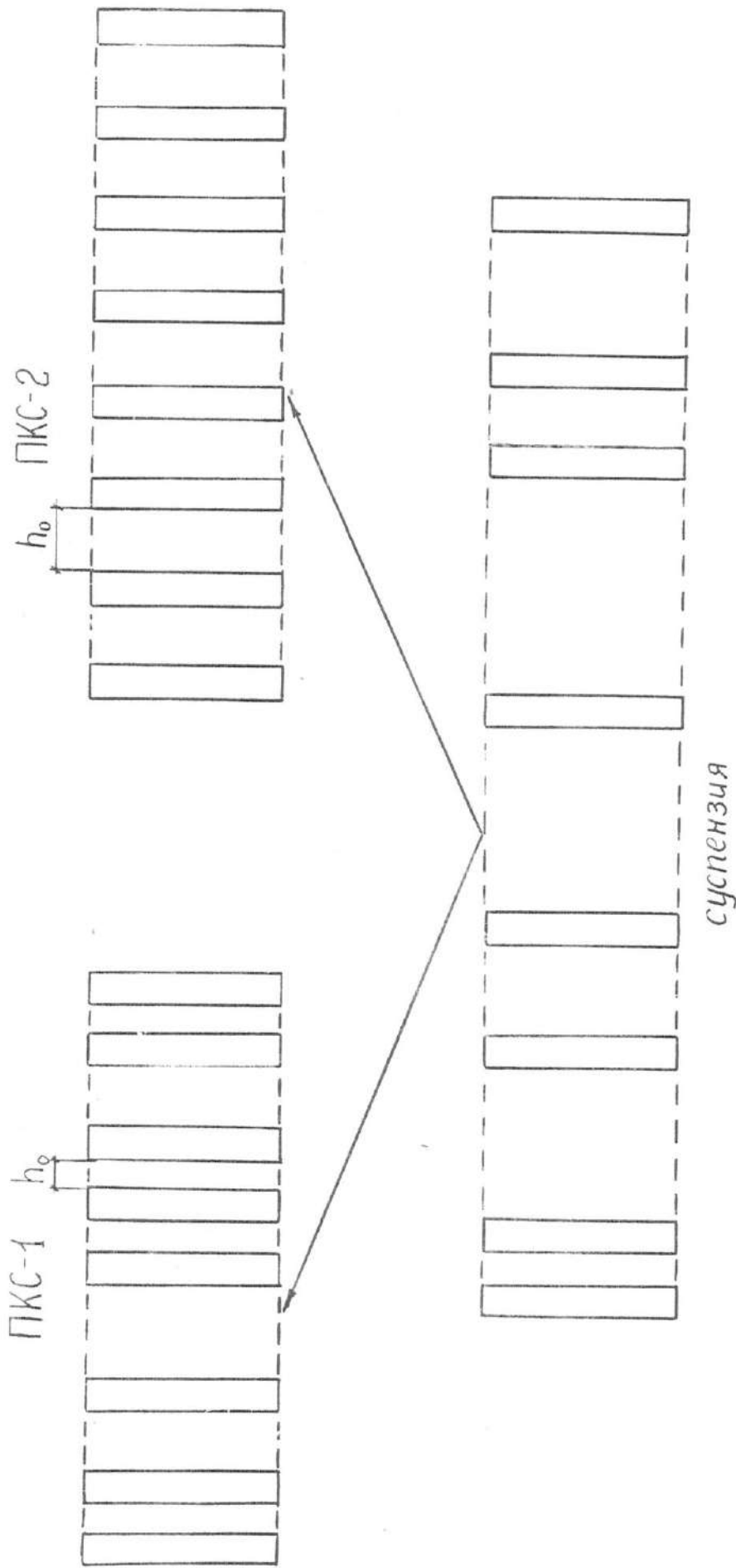


Рис. 4.13. Схема к расчету отрицательной адсорбции в диффузной части ДС при образовании ПКС.

4.4а), а также условия постоянства заряда (табл. 4.4б). Расчеты выполняли следующим образом. В формуле (2.24), полагая $Ud \rightarrow 0$ *) находили K , а затем, принимая в бесконечно разбавленном растворе электролита $U_1 = -5/137$, вычисляли φ_1 из выражения (2.23). Зная параметры K и φ_1 , можно вычислить h из уравнения (2.22). При этом для концентрации фосфат-ионов были взяты значения 0,01; 0,0178; 0,0625 и 0,25 г-экв/л, для которых известны равновесные расстояния $h_0/140$. Очевидно, что средние расстояния в суспензии при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:100, значительно превышают определенные таким образом расстояния h_0 . Следовательно, можно рассмотреть два различных объема дисперсионной среды: свободный V_e^f , в котором отсутствуют дисперсные частицы, и связанный V_e^c , соответствующий зазорам между поверхностями алюмосиликатных слоев. Далее, по формулам (2.22) и (2.21) вычисляли распределение потенциала U и концентрации анионов в ДС. Зная среднюю концентрацию фосфат-ионов в ДС и объем V_e^c , рассчитывали общее количество фосфат-ионов в зазоре между частицами, а из баланса массы - концентрации C_e^f . Аналогичным образом поступали для случая перекрытых ДС, хотя здесь процедура нахождения распределения потенциала и концентрации в зазоре между частицами была обратной: по известному значению h_0 и U_1 определяли параметр K из выражения (2.22), а затем - соответствующие значения U и $C^-(x)$. Величина Γ_{ds}^s ($U_1 U \Gamma_{ds}^s$)

$$\Gamma_{ds} = \frac{(C_0 - C_e^f) V_e^f}{m} \quad (4.26)$$

представляют адсорбцию фосфат-ионов в диффузной части ДС, а разность

$$\Delta \Gamma_{ds} = \Gamma_{ds}^s - \Gamma_{ds} \quad (4.27)$$

характеризует её изменение в результате агрегации частиц.

*) Считали, что $Ud = -1 \cdot 10^{-3}$, поскольку $Ud = 0$, $h = \infty$

Продолжение таблицы

	1	2	3	4	5
б) условие постоянного заряда поверхности					
неперекрываемые ДС	$h \cdot 10^6, \text{ см}$	6,20	4,58	2,33	1,07
	$C_p^c; \text{ г-экв/дм}^3$	$8,46 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$5,52 \cdot 10^{-2}$	0,229
	$C_p^f; \text{ г-экв/дм}^3$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$6,32 \cdot 10^{-2}$	0,251
	$V_p^c, \text{ см}^3$	22,70	16,77	8,54	3,92
	$V_p^f, \text{ см}^3$	77,30	83,23	91,46	96,08
	$T_{ds} \cdot 10^6, \text{ экв/см}^3$	95,5	117,5	171,2	227,3
перекрываемые ДС	$h_0 \cdot 10^6, \text{ см}$	1,33	1,02	0,59	0,35
	$C_p^c; \text{ г-экв/см}^3$	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-2}$	0,181
	$C_p^f; \text{ г-экв/см}^3$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$6,32 \cdot 10^{-2}$	0,251
	$V_p^c, \text{ см}^3$	4,85	3,74	2,17	1,28
	$V_p^f, \text{ см}^3$	95,15	96,26	97,83	98,72
	$-T_{ds}^s \cdot 10^6, \text{ экв/см}^3$	101,4	127,1	188,2	242,7
$-\Delta T_{ds} \cdot 10^6, \text{ экв/см}^3$	5,9	9,6	17,0	15,4	

Подобным путем проведены расчеты и при условии постоянства заряда поверхности частиц (табл. 4.46). При этом параметр φ_1 определяли из выражения [183]:

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{\operatorname{sh}(u_\infty/2)}{\operatorname{ctg} \theta} \quad (4.28)$$

где $\operatorname{sh} \theta = K$, u_∞ - безразмерный потенциал диффузной части ДС для изолированного (неперекрываемого) ДС. Формула (4.28) может быть записана в виде:

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{K \operatorname{Sn}(u_\infty/2)}{\sqrt{1-K^2}} \quad (4.29)$$

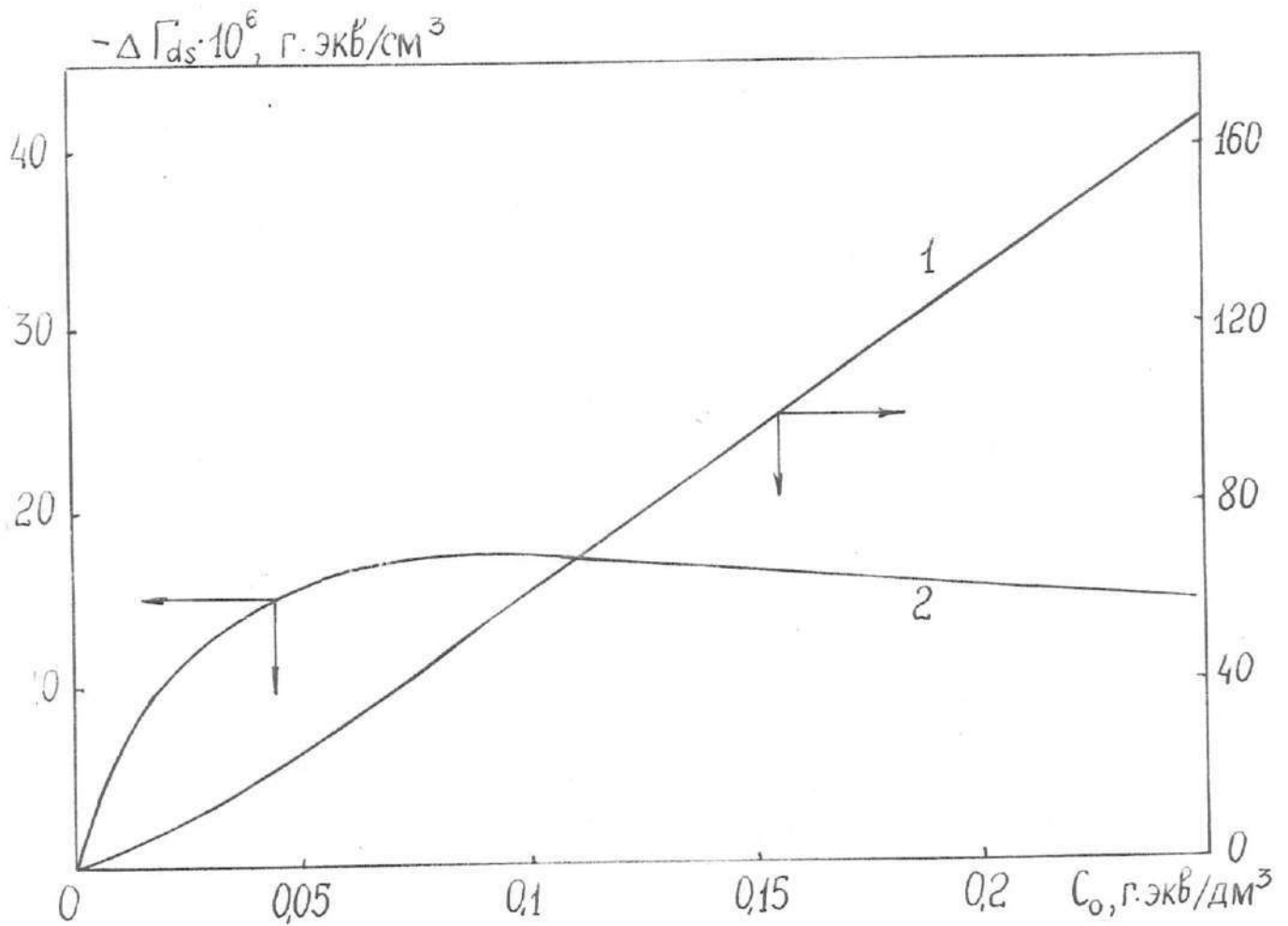


Рис. 4.14. Зависимость изменения отрицательной адсорбции фосфат-ионов в диффузной части ДС вследствие агрегации частиц от концентрации электролита в дисперсионной среде при постоянстве потенциала ($U_{\Gamma} = -5$ (кривая 1) и заряда поверхности (кривая 2)).

Потенциал ψ_{∞} находили, полагая в разбавленных растворах электролитов ($C_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ г-экв/дм³) заряд поверхности σ_0 , равным $1,39 \cdot 10^{-6}$ кл/см² /136/, из формулы:

$$Sh(\psi_{\infty}/2) = \sqrt{\frac{\pi}{2 \epsilon \epsilon_0 \theta}} \cdot \sigma_0 \quad (4.30)$$

при произвольных концентрациях ионов в дисперсионной среде. Для указанных выше концентраций величина ψ_{∞} составляет соответственно: 2,02; 1,62; 0,92 и 0,47.

Анализ результатов, приведенных в таблице 4.4 позволяет сделать следующие выводы:

1. Как для модели постоянства потенциала, так и для модели постоянства заряда отрицательная адсорбция фосфат-ионов в диффузной части ДС является весьма значительной и превышает по абсолютной величине предельные адсорбции Γ_p , обнаруживаемые в опыте приблизительно на порядок. Таким образом, адсорбция фосфат-ионов в ионной части ДС должна составлять около $(2 - 3) \cdot 10^{-4}$ г-экв/см³.

2. Перекрытия ДС приводят к росту абсолютных величин отрицательной адсорбции. Существует довольно сильное различие в значениях $\Delta \Gamma_{ds}$ для двух рассмотренных моделей перекрытия ДС (рис.4.14). При постоянстве потенциала (рис.4.14, кривая 1), наблюдается монотонный близкий к линейному рост величин $|\Delta \Gamma_{ds}|$ по мере повышения концентрации электролита в дисперсионной среде. Наоборот, при условии постоянства заряда возрастание $|\Delta \Gamma_{ds}|$ при малом содержании ионов сменяется областью, в которой значения $\Delta \Gamma_{ds}$ практически не изменяются (рис.4.14, кривая 2). По-видимому, наиболее реалистичным является второй случай; именно при условии постоянства заряда поверхности дисперсных частиц ранее /136/ было получено удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными данными, относящимися к взаимодействию элементарных слоев монтмориллонита в растворах электролитов.

Значение ΔT_{ds} найдено, исходя из предположения о том, что все дисперсные частицы слипаются друг с другом с образованием ПКС-I; при этом взаимное расположение микрообъектов характеризуется сохранением разделяющей их жидкой прослойки, толщина которой соответствует экспериментальным данным /140/. Однако, вероятно, больший практический интерес представляет состояние агрегатного равновесия, когда в системе имеется определенное распределение агрегатов по размерам, характеризуемое средним значением \bar{m} и дисперсией. Если это - нормальное распределение (такой вывод можно сделать, например, на основании работы /135/), то для линейной модели суспензий монтмориллонита (рис.4.13) имеем:

$$N = \frac{2m}{\bar{m}} \quad (4.31)$$

где N - число невзаимодействующих ДС в суспензии с концентрацией частиц m , 1/см, тогда число P взаимодействующих ДС составляет:

$$P = \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} m \quad (4.32)$$

Расчет адсорбции T_{ds} при различных степенях агрегации \bar{m} проводили, варьируя значения C_0 и m , аналогично тому, как это делали при вычислении данных, представленных в табл.4.4. Полученные результаты иллюстрирует рис.4.15. В общем случае уже при сравнительно малых степенях агрегации сильно проявляется эффект эксклюзии анионов; предельное значение T_{ds} , асимптотически достигаемое при бесконечной степени агрегации, очевидно, как это следует, в частности, из данных табл.4.4, определяется исходной концентрацией фосфат-ионов, потенциалом ДС и расстоянием h_0 . Сильная зависимость отрицательной адсорбции анионов в ДС от степени агрегации уже при сравнительно низких значениях \bar{m} , позволяет сделать вывод, что эксклюзия анионов может оказывать существенное влияние на измеряемые адсорбции T_e даже в разбавленных дисперсных системах.

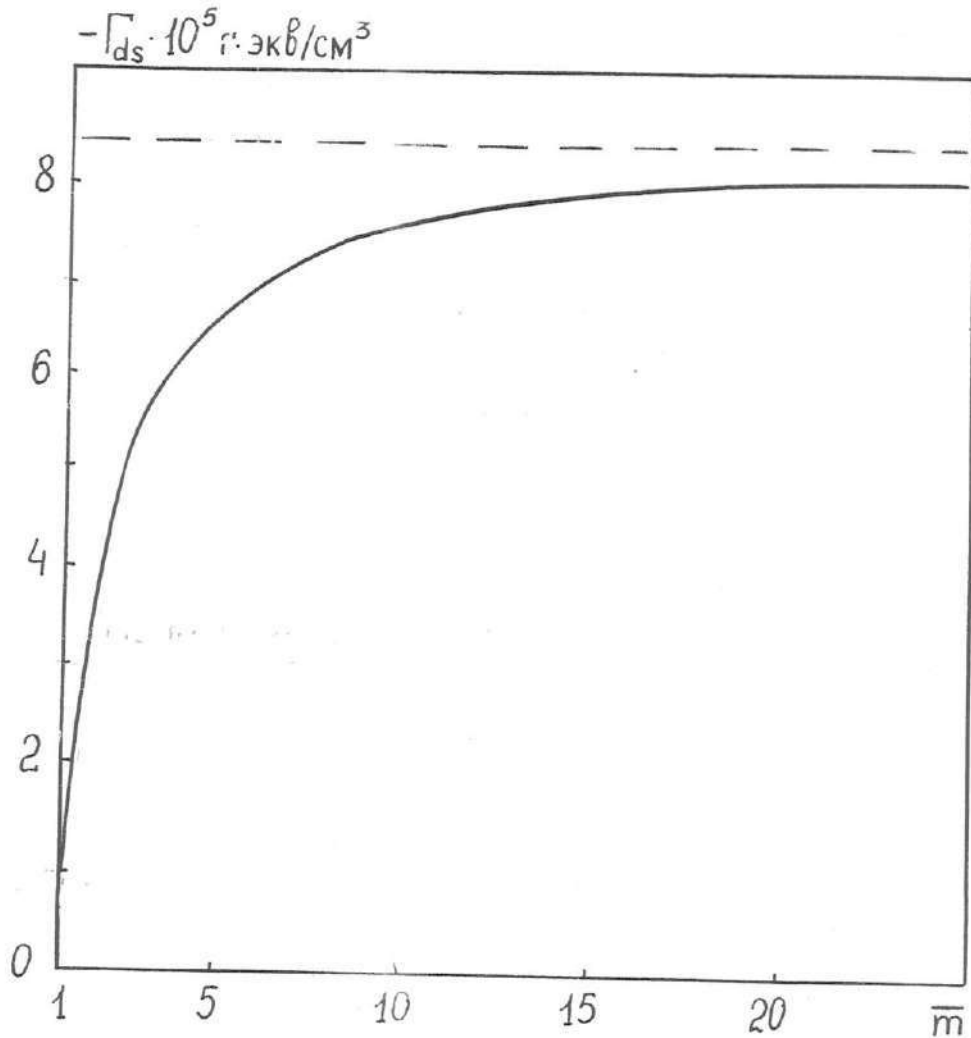


Рис. 4.15. Зависимость отрицательной адсорбции фосфат-ионов в диффузной части ДС от степени агрегации частиц. При расчетах полагали $C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ г-экв/дм³, $\alpha_I = -5$, $h_0 = 1,83 \cdot 10^{-6}$ см (определено при экстраполяции зависимости $h(I/\sqrt{C})$ на рис. 2.5) и $m = 1,075 \cdot 10^5$ 1/см.

б) ПКС-2. Рассмотрение ПКС-2, как особых систем, существующих в условиях стесненного объема, когда средние расстояния между поверхностями дисперсных частиц меньше равновесных расстояний λ_0 /107/, представляет определенные методические трудности в рамках использованной модели, поскольку возникает вопрос о том, что является свободным объемом и какова начальная концентрация ионов в этом свободном объеме.

При оценках отрицательной адсорбции фосфат-ионов в ПКС-2 исходили из того, что при экспериментальных исследованиях могут возникать две ситуации. Рассмотрим ПКС-2, сосуществующую с объемом дисперсионной среды, из которой она получена. В результате эксклюзии концентрации анионов в объеме раствора и в зазоре между поверхностями в общем случае не совпадают (рис.4.16) и отличаются от исходного значения C_0 . Можно вычислять адсорбцию T_{ds} либо на основании измерения C_e^f свободного раствора, либо принимая начальную концентрацию дисперсионной среды, равной C_0 . Очевидно, что значение T_{ds} не зависит от начального объема дисперсионной среды.

Результаты расчета величины T_{ds} для двух концентраций электролита представлены на рис. 4.17. Различие в двух подходах к оценке адсорбции анионов в диффузной части ДС следует из сопоставления кривых, имеющих одинаковые обозначения. Рис.4.17(б) по виду практически не отличается от рассмотренной ранее зависимости эксклюзии от степени агрегации (рис.4.15). Это не только внешнее сходство; оба рисунка фактически отражают влияние изменения средних расстояний между частицами на отрицательную адсорбцию в диффузной части ДС.

Экстремальному характеру кривых на рис.4.17(а) можно дать следующее объяснение. По мере сближения частиц, начиная со сравнительно больших расстояний, отрицательная адсорбция в диффузной части ДС возрастает благодаря перераспределению потенциала в пере-

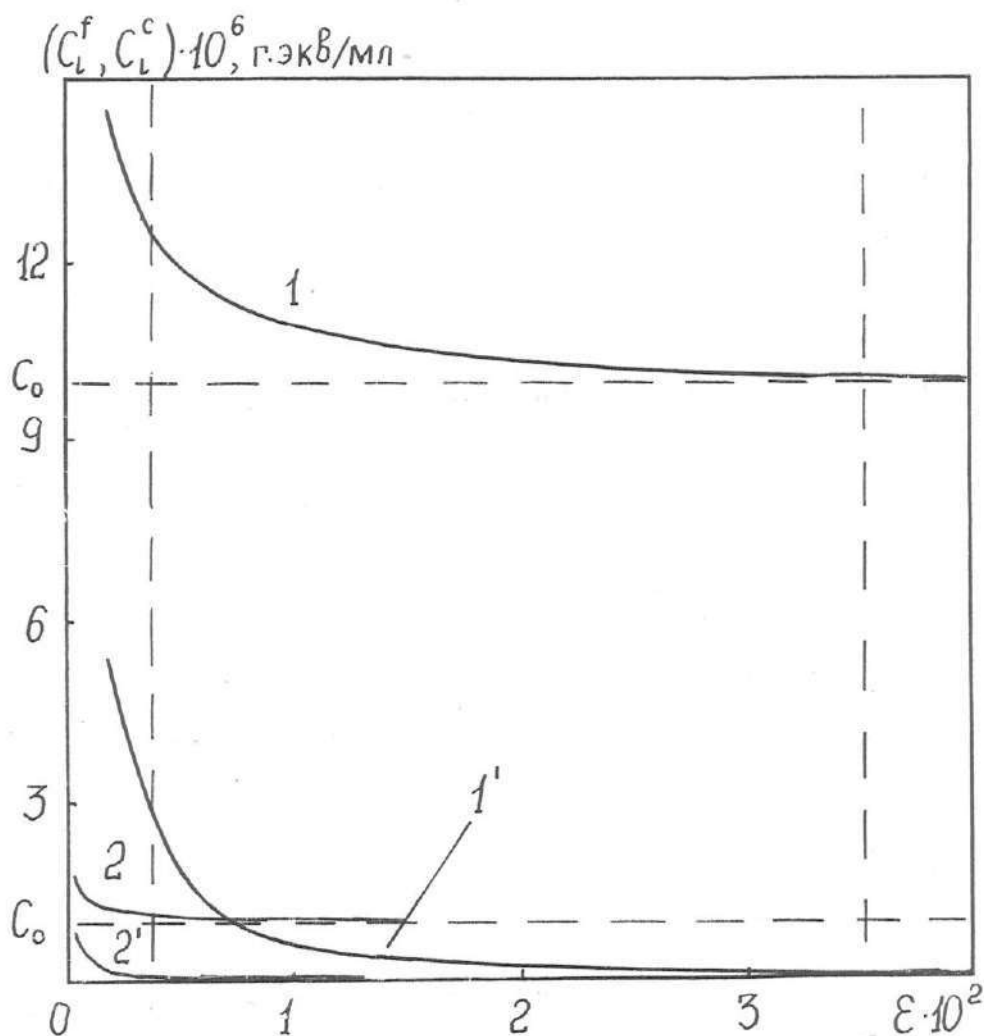


Рис. 4.16. Зависимость концентрации фосфат-ионов в объеме дисперсионной среды (кривые 1, 2) и в зазоре между поверхностями частиц (кривые 1', 2') от концентрации дисперсионной фазы для ПКС-2 при различной концентрации C_0 в дисперсионной среде: 1, 1' - 10^{-3} г-экв/дм³ и 2, 2' - 10^{-4} г-экв/дм³. Горизонтальные пунктирные линии отвечают исходному содержанию фосфат-ионов в растворе, вертикальные - диапазону варьирования величины ϵ в наших экспериментах при изучении адсорбции.

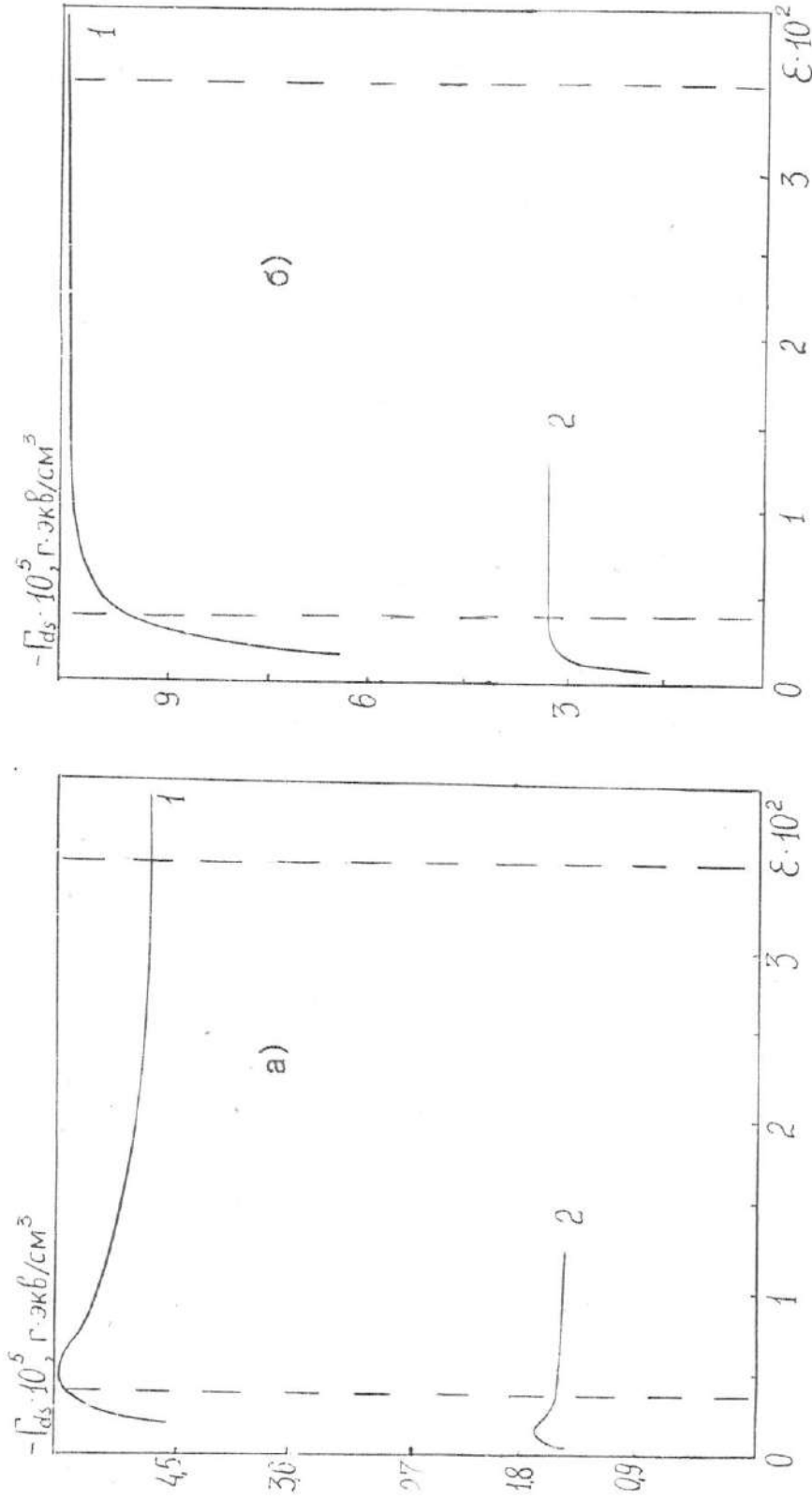


Рис. 4.17. Зависимость адсорбции фосфат-ионов в диффузной части ДС от концентрации дисперсной фазы для ПКС-2 при двух различных концентрациях электролита в дисперсионной среде: $1 \cdot 10^{-4}$ (кривая 1) и $1 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л (кривая 2). При расчетах полагали начальную степень перекрытия ДС, отвечающей потенциалу ψ_d , равному 0,1, а адсорбцию вычисляли либо из равновесной концентрации C_i^* в ПКС-2 (а), либо из начальной концентрации C_0 (б); $\psi_1 = -5$.

крытых ДС. Однако при сильном перекрытии в свободный объем отжимается жидкость, практически не содержащая анионов, что приводит к уменьшению концентрации фосфатов, воспринимаемое как положительная адсорбция. Отметим, что для диапазона концентрации твердой фазы исследованного нами в опытах по изучению кинетики адсорбции, должна наблюдаться значительная эксклюзия анионов, которая в случае возникновения ПКС-2 при условии низкого содержания фосфат-ионов в дисперсной среде существенно нивелирует измеряемые величины адсорбции.

4.5. Изучение диффузии фосфат-ионов в межплоскостных пространствах набухшего *Na*-монтмориллонита.

4.5.1. Теория метода.

Теоретическое рассмотрение диффузии сорбирующихся компонентов в почвах с учетом их адсорбции было предпринято в ряде работ /162-183, 184/. При этом сложность сопоставления теоретических и экспериментальных данных заключается в том, что, как правило, решение соответствующих уравнений диффузии получено для концентраций порового раствора, которые чрезвычайно трудно измерить. Наоборот, весьма просто при использовании метода радиоактивных индикаторов определить общую активность в некотором даже очень малом объеме пробы и тем самым найти концентрацию молекул (ионов) одновременно в свободном и в связанном состоянии. Поэтому основной нашей задачей, поставленной в данном разделе, было получить зависимость между содержанием радиоактивной метки в ориентированных слоях *Na*-монтмориллонита как функцию времени и расстояния. Следуя предложенному в работе ¹⁶²/1/ подходу, будем полагать, что процесс диффузионного переноса осуществляется в соответствии с уравнением Фика, а скорость их поглощения частицами дисперсной фазы характеризуется уравнением первого порядка. Последнее предположение, как пока-

зано в разделах 4.1-4.3, является справедливым при достаточно низких концентрациях фосфат-ионов в растворе.

Тогда

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \kappa c \quad (4.33)$$

где c - концентрация радиоактивного индикатора в поровом растворе.

Проинтегрируем выражение (4.33) по x в пределах от x до ∞ :

$$\int_x^{\infty} \frac{\partial c}{\partial t} dx = D \int_x^{\infty} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \kappa \int_x^{\infty} (c_e) dx \quad (4.34)$$

Поскольку функция $c(x,t)$ является гладкой, имеющей непрерывные первые и вторые производные, можно изменить порядок операций дифференцирования и интегрирования [185]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_x^{\infty} c dx \right) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\int_x^{\infty} c dx \right) - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \kappa \int_x^{\infty} c dx \quad (4.35)$$

Обозначим

$$q_f = \int_x^{\infty} c dx$$

По физическому смыслу значение q_f отвечает количеству фосфат-ионов, перешедших в результате диффузии через границу x и находящихся к моменту времени t в свободном состоянии. Тогда имеем:

$$\frac{\partial q_f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 q_f}{\partial x^2} - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \kappa q_f \quad (4.36)$$

Проинтегрируем уравнение (4.36) от 0 до t :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^t q_f dt = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^t q_f dt - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \kappa \int_0^t q_f dt \quad (4.37)$$

Обозначим

$$q_s = \kappa \int_0^t q_f dt \quad (4.38)$$

Величина q_s , очевидно, соответствует количеству необратимо сорбированных в слое (x, ∞) фосфат-ионов за время t . Общее количество

фосфат-ионов q , прошедшее через границу x за время t составляет:

$$q = q_f + q_s \quad (4.39)$$

С учетом выражения (4.38) из (4.37) получим:

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 q_s}{\partial x^2} - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \kappa q_s \quad (4.40)$$

Важно отметить, что коэффициенты уравнений (4.36) и (4.40) совпадают; складывая их, приходим к окончательному дифференциальному уравнению второго порядка в частных производных относительно количества (не концентрации!) диффундирующих фосфат-ионов, которое только формально оказывается тождественным уравнению Фика со стоковым членом:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \kappa q \quad (4.41)$$

Уравнение (4.41) необходимо проинтегрировать, в соответствии с разработанной методикой (см. раздел 3.3) при следующих начальном и граничных условиях:

$$q(0,0) = q_0 \delta(x) \quad (4.42)$$

где $\delta(x)$ - дельта-функция Дирака, q_0 - количество внесенных фосфат-ионов. Начальное условие (4.42) характеризует внесение радиоактивной метки в виде предельно тонкой линии в слой Na -монтмориллонита.

$$q(\infty, t) = 0 \quad \frac{dq}{dx}(\infty, t) = 0 \quad (4.43)$$

и

$$\frac{dq}{dx}(0, t) = 0 \quad (4.44)$$

Условие (4.43) отражает ограниченность времени наблюдения, т.е. конечность распространения диффузионного фронта за определенный интервал времени, а условие (4.44) - отсутствие потока вещества через границу $x = 0$ вследствие симметрии.

Решение задачи (4.41) при условиях (4.42) - (4.44) известно

/186/ и имеет вид:

$$q = \frac{q_0}{2} \left[\exp\left(-x\sqrt{\frac{B}{D}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{Bt}\right) + \exp\left(x\sqrt{\frac{B}{D}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{Bt}\right) \right] \quad (4.45)$$

где $B = (1-\varepsilon)K/\varepsilon$.*)

Оно позволяет при известных значениях параметров ε , D и K найти количество радионуклида q , продиффундировавшее через произвольную границу x (прямая задача). Однако можно поставить и решить обратную задачу: по известному распределению q отыскать такую пару величин D и K , полагая, что отношение ε известно из опыта, которые, будучи подставлены в формулу (4.45), обеспечивали бы минимум среднеквадратичного отклонения. Обратная задача, в принципе, может иметь множество решений.***) Поэтому в дальнейшем при нахождении параметров K и D , исходя из экспериментально определяемого распределения $q(x)$, при различных временах t находили некоторую область значений (K, D) , в которой различие между теоретическими и экспериментальными значениями q были минимальны. Очевидно, для ряда времен эти значения должны быть одинаковыми.***)

*) Уравнение (4.45) характеризует изменение количества вещества. В случае применения метода радиоактивной метки, поскольку количество распадов (или активность) пропорционально содержанию вещества, оно может быть записано в терминах активности A . Этим обстоятельством мы будем пользоваться при представлении экспериментальных данных, а также при их сопоставлении с результатами теоретического анализа.

**) Доказательство единственности решения представляет весьма сложную самостоятельную задачу /187/.

***) Таким образом, с учетом погрешности измерений q , составляющей $\pm 5\%$, пересечение множеств (K_i, D_i) для различных t , представляет искомую область параметров K и D .

4.5.2. Экспериментальное исследование коэффициентов диффузии фосфат-ионов в межплоскостных пространствах набухшего *Na*-монтмориллонита в растворах электролита.

На рис 4.18 - 4.20 представлены зависимости относительной активности в слоях набухшего *Na*-монтмориллонита при концентрации *NaCl* в дисперсионной среде, равной 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2}$ и $0,25$ г-экв/дм³. для трех различных времен: 51, 85 и 165 суток (кривые 1-3, соответственно). Согласно результатам работы /139/ и рис.2.5 такому содержанию электролита в системе отвечают межплоскостные расстояния 13,3; 6,5 и 3,5 нм, соответственно.

Обращает на себя внимание очень низкая скорость распространения фосфат-ионов в слоистом алюмосиликате: радиоактивный индикатор не достигает расстояния 3 см от места внесения даже в течение 165 дней. В первом приближении можно сказать, что скорость диффузии зависит от межплоскостных расстояний. Этот вывод, в частности, следует из сопоставления кривых 3 на рис.4.18 - 4.20: в то время как при сравнительно низком содержании электролита в дисперсионной среде через 165 дней радиоактивный индикатор обнаруживался на расстоянии 2,5 см от места внесения, его присутствие при концентрации *NaCl*, равной $0,25$ г-экв/дм³, на этих расстояниях не установлено.

Обработка экспериментальных данных с использованием формулы (4.45) позволила сделать вывод, что для каждого времени наблюдения существует бесконечный набор параметров (D, k), обеспечивающий минимум среднеквадратичного отклонения теоретических и экспериментальных данных. В качестве примера на рис.4.21 для двух времен наблюдения приведены эти множества, представляющие прямые. Последний результат не является неожиданным. Как следует из формулы (4.45), при достаточно больших временах наблюдения, когда

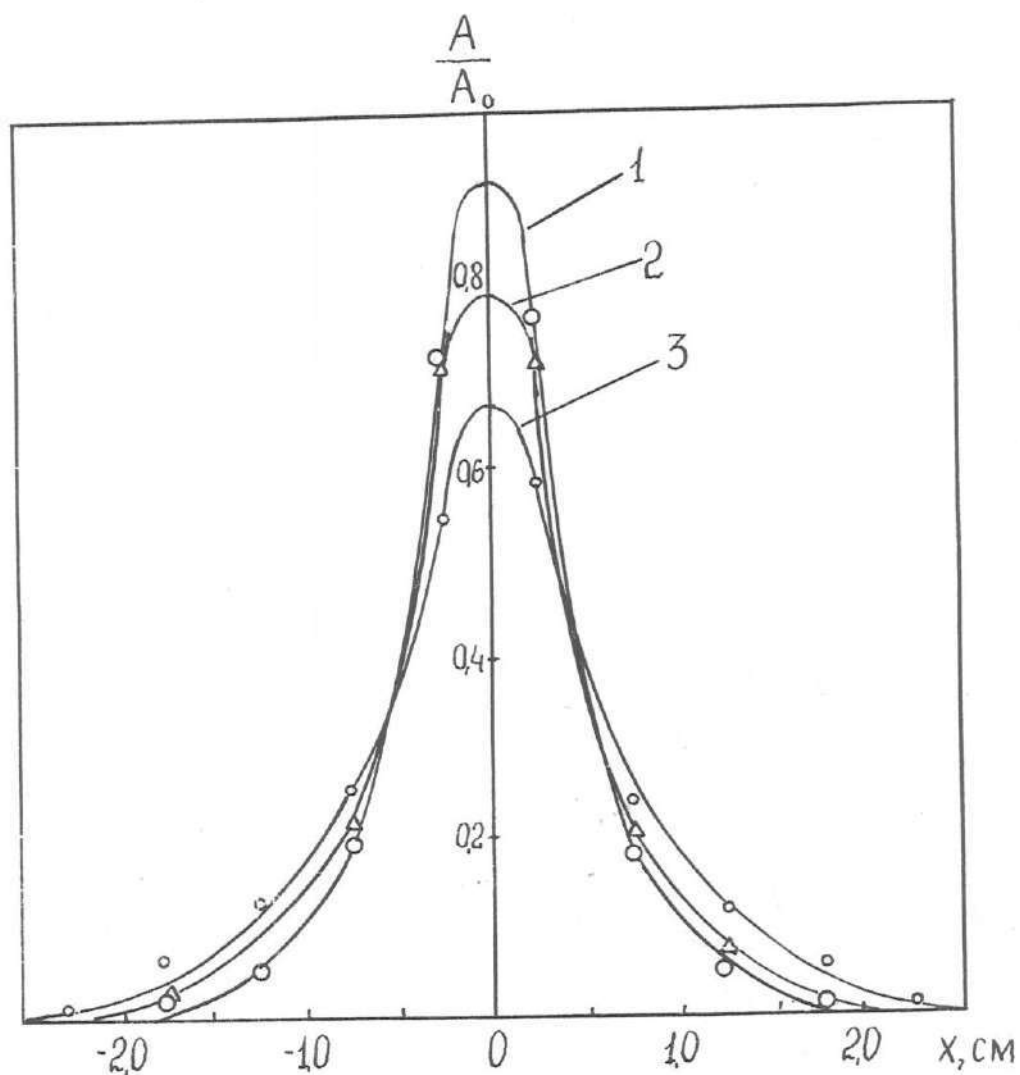


Рис. 4.19. Зависимость относительной активности A/A_0 в слоях Na-монтмориллонита от расстояния при времени наблюдения 51, 85 и 165 суток (кривые 1-3, соответственно). Концентрация NaCl составляет $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

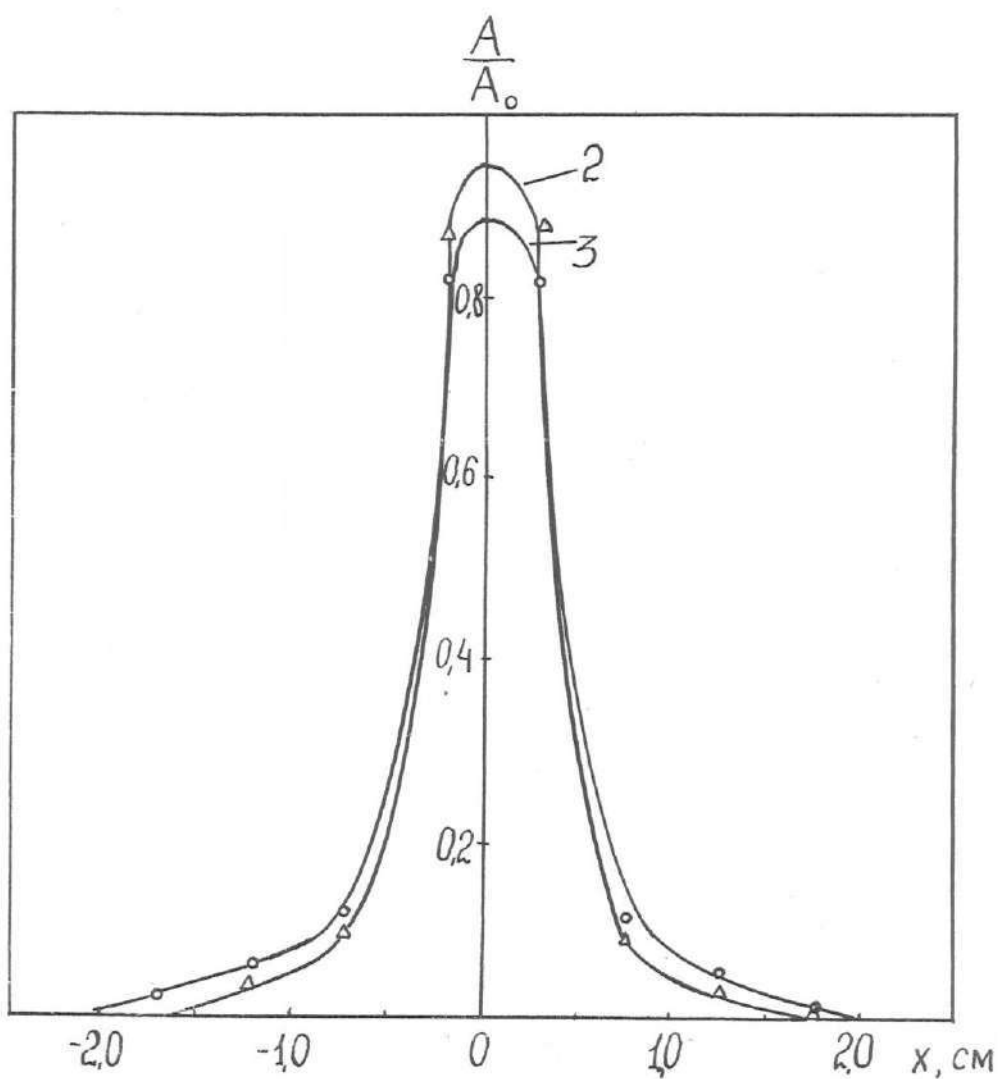


Рис. 4.20. Зависимость относительной активности A/A_0 в слоях Na-монтмориллонита от расстояния при времени наблюдения 85 и 165 суток (кривые 2 и 3, соответственно). Концентрация NaCl составляет 0,25 моль/дм³.

$$x \ll 2\sqrt{Dt} \quad (4.46)$$

и $\beta t \gg 1 \quad (4.47)$

она может быть представлена в виде /188/:

$$Q = Q_0 \exp\left(-x\sqrt{\frac{\beta}{D}}\right) \quad (4.48)$$

т.е. показатель экспоненты в выражении (4.48) является инвариантным относительно отношения β/D , а следовательно, и κ/D .

Уравнение (4.48) отражает тот факт, что при $t \rightarrow \infty$ распределение радионуклида в Na -монтмориллоните становится стационарным, не зависящим от времени. Это может иметь место только в том случае, когда адсорбция ионов происходит необратимо, т.е. энергия адсорбции очень велика. Это оказывается справедливым для фосфат-ионов, и не выполняется для катионов Na^+ (приложение П.5), для которых необходим учет процессов десорбции. Количество ионов Na^+ , десорбирующихся в единицу времени, будет определяться как энергией их связи, так и их содержанием в адсорбированном состоянии, т.е. Q_s . Поэтому использование формулы (4.45) для нахождения постоянных β и D на основании результатов экспериментальных исследований диффузии $^{22}Na^+$, аналогично тому, как это имеет место для фосфат-ионов, не представляется возможным.

Очевидно, в точке пересечения, отвечающей координатам D_{opt} и κ_{opt} (рис. 4.21) должен наблюдаться минимум среднеквадратического отклонения для обеих кривых, представленных на рис. 4.18. В связи с погрешностью измерений и с возможным неконтролируемым различием в подготовке образцов обычно получали для трех времен наблюдения три точки пересечения (D_L, κ_L) , где $L = 1, 2, 3$. Поэтому для нахождения общих одинаковых значений параметров для каждой концентрации электролита в дисперсионной среде поступали следующим образом. Прежде всего устанавливали диапазон варьирования величин D и κ . Затем, перебирая с некоторым шагом все возможные значения, находи-

ли такую пару параметров D и K в фиксированных интервалах их изменения, которая обеспечивала минимум суммы среднеквадратичных отклонений для всех времен наблюдения. Пример сопоставления теоретических и экспериментальных результатов с использованием найденных таким путем параметров D и K показан на рис. 4.22. Программа для расчетов на ПЭВМ дана в приложении П.6. Там же (приложение П.7) представлены рисунки, аналогичные рис. 4.21 и 4.22, для других концентраций электролита.

Зависимость значений D и K от концентрации N_{all} , и следовательно, от расстояний h_0 характеризует таблица 4.5.

Таблица 4.5

Эффективные коэффициенты диффузии и константы скорости поглощения фосфат-ионов в ориентированных слоях Na -монтмориллонита

Концентрация г-экв/дм ³	$h_0 \cdot 10^8$, см	ϵ	$D \cdot 10^6$, см ² /с	$B \cdot 10^5$ с ⁻¹
0,01	132,5	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \pm 0,10$	$1,1 \pm 0,4$
0,05	65,1	0,15	$1,12 \pm 0,07$	$5,6 \pm 0,4$
0,25	34,9	0,28	$0,97 \pm 0,08$	$0,9 \pm 0,3$

В табл. 4.5 приведены определенные нами значения эффективного коэффициента диффузии D и константы скорости массообмена B для трех исследованных концентраций N_{all} в дисперсионной среде. Здесь же указаны равновесные расстояния h_0 и величины ϵ , отвечающие различной степени набухания минерала. Как следует из этих результатов, по мере увеличения содержания N_{all} в системе и, соответственно, при уменьшении толщины жидкой прослойки, разделяющей частицы, коэффициенты диффузии закономерно уменьшаются, хотя при изменении расстояний h_0 в четыре раза такое уменьшение составляет всего 10-20%. Представляет интерес сопоставить эти значения с коэффициентом диффузии фосфат-ионов в объеме раствора D_0 . Вследствие того, что в

литературе отсутствуют подобные данные, величину D_0 вычисляли из уравнения Эйнштейна

$$D_0 = \frac{\theta}{6\pi\eta r_0} \quad (4.49)$$

где η - вязкость воды, r_0 - радиус иона. При расчетах полагали $\eta = 1 \cdot 10^{-2}$ пуаз, $r_0 = 1,5 \cdot 10^{-8}$ см /189/. Результаты сопоставления представлены на рис.4.23 (кривая I).

Найденные значения D приблизительно на порядок меньше коэффициентов диффузии фосфат-ионов в объеме раствора. По-видимому, такие различия не могут быть объяснены несоответствием радиусов ионов, найденных различными методами /189/, т.к. в противном случае необходимо для r_0 принять значение, равное 0,01-0,02 нм. Вместе с тем, вполне обосновано предполагать, что при движении фосфат-ионов в ориентированных слоях монтмориллонита они преодолевают энергетический барьер, обусловленный электростатическим отталкиванием в ДС отрицательно заряженной коллоидной частицы, аналогично тому, как это имеет место в процессе адсорбции ионов /190/. Тогда для истинного коэффициента диффузии D^* имеем:

$$D^* = D \exp\left(\frac{\Delta\psi_i}{\theta}\right) \quad (4.50)$$

где $\Delta\psi_i$ - электростатический барьер, причем $\Delta\psi_i = \psi_1$.

Расчет потенциалов ψ_1 выполняли в соответствии с моделью постоянства заряда поверхности (см.раздел 4.4.). Функции $\psi_\infty(r)$ и $\psi_1(r)$ характеризуют кривые 3 и 4, а зависимость истинного коэффициента диффузии фосфат-ионов от толщины прослойки h_0 кривая 2 на 4.23. Отметим, что коэффициенты массообмена β по порядку величины отвечают значениям $\beta_{s,2}$, найденным нами для медленных реакций поглощения фосфат-ионов Na -монтмориллонитом при исследовании кинетики адсорбции (см.раздел 4,2, табл. 4.1).

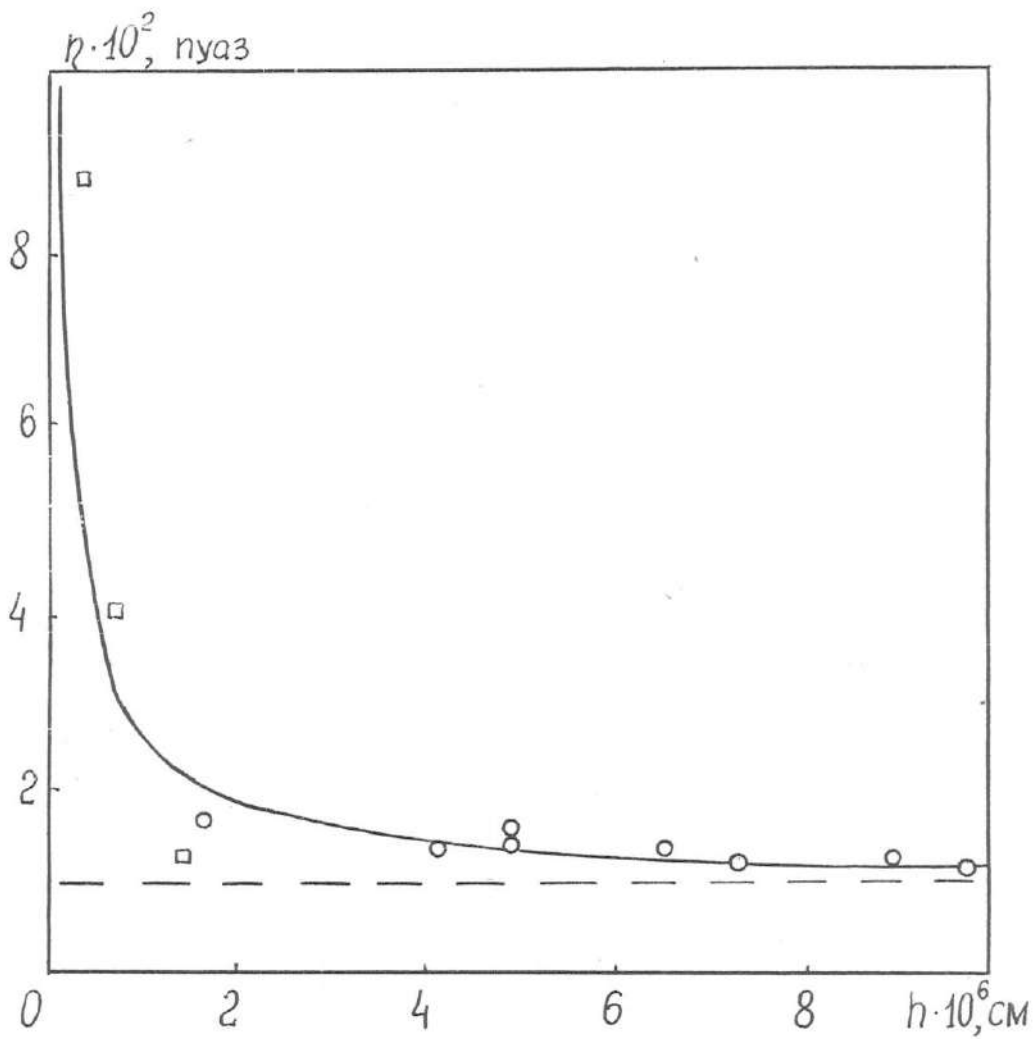


Рис. 4.25. Зависимость вязкости воды от толщины тонкого слоя: o — данные Н.В.Чураева и др. /100/, □ — наши результаты.

Вязкость жидкости в тонких слоях как функция их толщины приведена на рис. 4.24 (кривая 1) и 4.25. Она вычислена, исходя из значений D^* по формуле (4.49), и обнаруживает значительное повышение по мере перехода к более тонким пленкам. Этот результат находится в удовлетворительном качественном и количественном согласии с данными /200, 258/, полученными ранее другими методами и для других систем. Так, на основании исследования диффузии нейтральных молекул в порах силикагеля З.М.Товбина /158/ установила, что вязкость воды при радиусах капилляров около 10 нм увеличена в 17 раз по сравнению с вязкостью воды в объеме раствора (рис. 4.24, кривая 2). Н.В.Чураев и др. /100/ для кварцевых капилляров, изучая более толстые жидкие прослойки, нашли сравнительно слабое повышение вязкости около 20-30% (рис. 4.25). Приблизительно такое изменение вязкости обнаружено и нами при $h_0 = 13,25$ нм.

Таким образом, замедление диффузии фосфат-ионов в межслоевых зазорах *Na*-монтмориллонита вследствие изменения структуры жидкости в пристенных слоях может сказываться на кинетике адсорбции лишь при сравнительно высоких концентрациях электролита в системе порядка 0,1 г-экв/дм³. Что касается более низкого содержания ионов в дисперсионной среде, то главная причина медленной миграции фосфат-ионов в тонкой пленке заключается в их адсорбции, которая в основном определяет градиент концентрации в поровом растворе.

В то время как вязкость воды по мере уменьшения h_0 вплоть до 4,0 ÷ 6,0 нм изменяется не столь существенно, из наших результатов, а также результатов работы /158/ следует, что в более тонких слоях можно ожидать резкого повышения значений ζ приблизительно на порядок и более по сравнению с объемными величинами. Очевидно, что это должно сказываться на кинетике адсорбции при "традиционном" способе её измерения, когда навеску воздушно-сухого адсорбента помещают в раствор. Увеличение расстояний между частицами, происходящее

под действием ионно-электростатических и структурных сил, а также сил молекулярного притяжения изменяет отрицательную адсорбцию в ДС, и следовательно, концентрацию фосфат-ионов в объеме раствора.

Особый случай представляет течение воды в зазоре между частицами при высоких концентрациях электролита (см. раздел 4.3), поскольку при этом увеличение межплоскостных зазоров в слоистом силикате может происходить только под влиянием структурных сил. Поэтому представляет интерес, используя данные работы /158/, или результаты экстраполяции зависимости $\eta(h)$ на область малых толщин (рис. 4.25), оценить на основании сведений об отрицательной адсорбции фосфат-ионов в растворах с концентрацией 1 г-экв/дм³ NaH_2PO_4 (см. раздел 4.3) характер изменения структурных сил с расстоянием.

Здесь, однако, возникает известная неопределенность в обсуждении экспериментальных данных, относящихся к массопереносу (диффузия, течение) в тонких жидких слоях /191/. В принципе, существуют две возможности их интерпретации. Во-первых, можно предполагать, что структура жидкости, а следовательно, и её вязкость изменяется монотонно, т.е. каждой координате тонкого слоя отвечает некоторое значение вязкости, плавно возрастающее по мере приближения к поверхности. Именно такой подход и был использован выше. Во-вторых, если принять концепцию существования граничных фаз /192/, отделенных от объема жидкости резкой границей раздела, а свойства жидкости за её пределами считать неизменными, можно дать непротиворечивое объяснение наблюдаемым закономерностям уменьшения массопереноса при переходе к более мелким порам и капиллярам. Тот факт, что при высоких концентрациях электролита в дисперсионной среде в межплоскостных зазорах поглощаются только молекулы воды, вызывая повышение концентрации фосфат-ионов в объеме, по-видимому, является подтверждением второго подхода. Поэтому, в дальнейшем при оценке зависимости сил структурного взаимодействия частиц мы использовали оба эти приближения.

4.6. Структурные силы взаимодействия элементарных слоев монтмориллонита.

Ранее (см. раздел 4.3) было обнаружено, что при взаимодействии высококонцентрированных растворов фосфатов с *Na*-монтмориллонитом происходит увеличение содержания фосфат-ионов в дисперсионной среде. Так как при $C_0 = 1$ г-экв/дм³ практически не существует диффузной части ДС, подобная закономерность может быть объяснена, исходя из развитой А.В. Думанским /ГОС/ гипотезы о существовании нерастворяющегося объема воды; изменение его толщины нетрудно найти, зная изменение концентрации фосфат-ионов в объеме дисперсионной среды и удельную поверхность сорбента. Эта зависимость приведена на рис. 4.26 (кривая I) и она близка к экспоненциальной.

Для скорости сближения или удаления двух плоскопараллельных дисков в вязкой жидкости можно записать уравнение Стефана-Рейнольдса /193/:

$$F = - \frac{3\pi\eta z^4}{4t} \left(\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \quad (4.51)$$

где z - радиус дисков, t - время, необходимое для изменения их расстояния от h_0 до h под действием силы F . Выражение (4.51) преобразуется к виду:

$$F = - \frac{3\pi\eta z^4}{2h^3} \frac{dh}{dt} \quad (4.52)$$

Определяя из кривой $h(t)$ значение производной и подставляя аппроксимационные зависимости $\eta(h)$, представленные на рис. 4.24 и 4.25 можно вычислить силу взаимодействия частиц. Однако более удобно для сопоставления найденных таким образом значений F с поверхностными силами взаимодействия отнести их к единице площади:

$$P = - \frac{3\eta z^2}{2} \frac{dh}{dt} \quad (4.52a)$$

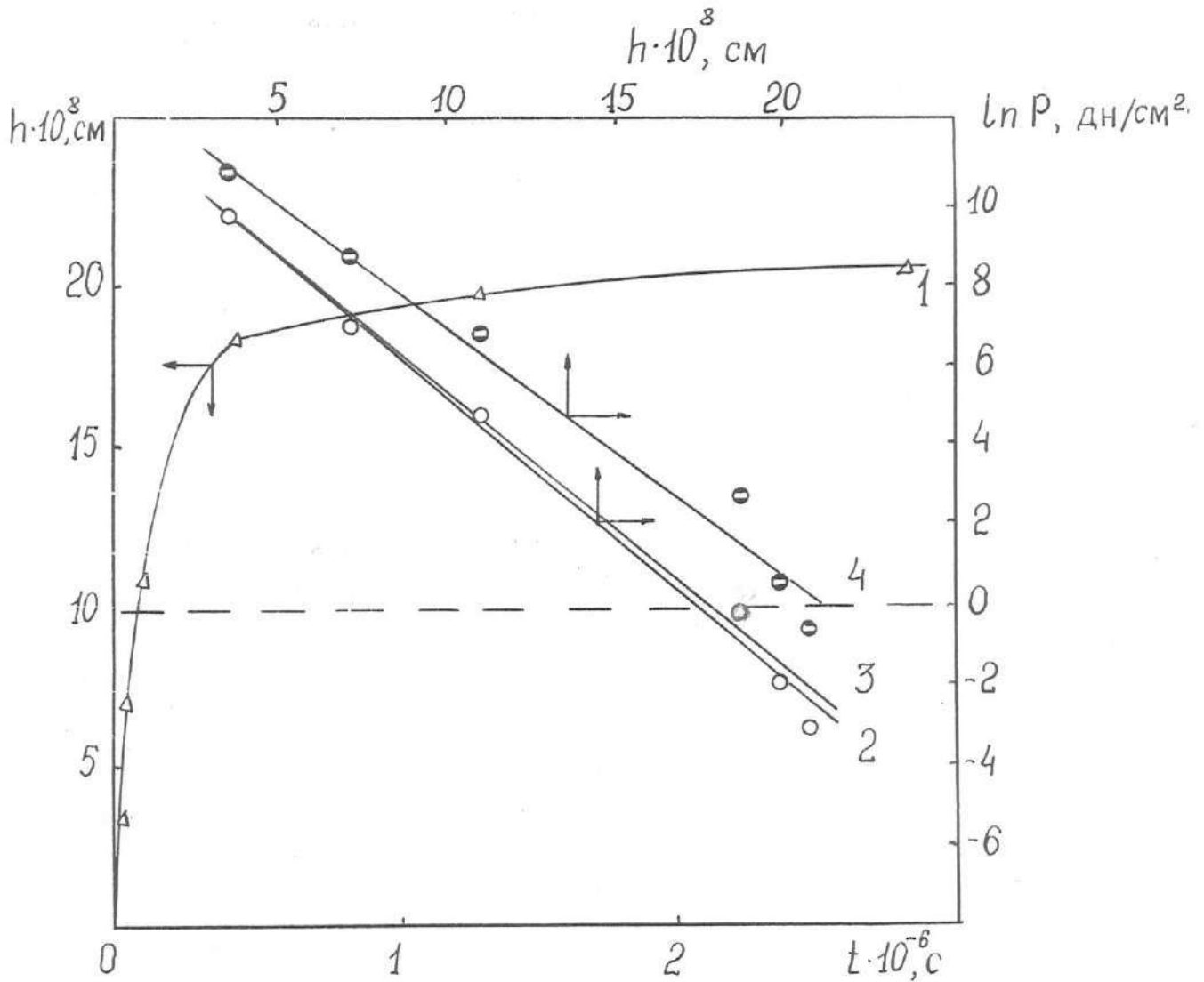


Рис. 4.26. Зависимость расстояния между поверхностями элементарных слоев Na-монтмориллонита от времени взаимодействия с раствором NaH_2PO_4 с концентрацией 1 г-экв/дм³ (кривая 1) и сила взаимодействия частиц, найденная исходя из этой зависимости (прямые 2-4) при предположении о различном изменении вязкости в пристенных слоях: 1 - аппроксимация наших данных и данных Н.В.Чураева [100], 2 - аппроксимация данных З.М.Товбиной, 3 - $\frac{1}{2} = 1$ пуаз. При расчетах полагали $\lambda = 1 \cdot 10^{-4}$ см.

Результаты расчетов силы P для различных аппроксимаций зависимости вязкости от толщины слоя характеризуют прямые 2-4 (рис. 4.26). Как следует из графика, при изменении толщины жидкой прослойки от $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ до $20 \cdot 10^{-8}$ см величины P уменьшаются приблизительно на 5 порядков. Вид аппроксимационных функций сравнительно слабо сказывается на значениях P , для которых в первом приближении справедливо выражение для структурных сил (2.41):

$$P_s = K_0 \exp(-h/\ell_0)$$

Для прямых 2-4, параметры уравнения (2.41), соответственно, равны; $K_0 = 2,00 \cdot 10^5$; $2,12 \cdot 10^5$; $5,09 \cdot 10^5$ дн/см² и $\ell_0 = 1,41 \cdot 10^{-8}$; $1,38 \cdot 10^{-8}$; $1,60 \cdot 10^{-8}$ см. На первый взгляд кажется, что есть удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными данными, относящимися к структурным силам взаимодействия частиц монтмориллонита. Это согласие, во-первых, проявляется в прямолинейной зависимости $P(h)$, а также в близости значений параметра ℓ_0 к найденным ранее для аналогичных систем /123/. Однако имеется ряд обстоятельств, не позволяющих говорить о соответствии найденной функции $P(h)$ структурным силам отталкивания, по крайней мере, в форме, характеризуемой уравнением (2.41):

1. В зависимости $P(h)$ должны быть учтены силы молекулярного притяжения, т.е. она, по-видимому, должна представлять сумму структурных и молекулярных сил. Если воспользоваться выражением (2.33) для P_m , а также найденными значениями K_0 и ℓ_0 для оценки постоянной Гамакера из условия равновесия $P_s = P_m$ при $h_0 = 21,1 \cdot 10^{-8}$ см следует, что постоянная Гамакера A равна около $1 \cdot 10^{-18}$ эрг. Это примерно на 5 порядков меньше обычно наблюдаемых в опыте или вычисляемых из теории значений A /100/.

2. Параметр K в уравнении (2.41) также приблизительно на 4-6 порядков меньше величин K , определенных, например, для лицитина /123/ и слюды /194/.

3. Необходимость учета молекулярных сил притяжения непосредственно следует из теории взаимодействия дисперсных частиц при действии между ними структурных сил [100].

Поэтому нами была предпринята попытка представить полученную зависимость $P(h)$ в виде суммы: *)

$$P(h) = K_0 \exp(-h/\ell_0) + K \exp(-h/\ell) - \frac{A}{6\pi} \left[\frac{1}{h^3} + \frac{1}{(h+2\ell)^3} - \frac{2}{(h+\ell)^3} \right] \quad (4.53)$$

Дополнительным условием при получении информации о значениях параметров, помимо минимума среднеквадратичного отклонения теоретических и экспериментальных данных, являлось равенство нулю суммарной силы взаимодействия при $h_0 = 21,1 \cdot 10^{-8}$ см.

Алгоритм нахождения параметров уравнения (4.53) заключался в следующем. Сначала задавали некоторое значение A и с помощью специальной программы для ЭВМ находили параметры K_0 , K , ℓ и ℓ_0 , обеспечивающие минимум среднеквадратичного отклонения моделируемой функции от найденной в эксперименте в фиксированных точках. Затем проверяли, выполняется ли при найденных значениях параметров условие $P = 0$ при $h = h_0$. Если оно не выполнялось, то изменяли определенным образом величину A и процедуру определения K_0 , K , ℓ и ℓ_0 повторяли.

В результате таких расчетов было установлено, что экспериментально установленное изменение суммарной силы взаимодействия частиц с расстоянием соответствует формуле (4.53), если принять $A = 2 \cdot 10^{-13}$ эрг/см², $K_0 = 3,56 \cdot 10^9$ дм/см², $\ell_0 = 1,24 \cdot 10^{-8}$ см, $K = 7,46 \cdot 10^7$ дм/см², $\ell = 4,23 \cdot 10^{-8}$ см (сплошная кривая 2 на рис. 4.26). Эти

*) Очевидно, полученную зависимость $P(h)$ нельзя аппроксимировать суммой одной экспоненты и степенной функции, поскольку она имеет линейный характер в полулогарифмических координатах.

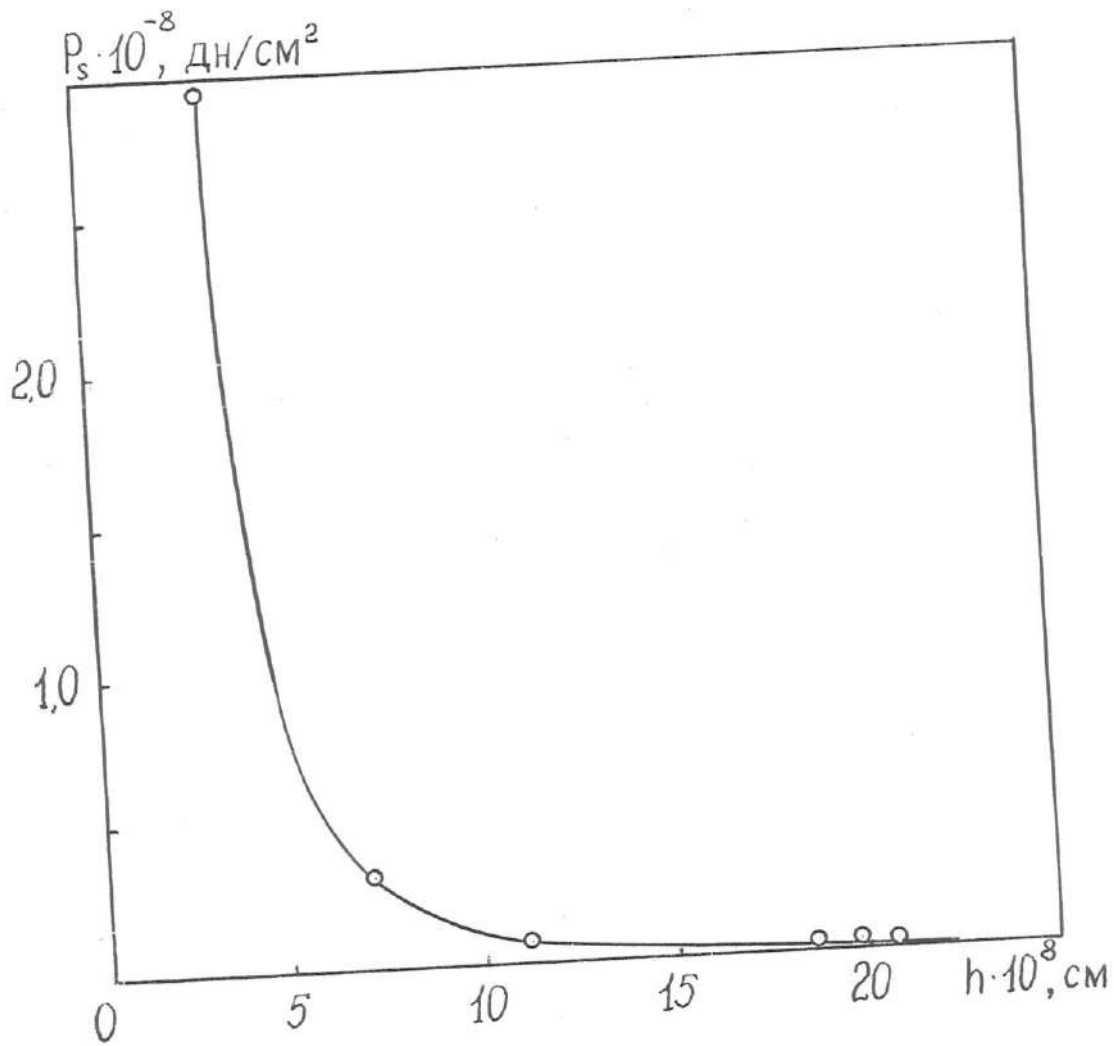


Рис. 4.27. Зависимость структурных сил взаимодействия частиц Na-монтмориллонита от расстояния. Сплошная линия - результат расчета по уравнению (4.53) при $K_0 = 3,56 \cdot 10^9 \text{ дН/см}^2$, $K = 7,46 \cdot 10^7 \text{ дН/см}^2$, $l_0 = 1,24 \cdot 10^8 \text{ см}$ и $l = 4,23 \cdot 10^8 \text{ см}$.

значения параметров находятся в достаточно хорошем согласии как с данными, относящимися к исследованию сил, приводящих к внутрикристаллическому набуханию монтмориллонита, *) так и с данными изучения зависимости структурных сил от расстояния /100/.

Структурные силы, несомненно, играют важную роль в начальную стадию адсорбции фосфат-ионов из раствора, вследствие того, что они определяют интенсивность впитывания воды между слоев глинистого минерала. От того, насколько быстро увеличивается расстояние между частицами, с одной стороны, и осуществляется адсорбция на "сильных" центрах, - с другой, зависит знак производной $d\Gamma/dt$ в начальный момент времени и, возможно, при переходе в медленную фазу реакции взаимодействия фосфат-ионов с адсорбентом. Таким образом, структурные силы являются одним из факторов, обуславливающих экстремальный характер зависимостей $\Gamma(t)$ для суспензий различных моноионных форм монтмориллонита.

*) Было показано /140/, что экспериментальные результаты Норриша /139/ можно объяснить, если принять $A = 2 \cdot 10^{-13}$ эрг.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В своем первом варианте данная работа была поставлена с целью изучить судьбу фосфорных удобрений, вносимых в больших количествах в почву и лишь в сравнительно малой части используемых растениями в процессе фотосинтеза. Естественно, при этом мы обратили внимание на то, что глинистые минералы и, в частности, монтмориллонит, в основном определяющие емкость ионного обмена почв, как бы выпали из рассмотрения во многих проведенных ранее исследованиях как с точки зрения почвоведения, так и в связи с проблемами адсорбции анионов в ДС, которыми издавна занимается коллоидная химия. Задача на первый взгляд казалась сравнительно простой: установить влияние природы обменных катионов для модельных систем - моноионных форм монтмориллонита - на кинетику и статику адсорбции фосфат-ионов. Однако уже первые результаты, обнаружившие явную "нестандартность" поведения изучаемых систем, заставили нас провести более детальное коллоидно-химическое исследование процессов взаимодействия анионов с частицами твердой фазы. Первое, что необходимо было объяснить, - это медленная скорость установления равновесия в системе, а также наличие экстремумов на кинетических кривых и отрицательной адсорбции. Отсюда появилась потребность в измерении скорости диффузии фосфат-ионов в межплоскостных зазорах набухшего в растворах электролитов глинистого минерала, в оценке толщины нерастворяющегося объема жидкости вблизи границы раздела фаз, в теоретическом изучении влияния структурообразования и агрегации на адсорбцию. Чем подробнее исследовались эти вопросы, тем больше проблем экспериментального и теоретического плана возникало перед нами. Например, установив, что коэффициенты диффузии фосфат-ионов уменьшаются по мере перехода к более тонким пленкам (хотя и не так сильно, как это обычно предполагается /195/), необходимо было оценить, каким образом изменяется вязкость жидкости в межслоевых зазорах, а

затем, - как это изменение вязкости сказывается на течении жидкости под действием сил структурного взаимодействия.

Представления об адсорбции анионов в суспензиях монтмориллонита - в модельной системе, для которой возможна более точная и однозначная интерпретация наблюдаемых закономерностей, оказались весьма полезными при изучении кинетики и статики адсорбции фосфат-ионов почвами (см./182,190,191/, а также приложения П.2 и П.7). В этой связи целесообразно высказать ряд соображений относительно возможности оценки энергии адсорбции, исходя из изотерм и уравнения Аррениуса (4.24). Поскольку величины T_{ei} в общем случае содержат два слагаемых противоположных знаков, соответствующих концентрации фосфат-ионов в плотной и диффузной частях ДС, вероятно, некорректно придавать значению производной dT_{ei}/dc_e определенный физический смысл, тем более что соотношение между этими составляющими существенно зависит от степени агрегации частиц. Более целесообразно было бы на основании данных о электроповерхностных свойствах микрообъектов найти одно из слагаемых, а именно, адсорбцию в диффузной части ДС и далее - энергию адсорбции фосфат-ионов на поверхности твердой фазы. Очевидно, энергия адсорбции в плотной части ДС должна быть гораздо больше, чем энергия адсорбции, вычисляемая из начального угла наклона dT_{ei}/dc_e , лучше характеризовать доступность почвенных фосфатов для растений и эффективность действия фосфорных удобрений, т.е. фосфатный потенциал /196/.

Мы отдаем себе отчет в том, что не все проблемы, относящиеся к теме диссертационной работы, удалось подробно рассмотреть. Так, изучая влияние степени агрегации на адсорбцию, пришлось ограничиться весьма абстрактными оценками, поскольку в настоящее время представляет непреодолимые трудности развитие экспериментального метода определения средних размеров агрегатов, состоящих из частиц, одно из измерений которых очень мало. Безусловно, было бы

полезно провести комплексные исследования электроповерхностных свойств микрообъектов, по-видимому, изменяющихся в процессе адсорбции. Можно указать еще на ряд подобных примеров, каждый из которых, по-видимому, со временем станет темой самостоятельной работы.

В заключение данного раздела укажем основные выводы диссертации:

1. Проведено исследование кинетики адсорбции фосфат-ионов в суспензиях моноионных форм монтмориллонита при различном содержании фосфатов в дисперсионной среде, а также при варьируемом соотношении твердой и жидкой фаз. Обнаружено, что эта реакция характеризуется ярко выраженной двухстадийностью; быстрые реакции, как правило, завершаются в течение первых трех суток, в то время как установление равновесия в системе может не достигаться через 100-200 дней. На основании представлений о сильных и слабых центрах адсорбции на поверхности слоистых силикатов развита теория кинетики адсорбции, позволяющая в некоторых случаях определить равновесные адсорбции и концентрации равновесного раствора, исходя из экспериментальных данных для сравнительно короткого промежутка времени. Показано, что адсорбция анионов происходит не только на центрах, расположенных на гранях и сколах кристаллов, но и на базисных отрицательно заряженных поверхностях.

2. Изучено влияние природы обменных катионов, концентрации фосфатов в дисперсионной среде, а также предварительного замачивания сорбента на кинетику и статику сорбции фосфат-ионов монтмориллонитом. Установлено, что важную роль в процессе сорбции играет агрегатное состояние дисперсии, поскольку от него в значительной степени зависит отрицательная адсорбция анионов в диффузной части ДС-заряженных поверхностей. Рассмотрен вклад эксклюзии фосфат-ионов в измеряемые значения адсорбции при образовании ПКС. Природа обменных катионов, определяющая, главным образом, потенциал поверх-

ности частиц дисперсной фазы и, следовательно, существенно изменяющая характер взаимодействия элементарных слоев слоистого силиката и способность их к агрегации, в сильной степени сказывается как на скорости адсорбции фосфат-ионов, так и на предельной её величине. Заметный вклад агрегирования микрообъектов обнаруживается при сопоставлении данных о влиянии предварительного замачивания монтмориллонита на измеряемые квазиравновесные концентрации фосфат-ионов в дисперсионной среде. Обнаружено, что в случае высоких концентраций фосфатов в растворе наблюдается отрицательная адсорбция ионов вследствие формирования на поверхности частиц тонких слоев воды, которая не содержит растворенных в ней солей. Определены постоянные массообмена для различных моноионных форм монтмориллонита в виде функций содержания твердой фазы в суспензии, которые косвенно характеризуют степень агрегации частиц.

3. Разработан метод для определения коэффициентов диффузии фосфат-ионов в межслоевых пространствах набухшего монтмориллонита с учетом его адсорбции твердой фазой. Развита теория метода с использованием радиоактивных индикаторов. Проведено экспериментальное изучение скорости диффузионного распространения фосфат-ионов в Na-монтмориллоните при вариации межплоскостных расстояний в диапазоне от 3,4 до 13,2 нм. Обнаружено, что вычисленные, исходя из результатов эксперимента, коэффициенты диффузии закономерно уменьшаются по мере утоньшения слоя жидкости между элементарными слоями. Последнее позволяет сделать заключение о повышении вязкости воды вблизи границы раздела фаз.

4. С использованием экспериментальных данных о зависимости нерастворяющего объема воды от времени взаимодействия с растворами фосфатов, а также значение вязкости как функции межплоскостных расстояний вычислены силы структурного взаимодействия, возникающие вследствие изменения свойств жидкости вблизи твердой поверхности.

Показано, что зависимость этих сил от величины зазора между частицами может быть аппроксимирована суммой двух экспонент. Определены параметры, характеризующие структурное взаимодействие, которые находятся в удовлетворительном согласии с аналогичными значениями, установленными ранее для других систем, в том числе, для дисперсий глинистых минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. - Л.: Химия, 1984.
2. Вокцкий С. С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1975.
3. Зигмонди Р. Коллоидная химия. - УССР, Харьков-Киев: НК Снаба, 1933.
4. Расчет параметров двойного электрического слоя красного гидрозоль золота по данным электрофоретических измерений / Муллер В. М., Мартынов Г. А., Кузьмина Г. Л., Булатова И. В. // Коллоидный журнал. - 1976. - Т. 38, N 3. - С. 480-489.
5. Sparnaay M. J. The Electrical Double Layer. - New York, USA: Pergamon Press, 1972.
6. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. - М.: Мир, 1967.
7. Mott C. J. Sorption of anions by soils // Soc. Chem. Ind. Monograph. - 1970. - V. 37. - P. 40-52.
8. Bache B. W., Williams W. G. A phosphate sorption index for soils // J. Soil Sci. - 1971. - V. 22. - P. 298-301.
9. Мартынов Г. А., Муллер В. М. Уравнения коагуляции с учетом распада образующихся агрегатов // Доклады АН СССР. - 1972. - Т. 207. - С. 1161-1164.
10. Панников В. Д., Минеев В. Г. Почва, климат, удобрение и урожай. - М.: Колос, 1967.
11. Сдобникова О. В. Фосфорные удобрения и урожай. - М.: Агропромиздат, 1985.
12. Най П. Х., Тинкер П. Б. Движение растворов в системе почва-растение. - М.: Колос, 1980.
13. Hayward D. O., Trapnell B. M. V. Chemisorption (2nd Edition). - London: Butterworth and Co. Ltd., 1964.
14. Alternative agriculture. Committee on the Role of Alternative

- Farming Methods in Modern Production Agriculture. - Washington, D.C., USA: National Academy press, 1989.
15. Schaller F.W, Bailey G.W. Agricultural Management and Water Quality. - Iowa State, USA: University press, 1981.
16. Сб. Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. - М.: ИЛ, 1955.
17. Грим Р.Е. Минералогия глин. - М.: ИЛ, 1959.
18. Франк-Каменецкий Д.А. Природа структурных примесей и включений в минералах. - Л.: ЛГУ, 1964.
19. van Olphen H. An introduction to clay colloid chemistry. - New-York-London: Intersci. publ., 1963.
20. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. - Киев: Наукова думка, 1966.
21. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. - Киев: Наукова думка, 1988.
22. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. - М.: Госстройиздат, 1959.
23. Quirk J.P. Particle interaction and soil swelling // Israel J. of Chem. - 1968. - V. 6, - P. 213-234.
24. Тарасевич Ю.И, Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. - Киев: Наукова думка, 1975.
25. Sposito G., Schindler P.W. Reactions at the soil colloid-soil solution interface // Proc. Int. Soil Soc. Meeting, Hamburg, Germany, 1986. - P. 23-40.
26. Sposito G. Geochemical processes at mineral surface. - Washington, D.C., USA: ACS Symposium Series N 323. Am. Chem. Soc., 1986.
27. Усъяров О.Г. Влияние адсорбции ионов на коагуляцию дисперсных систем // Коллоидный журнал. - 1975. - Т. 37, N 1. - С. 79-85.
28. Усъяров О.Г. Влияние адсорбции ионов на коагуляцию дисперсных систем // Доклады АН СССР. - 1976. - Т. 230. - С. 381-384.

29. Maes A., Peigneur P., Cremers A. Thermodynamics of transitions metal ion exchange in montmorillonite // Proc. Intern. clay conf. (Mexico, July, 1975). - Illinois, USA: Appl. Publ. LTD Wilmette. - 1975. - P. 319-329.
30. Peigner P., Maes A., Cremers A. Heterogeneity of charge density distribution in montmorillonite as infrared from cobalt adsorption // Clay and Clay Miner. - 1975. - T. 23, N 1. - P. 71-75.
31. Eeckman J.P., Landelout H. Chemical stability of hydrogen-montmorillonite suspensions // Kolloid-Z. und Z. fur Polymere. - 1961. - T. 178, N 2. - P. 99-107.
32. Тарасевич Ю.И., Полякова И.Г., Поляков Е.В. Теплоты адсорбции воды на каолините с катионами щелочных металлов в обменном комплексе // Коллоидный журнал. - 1983. - Т. 45. - С. 368-373.
33. Звягин Б.В. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. - М.: Наука, 1964.
34. Hair M.L., Hertl W. Acidity of surface hydroxyl groups // J. Phys. Chem. - 1970. - V. 74, N 1. - P. 91-94.
35. Fripiat J.J. Surface properties of alumino-silicates // Clay and clay miner.: Proc. 12th nat. conf. - Oxford etc: Pergamon press, 1964. - P. 327-358.
36. Low P.F., Black C.A. Reactions of phosphate with kaolinite // Soil Sci. - 1950. - V. 70. - P. 273-290.
37. Kuo S., Lotse E.G. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments // Soil Sci. Soc. Am. Proc. - 1974. - V. 38. - P. 50-54.
38. Mehlich A. Influence of sorbed hydroxyl and sulfate on neutralization of soil acidity // Ibid. - 1964. - V. 28. - P. 492-496.
39. Pissarides A., Steward J.W.B., Rennie D.A. Anion reactions with clay and clay minerals // Can. J. Soil Sci. - 1968. - V. 48. - P. 151-157.

40. Aylmore L.A.G., Karim M., Quirk J.P. Adsorption and desorption of sulfate ions by soil constituents // *Soil Sci.* - 1967. - V. 103. P. 10-15.
41. Jepson W.B., Jeffs D.G., Ferris A.P. The adsorption of silica on gibbsite and its relevance to the kaolinite surface // *J. Colloid and Interface Sci.* - 1976. - V. 55. - P. 454-461.
42. Ferris A.P., Jepson W.B. The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays // *Ibid.* - 1975. - V. 51. - P. 245-259.
43. Tokunaga Sh., Shiohagwa J. Adsorption of orthophosphate on a synthetic silica-alumina // *Bull. Chem. Soc. Japan.* - 1980. - V. 53, N 2. - P. 402-406.
44. Takimoto K. Studies of the properties of the basic sites on the silica-alumina surface through the reaction of the basic sites with copper (II) complexes containing 2,2'-bipyridine // *Ibid.* - 1972. - V. 45, N 8. - P. 2391-2397.
45. Adsorption of phosphate on imogolite / Parfitt R.L., Thomas A.D., Atkinson R.J., Smart R.St. // *Clays and Clay Miner.* - 1974. - V. 22, N 5/6. - P. 455-456.
46. Kodama H., Sing S.S. Mechanisms for phosphate sorption by montmorillonite // *Can. J. Soil Sci.* - 1972. - V. 52. - P. 209-218.
47. Kodama H., Webber M.D. Sulfate sorption by montmorillonite // *Ibid.* - 1975. - V. 55. - P. 225-233.
48. Couch E.L., Grim R.E. Sorption kinetics of boron on illite // *Clay and Clay Miner.* - 1968. - V. 16. - P. 249-255.
49. Jasmund L.W., Lindner B. Studies on the diffusion of boron in illite // *Int. Clay Conf. Proc.* - 1972. - P. 399-413.
50. Parfitt R.L. Anion adsorption by soils and soil materials // *Advances in Agronomy.* - 1978. - V. 30. - P. 1-50.
51. Кульчицкий Л.И., Орлов Д.С., Альзубайди А.Х. Поверхностная дис-

- социация глинистых минералов в водной среде // Вестник МГУ, сер. биол., почвоведение. - 1968. - N 1. - С. 103-114.
52. Мдивнишвили О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. - Тбилиси: Мицнереба, 1983.
53. Addison W.E., Sharp J.H. Redox behaviour of iron in hydroxylated silicates // Clay and Clay Miner.: Proc. 11th Nat. conf. - New York etc.: Pergamon press, 1963. - P. 95-104.
54. Farmer V.C. The layer silicates // The infrared spectra of minerals / Ed. V.C. Farmer. - London: Miner. Soc., 1974. - P. 331-363.
55. Farmer V.C., Russell J.D. Infrared absorption spectrometry in clay studies // Clay and clay miner.: Proc. 15th Nat. conf. (Pittsburgh, Pen.). - Oxford; New York: Pergamon press, 1967. - P. 325-333.
56. Low P.F., Black C.A. Phosphate sorption by kaolinite // Soil Sci. - 1950. - V. 770. - P. 273-290.
57. Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes // J. Soil Sci. - 1972. - V. 23. - P. 177-192.
58. Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces // Ibid. - 1974. - V. 25. - P. 16-26.
59. Chen Y.S.R., Butler J.N., Stunim W. Phosphate iron complex // J. Colloid Interface Sci., 1973, 43, p.421-436.
60. Taylor R.W., Ellis B.G. Different mechanisms for phosphate sorption by hydrous ferric oxide gel // Soil Sci. Soc. Am. Proc. - 1978. - V. 42. - P. 432-436.
61. Perrott K.W. Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates // Clay and clay Miner. - 1977. - V. 25. - P. 417-421.
62. Surface structures of gibbsite, goethite and phosphated goethite / Parfitt R.L., Frazer A.R., Russell J.D., Farmer V.C. // J. Soil Sci. - 1977. - V. 28. - P. 40-47.

63. Зонтаг Г., Штрэнге К. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем. - Л.: Химия, 1973.
64. Langmuir I. J. The double electric layer theory. Resolution of the Poisson-Boltzman equation // Chem. Phys. - 1938. - V. 6. - P. 873-889.
65. Барбой В.М. К теории устойчивости лиофобных золей и коагуляции их электронами. 2. Влияние потенциала частиц на устойчивость ионостабилизированных дисперсных систем // Коллоидный журнал. - 1963. - Т. 25. - С. 385-396.
66. Ефремов И.Ф., Усъяров О.Г. Взаимодействие коллоидных частиц и других микрообъектов на дальних расстояниях и образование периодических коллоидных структур // Успехи химии. - 1976. - Т. 45, N 5. - С. 877-907.
67. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. - Л.: Химия, 1971.
68. White P.E. Studies on the phosphate potentials of soils. IV. The mechanism of the "soil/solution ratio effect" // Aust. J. Soil, Res. - 1966. - V. 4. - P. 77-85.
69. Hope G.D., Syers J.K. Effects of the solution : soil ratio on the phosphate sorption by soils // J. Soil Sci. - 1976. - V. 27. - P. 301-306.
70. Barrow N.J., Shaw T.C. Effects of solution : ratio and vigour of shaking on the rate of phosphate desorption by soil // Ibid. - 1979. - V. 30. - P. 67-76.
71. Мартынов Г.А., Мулер А.Л. Статистическая теория специфической адсорбции из растворов электролитов // Сб. Исследования в области поверхностных сил. - М.: Наука, 1967. - С. 237-255.
72. Мартынов Г.А. Статистическая теория двойного электрического слоя // Сб. Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. - Вып. 2, Л.: ЛГУ, 1973. - С. 3-18.

73. Мартынов Г. А. Теория двойного электрического слоя // Сб. успехи коллоидной химии. - М.: Наука, 1973. - С. 86-95.
74. Муллер В. М. К теории устойчивости гидрофобных коллоидов // Сб. Исследования в области поверхностных сил. - М.: Наука, 1967. - С. 270-294.
75. Овчаренко Ф. Д. Ионный обмен и поверхностные явления на дисперсных минералах // Сб. Успехи коллоидной химии. - М.: Наука, 1973. - С. 67-77.
76. Levine S., Bell G.M. Ion adsorption by heterogenous surfaces // J. Electroanal. Chem. - 1975. - V. 65. - P. 415-425.
77. Бафф Ф., Стильиндьер Ф. Основные вопросы современной теоретической электрохимии. - М.: Мир, 1965.
78. Доказательство образования силикатно-фосфатного комплекса в условиях оптимального жизнеобеспечения растений / Пилипенко А. Т., Чу-йко Н. Ф., Третинник В. Ю, Трачевский В. В. - Доклады АН СССР. - 1988. - N. 301. - С. 372-375.
79. Coleman R. Phosphate reactions with clay minerals // Soil Sci. Soc Am. Proc. - 1944. - V. 8. - P. 72-78.
80. Kittrick J. A., Jackson M. L. Electron-microscope observation of the reaction of phosphate with minerals, leading to a unified theory of phosphate fixation in soils // J. Soil Sci. - 1956. - V. 7. - P. 81-89.
81. Schofield R. K., Samson H. R. The interaction of phosphate ions with kaolinite // Clay Miner. Bull. - 1953. - V. 2. - P. 45-51.
82. Coleman N. T., Thorup J. T., Jackson W. A. Phosphate sorption reactions that involve exchangeable aluminium // Soil Sci. - 1960. - V. 90. - P. 1-7.
83. Chakravarti S. N., Talibuden O. Phosphate interaction with clay minerals // Soil Sci. - 1961. - V. 92. - P. 232-242.
84. Wild A. J. The adsorption of phosphorus on mineral surfaces //

- Ibid. - 1953. - V. 4. - P. 72-85.
85. Langdon A.G., Perrott K.W., Wilson A.T. J. Iron(III) enhanced phosphate and sulfate adsorption at the 001 face of mica // *J. Colloid Interface Sci.* - 1973. - V. 44. - P. 486-494.
86. Perrott K.W., Langdon A.G., Wilson A.T. Sorption of anions by the cation exchange surface of muscovite // *Ibid.* - 1974. - V. 48. - P. 10-19.
87. Thomas G.W. Forms of aluminium in cation exchangers // *Trans. Proc. 7th Internat. Congr. Soil Sci.* - 1960. - V. 2. - P. 364-369.
88. Muljaldi D., Posner A.M., Quirk J.P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. I. The isotherms and the effect of pH on adsorption // *J. Soil Sci.* - 1966. - V. 17. - P. 212-229.
89. Muljaldi D., Posner A.M., Quirk J.P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. II. The location of the adsorption sites // *Ibid.* - P. 230-237.
90. Muljaldi D., Posner A.M., Quirk J.P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. III. The effect of temperature on the adsorption // *Ibid.* - P. 238-247.
91. Kafkafi U., Posner A.M., Quirk J.P. Desorption of phosphate from kaolinite // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* - 1967. - V. 31. - P. 348-353.
92. Fardeau J.C., Jappe J. // *Bull. Assoc. fr. etude sol.* - 1982. - N 2. - P. 113-124.
93. Fuleky G., Tolner L., Domsodi J. A talaj foszforszolgalatasi kinetikajanak merese anioncseerele mugyantaval // *Agrokemia es talajtan.* - 1970. - T. 29, N 1-2. - P. 277-294.
94. Fardeau J.C., Jappe J. The role of soil clay minerals in phosphorus fixation // *J. Sci. sol.* - 1986. - N 1. - P. 79-80.
95. Духин С.С., Малкин Э.С., Михайловский В.Н. Кинетика адсорбции

- ионов одноименно заряженных с частицей // Коллоидный журнал. - 1976. - Т. 38. - С. 37-43.
96. Phosphate ions sorption by kaolinite and montmorillonite / Bar-Yosef B., Kafkafi U., Rosenberg R., Sposito G. // Soil Sci. Soc. Am. J. - 1988. - V. 52. - P. 1580-1585.
97. Bergseth H. Phosphate fixation by kaolinite and other clays as affected by pH, phosphate concentration, and time of contact // Acta agr. scand. - 1985. - V. 35. - P. 375-388.
98. Olsen S.R., Khasawneh F.E. Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils // Proc. Symposium on the Role of Phosphorous in Agriculture, jun. 1-3, 1976, Amer. Soc. Agr., Soil Sci. Soc. Amer., Madisson, USA. - 1980. - P. 361-410.
99. White R.E. // Soil and Agriculture. - 1981. - V. 2. - P. 71-114.
100. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. - М.: Наука, 1985.
101. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. - М.: Мир, 1979.
102. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Смачивающие пленки. - М.: Наука, 1984.
103. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. - М.: Наука, 1986.
104. Hamaker H.C. The London-Van-der Waals attraction between spherical particles // Physika. - 1937. - V. 4. - P. 1058-1070.
105. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. - М.: ИЛ, 1955.
106. Дзялюшинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Ван-дер-ваальсовы силы в жидких пленках // Успехи физ. наук. - 1961. - Т. 73, N. 3. - С. 381-402.
107. Муллер В.М. Энергия электростатического взаимодействия пластин в электролите при заданной зависимости заряда поверхности от потенциала диффузионного двойного слоя // Сб. Поверхностные силы в тон-

- ких пленках и устойчивость коллоидов. - М.: Наука, 1974. - С. 245-249.
108. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. - Киев: АН УССР, 1960.
109. Мартынов Г. А., Муллер В. М. Уравнения кинетики коагуляции с учетом распада агрегатов // Доклады АН СССР. - 1972. - Т. 207, № 5. - С. 1161-1164.
110. Мартинов Г. А., Муллер В. М. К теории устойчивости лиофильных коллоидов // Сб. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. - М.: Наука, 1972. - С. 7-24.
111. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Расклинивающие давления в тонких слоях бинарных растворов неполярных жидкостей // Коллоидный журнал. - 1975. - Т. 37. - С. 1075-1081.
112. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Старов В. М. Адсорбционная составляющая расклинивающего давления при высоких энергиях адсорбции // Там же. - 1976. - Т. 38. - С. 449-456.
113. Дерягин Б. В., Кусаков Н. М. Экспериментальное исследование сольватации поверхностей в применении к построению математической теории устойчивости лиофильных коллоидов // Известия АН СССР. Сер. химическая. - 1937. - № 5. - С. 1119-1152.
114. Дерягин Б. В. // Сб. Тр. Всесоюзн. конф. по коллоидной химии. - Киев: АН УССР. - 1952. - С. 26-51.
115. Дерягин Б. В. Итоги исследования свойств граничных слоев жидкостей и их роль в устойчивости дисперсных систем // Сб. Успехи коллоидной химии. - М.: Наука. - 1973. - С. 30-38.
116. Дерягин Б. В., Зорин Э. М. Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров // Журнал физической химии. - 1955. - Т. 29, № 6. - С. 1010-1019.
117. Перевертаев В. Д., Мецик М. С. Исследование адсорбции паров воды на поверхности кристаллов слюды // Коллоидный журнал. - 1966. - Т.

28. - С. 254-257.

118. Pashley R.M., Kitchener J.A. Selective coagulation in mixed colloidal suspensions // J. Colloid and Interface Sci.-1979. - V. 71. - P. 491-503.

119. Дерягин Б.В., Поповский Ю.М., Силенко Г.П. Оптическая анизотропия граничных слоев нитробензола // Доклады АН СССР. - 1972. - Т. - 207. - С. 1153-1156.

120. Дерягин Б.В., Поповский Ю.М., Силенко Г.П. Определение двойного лучепреломления и равновесной толщины граничной фазы нитробензола // Там же. - 1978. - Т. 239. - С. 828-830.

121. Зорин Э.М., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Измерение капиллярного давления, поверхностного натяжения и вязкости жидкостей в микрокапиллярах // Сб. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. - М.: Наука, 1972. - С. 214-221.

122. Свойства полимолекулярных пленок воды на поверхности кварцевых капилляров / Зорин Э.М., Новикова А.В., Петров А.К., Чураев Н.В. // Сб. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. - М.: Наука, 1974. - С. 94-103.

123. Marcelja S., Radic N. Repulsion of interfaces due to boundary water // Chem. Phys. Letters. - 1976. - V. 42. - P. 129-134.

124. Pashley R.M. Hydration forces between mica surfaces in aqueous electrolyte solutions // Colloid and Polym. Sci. - 1982. - V. 16. - P. 57-62.

125. Churaev N.V., Derjaguin B.W. The shape of the transition zone between thin film and bulk liquid and the the line tension // J. Colloid and Interface Sci.-1985. - V. 103. - P. 542-553.

126. Усъяров О.Г., Серебровская М.В. Закономерности коагуляции лиофобных дисперсных систем на далеком расстоянии при произвольных потенциалах поверхности // Сб. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. - М.: Наука, 1972. - С. 52-59.

127. Рабинович Я. И. О коагуляции лиофобных дисперсных систем в дальней потенциальной яме // Коллоидный журнал. - 1981. - Т. 43. - С. 78-85.
128. Van del Hul H.J., Lyklema J. Mutual coagulation of colloid dispersions // J. Colloid Interface Sci. - 1967. - V. 23. - P. 500-508.
129. Edwards D.G., Quirk J.P. Effect of hydrodynamic interaction on the coagulation rate of hydrophobic colloids // J. Colloid Sci. - 1962. - V. 17. - P. 872-879.
130. Дерягин Б.В., Кудрявцева Н.М. Изучение кинетики коагуляции гидрофобных коллоидов при помощи поточного ультрамикроскопа // Коллоидный журнал. - 1964. - Т. 26. - С. 61-65.
131. Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В. Применение метода проточной ультрамикроскопии для суждения о механизме процесса коагуляции // Там же. - 1972. - Т. - 34. - С. 793-797.
132. Исследование агрегации вирусов гриппа А1 в растворах NaCl / Голикова Е.В., Молодкина Л.М., Селентьев Д.Г., Коликов В.М., Чернобережский Ю.М. // Там же. - 1988. - Т. 50. - С. 848-854.
133. Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В., Марковский В.М. Дезагрегация частиц водной дисперсии природного алмаза в растворах цетилтрилибламиноний бромида // Там же. - 1987. - Т. 49. - С. 1200-1201.
134. Макагонова Н.М., Усьяров О.Г., Абрамзон А.А. Агрегатное равновесие капель в эмульсиях и мицеллообразование в растворах эмульгаторов // Там же. - 1983. - Т. 45. - С. 1196-1200.
135. Макагонова Н.М., Абрамзон А.А., Усьяров О.Г. Изучение агрегатного равновесия в обратных эмульсиях // Там же. - 1978. - Т. 40. - С. 252-258.
136. Кульчицкий Л.И., Усьяров О.Г. Физико-химические основы формирования свойства глинистых пород. - М.: Недра, 1981.

137. Элочевская Р.И., Королев В.А. Электроповерхностные явления в глинистых породах. - М.: МГУ, 1988.
138. Исследования в области физико-химической механики глинистых минералов / Овчаренко Ф.Д., Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Третьинник В.Ю. - Киев: Наукова думка, 1965.
139. Norrish K. Swelling of montmorillonite // Disc. Faraday Soc. - 1954. - V. 18. - P. 120-134.
140. Серебровская М.В., Муллер В.М., Усъяров О.Г. Внутрикристаллическое набухание монтмориллонита в водных растворах электролитов // Коллоидный журнал. - 1972. - Т. 34. - С. 729-735.
141. Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И. Сб. Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. - С. 31-45.
142. Bradley W.F. The structure of water at interfaces // Nature. - 1969. - V. 183. - P. 1614-1616.
143. Deeds C.T., Olphen H.van. The state of water adsorbed on silica gel // Adv. Chem. Ser. - 1961. - V. 33. - P. 332-340.
144. Andersen D., Low P.F. The density of water adsorbed by lithium-sodium-, and potassium-bentonite // Soil Sci. Soc. Am. Proc. - 1958. - V. 22. - P. 332-340.
145. Roderick G.L., Demiral T. Water density in surfaces of montmorillonite // Proc. Intern. Clay Conf. - Jerusalem: Israel University Press, 1969. - V. 1. - P. 659-668.
146. Van Olphen H. Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. I. Sodium vermiculite // J. Colloid Sci. - 1965. - V. 20. - P. 822-827.
147. Грин-Келли Д., Дерягин Б.В. Двойное преломление тонких жидких слоев // Сб. Исследования в области поверхностных сил. - М.: Наука, 1964. - С. 127-135.
148. Грин-Келли Д., Дерягин Б.В. Двойное преломление тонких жидких слоев // Доклады АН СССР. - 1963. - Т. 153. - С. 638-641.

149. Дерягин Б. В., Крылов Н. А., Новик В. Ф. Диэлектрическая проницаемость внутрикристаллических пленок воды в монтмориллоните // Доклады АН СССР. - 1970. - Т. 193. - С. 126-130.
150. Hoextra P., Doyle W.T. Properties of polymolecular water films on the surface of quartz capillaries // J. Colloid and Interface Sci. - 1971. - V. 36. - P. 513-521.
151. Heyde M.E., Peters C.R., Anderson J.E. The dielectric conductivity of adsorbed water on mineral surfaces // Ibid. - 1975. - V. 50. - P. 467-475.
152. Муллер В. М. Скорость капиллярного осмоса в растворах несимметричных электролитов // Коллоидный журнал. - 1978. - Т. 40. - С. 885-890.
153. Low P.F. The instability of uniform viscous flow under rollers and spreaders // Soil Sci. Soc. Am. Proc. - 1976. - V. 40. - P. 500-505.
154. Low P.F. The flow of thin liquid films between rollers // Ibid. - 1979. - V. 43. - P. 651-660.
155. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. К теории электрокинетических явлений в тонких слоях растворов электролитов // Доклады АН СССР. - 1966. - Т. 169. - С. 396-400.
156. Изучение состояние воды в дисперсиях Li- и Na-монтмориллонита методом ядерного магнитного резонанса / Манк В. В., Суюнова Э. Э., Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. // Доклады АН СССР. - 1972. - Т. 202. - С. 117-120.
157. Квливидзе Б. И., Курзаев А. В. Свойства тонких слоев воды по данным метода ЯМР // Сб. Поверхностные силы в тонких пленках. - М.: Наука, 1979. - С. 211-215.
158. Товбина Э. М. Вязкость водных растворов в капиллярах силикагеля // Сб. Исследования в области поверхностных сил. - М.: Наука, 1967. - С. 24-30.

159. Mott C.J. // Cationic movility in oriented bentonite. - Oxford: Phil. D. thesis, 1967.
160. Graf H., Reichenback V., Rich C.I. Diffusion coefficient of Na in montmorillonite // Trans. 9th Intern. Cong. Soil Sci., Adelaide. - 1968. - V. 1. - P. 709-719.
161. De Hann F.A., Bolt G.H., Pieters B.G. Diffusion of Potassium-40 into an illite during prolonged shaking // Soil Sci. Soc. Am. Proc. - 1965. - V. 29. - P. 528-530.
162. Шукин А.Б. Физико-химические закономерности миграции радиоиода в почве Л.: Канд. диссерт. ЛТИ им. Ленсовета, 1985.
163. Шукин А.Б., Усъяров О.Г. Зависимость скорости диффузии радиоиода от влажности почвы и pH почвенного раствора // Почвоведение. - 1983. - N 4. - С. 149-153.
164. Viani B.E., Low P.F., Roth C.B. Influence of sorption by soils and soil minerals of radioiodine on their diffusion // J. Colloid and Interface Sci. - 1983. - V. 96. - P. 229-244.
165. Israelachvili J.N., Adams G.F. Measurement of forces between surface immersed in electrolyte solutions // J Chem. Phys. - 1969. - V. 50. - P. 1516-1523.
166. Pashley R.M. A comparison of surface forces and interfacial properties of mica in purified surfactant solutions // Adv. Colloid and Interface Sci. - 1982. - V. 16. P. 57-62.
167. Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В., Малиновская Л.В. Исследование процесса обратимой агрегации частиц в золях и суспензиях SiO₂ // Сб. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. - М.: Наука, 1974. - С. 249-255.
168. Афонина Н.Л., Делгадо Р., Усъяров О.Г. Сорбция фосфат-ионов железистоглинистыми минеральными комплексами // Почвоведение. - 1983. - N 12. - С. 36-42.
169. Рак В.С., Тарасевич Ю.И., Закревская Л.В. // Теорет. и эксп.

- химия. - 1981. - Т. 17, N 5. - С. 611-615.
170. Бриндли Дж. У. // Сб. Процессы керамического производства. - М.: ИЛ, 1960. - С. 17-35.
171. Духин С. С., Михайловский В. Н. О влиянии потенциала частиц суспензия на кинетику адсорбции одноименно заряженных ионов // Коллоидный журнал. - 1973. - Т. 35. - С. 1013-1014.
172. Паласиос Фернандес Д. Ф., Старов В. М., Усьяров О. Г. Кинетика сорбции фосфат-ионов в суспензиях монтмориллонита // Там же. - 1990. - (в печати).
173. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и кротографии. - М.: Наука, 1964.
174. Фокин А. Д. К вопросу о кинетике сорбции фосфатов почвами // Агрoхимия. - 1965. - N 3. - С. 55-68.
175. Фокин А. Д., Чистова Е. Д. О возможности применения уравнения внутренней диффузии для описания кинетики сорбционных процессов в почвах // Почвоведение. - 1967. - N 6. - С. 78-83.
176. Bolan N. S., Barrow N. J. Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxides // J. Soil Sci. - 1985. - V. 36. - P. 187-197.
177. Harter R. D., Smith G. Langmuir equation and alternate methods of studying "adsorption" reactions in soils // Chemistry in the Soil Environment. - 1981. - P. 168-182.
178. Avery H. E. Basic reactions kinetics and mechanisms. - London: The Macmillan Press, Ltd., 1974.
179. Ryden J. C., McLaughlin J. R., Syers J. K. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel // J. Soil Sci. - 1977. - V. 28. - P. 72-92.
180. Sah R. N., Mikelsen D. S. Effects of temperature and prior flooding on the intensity and sorption of phosphorus in soil. II. Effects on P sorption // Plant and Soil. - 1986. - V. 95. - P. 173-181.

181. Дерягин Б.В., Духин С.С. Электрофорез. - М.: Наука, 1976.
182. Паласиос Фернандес Д.Ф., Усьяров О.Г. Сорбция фосфат-ионов почвами при щелочном засолении // Сб. Трудов по агроном. физике. - Л.: АФИ, 1989. - С. 58-67.
183. Фрид А.С., Граковский В.Г. Диффузия ^{137}Cs в почвах // Почвоведение. - 1988. - N 2. - С. 78-86.
184. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах (физико-химические механизмы и моделирование). - Л.: Докт. диссерт., ЛТИ им. Ленсовета, 1974.
185. Справочник по математике. - М.: Наука, 1968. - С. 95.
186. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. - М.: Наука, 1964. - С. 487.
187. Оган Ю.С. Методы математической физики. - М.: Наука, 1965.
188. Справочник по специальным функциям. - М.: Наука, 1979. - С. 120.
189. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Т. 2. - М.: ИЛ, 1962. - С. 755.
190. Паласиос Фернандес Д.Ф., Усьяров О.Г. Сопоставление различных моделей сорбции фосфат-ионов почвами // Почвоведение. - 1989. - N 8. - С. 35-39; (Ciencias de la Agricultura. - 1986. - N 22. - P. 73-82).
191. Свойства полимолекулярных пленок воды на поверхности кварцевых капилляров / Зорин Э.М., Новикова А.В., Петров А.К., Чураев Н.В. // Сб. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. - М.: Наука, 1974. - С. 94-103.
192. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Изотерма расклинивающего давления пленок воды на поверхности кварца // Доклады АН СССР. - 1972. - Т. 207. - С. 572-575.
193. Фукс Г.И. Исследование взаимодействия твердых частиц в жидкости методами измерения прилипания и трения // Труды Всесоюз. конф. по коллоидн. химии. - М.: АН СССР, 1956. - С. 301-328.
194. Israelachvili J.N., Adams G.E. Measurement of the hydrophobic

- interaction between two hydrofobic surfaces in aqueous electrolyte solutions // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 1. - 1978. - V. 74. - P. 975-1001.
195. Rowell D.L., Martin M.W., Nye P.H. The measurement and mechanism of ion diffusion in soils. III. The effect of moisture content and soil-solution concentration on the self-diffusion of ions in soils // J. Soil Sci. - 1967. - V. 18. - P. 204-222.
196. Beckett P.H.T., White R.E. Studies on the phosphate potential of soils. III. The pool of labile inorganic phosphate. - Plant and Soil. - 1964. - V. 21. - P. 253-282.
197. Паласиос Фернандес Д. Ф., Усьяров О. Г. Влияние обменных катионов на сорбцию фосфат-ионов // НТБ по агроном. физике. - Л.: АФИ, 1988. - N 72. - С. 50-55.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Программа для расчета параметров кинетики сорбции фосфат-ионов почвами и почвенными минералами

```
rem Program for calculation the parameters
rem of P-sorption kinetics by soils and soil minerals.
cls:dim a(30),x(30),y(30),f(30)
locate 1,50:input "Name of the file"; u$:s$=u$+".dat":cls
open s$ for input as #1
input #1,n
for i=1 to n
input #1,x(i)
input #1,y(i)
input #1,d(i)
next i
close #1
qa=0
for i=1 to n:if y(i)<0 then qa=qa+1:next
locate 1,50:print "tmax("x(n)")";input t1:cls
locate 1,50:input "intervals for x-axis"; u:cls
locate 1,50:print "Amax("y(n)")";input v1:cls
locate 1,50:input "intervals for y-axis"; v:cls
locate 1,50:print "tmin("x(1)")";input t2:cls
locate 1,50:print "Amin("y(1)")";input a3:cls
screen 2:view(0,0)-(638,198),,0
view(10,30)-(360,170),,1
window(t2,a3)-(t1,v1)
line(0,0)-(t1,0):line(0,0)-(0,v1)
locate 5,1:print "A":locate 23,45:print "t"
j=v1/v:for i=1 to v:j=i*(v1/v):line(0,j)-(t1/200,j):next
j=t1/u:for i=1 to u:j=i*(t1/u):line(j,0)-(j,v1/100):next
locate 14,51:print "Escale:";locate 15,51:print "tmin="t2
locate 16,51:print "tmax="t1:locate 17,51:print "Amin="a3
locate 18,51:print "Amax="v1:for i=1 to n
pset(x(i),y(i)),i:circle(x(i),y(i)),x(n)/130,1
LINE (x(i),y(i)-d(i))-(x(i),y(i))
LINE (x(i)-x(n)/260,y(i)-d(i))-(x(i)+x(n)/260,y(i)-d(i))
LINE (x(i),y(i)+1.3*d(i))-(x(i),y(i))
LINE (x(i)-x(n)/260,y(i)+1.3*d(i))-(x(i)+x(n)/260,y(i)+1.3*d(i))
next i
locate 1,1:input "To do regression(y/n)" ;h$
if h$="n" or h$="N" then gosub 185
locate 1,1:input "Aprox. error of data(%)" ;v0:v0=vc/vc/100
locate 1,1:print "Treatment for long-term reactions"
n1=n-2:z=0:zz=0
10 y0=0:for i=n1 to n
if abs((y(i)-y(i+1))/y(i))>.05 then 15
if y(i)<=y(i+1) then y0=y(i):goto 20
y0=y(i+1):goto 20
15 next
20 if y0=0 then y0=y(n)
a=1:re=0
30 if a>y0 then a=a/10:goto 30
a=a*1E-02:y0=y0+a
40 s1=0:s2=0:s3=0:s4=0:s=0:gosub 71
for i=n1 to n
```

```
if y(i)>=y0 then 50
s1=s1+log(y0-y(i))
s2=s2+x(i)
s3=s3+x(i)*log(y0-y(i))
s4=s4+x(i)^2:s=s+1
50 next
if s<>n-n1+1 then y0=y0+a:re=0:goto 40
b1=(s1*s4-s2*s3)/(s*s4-s2^2):y01=y0-exp(b1)
b2=(s*s3-s1*s2)/(s*s4-s2^2):k=-b2
r=0:s=0
for i=n1 to n
f(i)=y0-(y0-y01)*exp(-k*x(i))
r=r+(y(i)-f(i))^2
rr=abs((f(i)-y(i))/y(i))
if rr<=vc then s=s+1
next
if z=1 then 40
if re=0 then re=r:y0=y0+a:goto 40
if r<re then re=r:y0=y0+a:goto 40
y0=y0-a:z=1:goto 40
60 if zz=1 then 70
if n1>1 and s=n-n1+1 then n1=n1-1:z=0:goto 10
if n1=1 and s<>n-n1+1 then n1=n1+1:z=0:zz=1:goto 10
70 if y01<0 and n1<=n-3 then n1=n1+1:z=0:zz=1:goto 10
goto 72
71 locate 23,1:print "PROCEEDS":for j=1 to 200:next j
locate 23,1:print " ":for j=1 to 200:next j:return
72 locate 2,1:print "Param. of the eq. A(t)=Ae-(Ae-Ao)exp(-kt):"
if qa=n then a=-1 else a=1
locate 4,51:print "Ao="s*y01:locate 5,51:print "Ae="a*y0
locate 6,51:print "k="k
if x(n)<=100 then tt=.1:goto 90
tt=1
80 if tt<x(n) then tt=tt*10:goto 80
tt=.001*tt
90 for x=0 to x(n)+x(n)/50 step tt
s=y0-(y0-y01)*exp(-k*x)
pset(x,s)
next
100 locate 3,1:input "Kinetics as sume of two exponents(y/n)": q
if q$="y" or q$="Y" then 101
gosub 185
101 cls:screen 0,0,0:print "First approximation"
for i=1 to n
f(i)=(y0-y01)*(1-exp(-k*x(i)))
y1(i)=y(i)-f(i):next
a1(3)=y0-y01:a1(4)=k:y1(0)=0:x(0)=0
s1=0:s2=0:s3=0:s4=0:s=0
for i=0 to n
if y1(i)>=y01 then 110
s1=s1+log((y01-y1(i))/y01)
s2=s2+x(i)
s3=s3+x(i)*log((y01-y1(i))/y01)
s4=s4+x(i)^2:s=s+1
110 next
b1=(s1*s4-s2*s3)/(s*s4-s2^2):y1=exp(b1):print "y1="y1
b2=(s*s3-s1*s2)/(s*s4-s2^2):k=-b2:a1(1)=y01:a1(2)=k
```

```
screen 2:view(0,0)-(638,198),,0
print "First approximation for the equation:"
print "A(t)=a1(1-exp(-k1t))+a2(1-exp(-k2t))"
view(10,30)-(360,170),,1:window(t2,a3)-(t1,v1)
line(0,0)-(t1,0):line(0,0)-(0,v1)
locate 5,1:print "A":locate 23,45:print "t"
j=v1/5:for i=1 to 5:j=i*(v1/5):line(0,j)-(t1/200,j):next
j=t1/6:for i=1 to 6:j=i*(t1/6):line(j,0)-(j,v1/100):next
locate 14,51:print "Escalas:"
locate 15,51:print "tmin="t2:locate 16,51:print "tmax="t1
locate 17,51:print "Amin="a3:locate 18,51:print "Amax="v1
for i=1 to n:pset(x(i),y(i)),1
circle(x(i),y(i)),x(n)/115,1:next
if qa=n then a=-1 else a=1
locate 4,51:print "a1="a*a1(1):locate 5,51:print "k1="a1(2)
locate 6,51:print "a2="a*a1(3):locate 7,51:print "k2="a1(4)
if x(n)<=100 then tt=.1:goto 130
tt=1
120 if tt<x(n) then tt=tt*10:goto 120
tt=.001*tt
130 for x=0 to x(n)+x(n)/50 step tt
s1=a1(1)*(1-exp(-a1(2)*x))
s2=s1+a1(3)*(1-exp(-a1(4)*x))
pset(x,s2):next
locate 1,50:input "To change parameters(y/n)"; l$
locate 1,50:print " "
if l$="n" or l$="N" then 135 else locate 1,50:input "-a1"; a1(1)
locate 1,50:input "k1"; a1(2):locate 1,50:input "-a2"; a1(3)
locate 1,50:input "k2"; a1(4)
locate 1,50:print " "
135 locate 1,50:input "Iteration(y/n)"; h$
if h$="y" or h$="Y" then 136 else gosub 185
end
136 locate 1,50:input "presiccion(1e-04)"; e
140 s=0
for i=1 to 4
z=a1(i):gosub 200:v=f
h=1
150 if h>=a1(i) then h=h/10:goto 150
a1(i)=z-h:gosub 200:w=f
a1(i)=z+h:gosub 200:u=f
t=w*(2*z+h)-4*v*z+u*(2*z-h)
if w=v and w=u and u=v then 160
t=t/(w-2*v+u)/2
if abs(t-z)>e then s=1
a1(i)=t:next i
if s<>0 then 140
160 cls:screen 0,0,0:screen 2:view(0,0)-(638,198),,0
view(10,30)-(360,170),,1:window(t2,a3)-(t1,v1)
line(0,0)-(t1,0):line(0,0)-(0,v1)
locate 5,1:print "A":locate 23,45:print "t"
j=v1/5:for i=1 to 5:j=i*(v1/5):line(0,j)-(t1/200,j):next
j=t1/6:for i=1 to 6:j=i*(t1/6):line(j,0)-(j,v1/100):next
locate 14,51:print "Escala:"
locate 15,51:print "tmin="t2:locate 16,51:print "tmax="t1
locate 17,51:print "Amin="a3:locate 18,51:print "Amax="v1
```

```
for i=1 to n
pset(x(i),y(i)),1
circle(x(i),y(i)),x(n)/115,1:next
locate 1,1:print "Resultate of iteration for the equation:"
print "Q(t)=a1(1-exp(-k1t))+a2(1-exp(-k2t)):"
if qa=n then a=-1 else a=1
locate 4,51:print "a1="a*a1(1):locate 5,51:print "k1="a1(2)
locate 6,51:print "a2="a*a1(3):locate 7,51:print "k2="a1(4)
if x(n)<=100 then tt=.1:goto 180
tt=1
170 if tt<x(n) then tt=tt*10:goto 170
tt=.001*tt
180 for x=0 to x(n)+x(n)/50 step tt
s1=a1(1)*(1-exp(-a1(2)*x))
s2=s1+a1(3)*(1-exp(-a1(4)*x))
pset(x,s2):next
gosub 185
end
185 locate 23,1:input "Print the graphics(y/n)"; b#:
if b#="N" or b#="n" then 190
locate 23,1:print "Copy the data and press enter";:input p
locate 23,1:print " "
for i=1 to 20
locate i,50:print " "
next i
for i=1 to 3
locate i,1:print " "
next i
locate 1,1:print "First press enter, after shift-PrtSc and when
locate 2,1:print "the graphics is copied then any key ";:input p
for i=1 to 2
locate i,1:print " "
next
return
190 locate 23,1:print "END (press any key to menu)":end
200 gosub 71
f=0
for o=1 to n
if a1(2)*x(o)>=10^3.1 then s1=0:goto 250
s1=exp(-x(o)*a1(2))
if a1(4)*x(o)>=10^3.1 then s2=0:goto 250
s2=exp(-x(o)*a1(4))
250 f=f+(a1(1)*(1-s1)+a1(3)*(1-s2)-y(o))^2
next o
return
```

Сорбция фосфат-ионов почвами при щелочном засолении /182/

Сорбция фосфат-ионов почвами тесно связана с рядом физико-химических и биологических процессов. Среди физико-химических факторов, определяющих поглощение фосфат-ионов следует отметить содержание илстой фракции /1/, а также полуторных окислов железа и алюминия /2,3/, рН раствора /4/, влажность/5/. Кроме того, было доказано влияние природы обменных катионов на энергию связи фосфат-ионов с монтмориллонитом /6/. Другим фактором, недостаточно изученным в настоящее время, является засоленность почвы. Известно, что при почвенном засолении, с одной стороны, изменяется состав поглощенных катионов, а с другой, - рН почвенного раствора. Таким образом, исследуя образцы почв одинакового генетического происхождения, не различающиеся по степени засоления, можно получить информацию об одновременном воздействии рН и состава обменных катионов на содержание фосфат-ионов в почвенном растворе, а также на кинетику их поглощения.

Исследовали отобранные из пахотного горизонта образцы вертисолей (провинция Гранма, Республика Куба). Данные о их некоторых физико-химических свойствах приведены в таблице П.2.1.

Таблица П.2.1

Некоторые физико-химические свойства изученных почв

№ образца	Степень засоления	Глубина, см	рН		Катионы мг-экв/100г почвы					P ₂ O ₅ мг/100г почвы	Содерж. частиц менее 0,002м.
			KCl	H ₂ O	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Сумма		
1	Незасоленный	0-25	6,6	7,8	26,40	13,40	0,70	2,65	44,17	3,00	29
2	Слабо засоленный	0-20	6,6	7,6	49,28	22,30	0,18	2,16	75,9	2,95	52
3	Сильно засоленный	0-20	7,0	8,1	61,15	37,18	0,56	5,78	108,12	7,86	22

Образцы предварительно доводили до воздушно-сухого состояния, измельчали и просеивали через сито с размером ячеек 2 мм. Кинетику адсорбции изучали в суспензиях для случая слабо засоленных почв, варьируя концентрацию KH_2PO_4 в дисперсионной среде, а также соотношение твердой и жидкой фаз (1:50, 1:20, 1:10, 1:5, 1:3). Исходные растворы KH_2PO_4 , содержащие $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, имели значения pH, равные 7,0 и 7,8, соответственно. Время наблюдения достигало в отдельных случаях 86 суток и, как правило, было не менее 73 дней. Поскольку предварительными опытами было установлено, что при низких соотношениях твердой и жидкой фаз достижение равновесия наступало в течение сравнительно короткого промежутка времени, сорбцию фосфат-ионов образцами незасоленной и сильнозасоленной почв изучали в суспензиях при времени взаимодействия 5 суток и весовом соотношении почва-раствор, равном 1:10 в диапазоне концентраций KH_2PO_4 от нуля до $2,56 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Сорбцию Γ рассчитывали, исходя из изменения концентрации фосфатов в растворе, определяемой калориметрически /7/, так, как это было указано в разделе 3 диссертации. Все эксперименты выполняли при комнатной температуре. Микробиологическую активность подавляли путем прибавления к суспензии 1-2 капель толуола. В период проведения опытов все образцы подвергали периодическому встряхиванию в течение 3 часов в сутки. Перед выполнением измерений суспензии центрифугировали. Наряду с наблюдениями за динамикой фосфатов в растворе производили определение pH центрифугатов, поскольку эти результаты позволяют судить, с одной стороны, о наступлении равновесия, а с другой, - получить информацию о вероятной взаимосвязи между сорбцией фосфат-ионов почвенными частицами и десорбцией OH^- в результате лигандного обмена /8/.

Данные о кинетике сорбции фосфат-ионов слабозасоленной почвой приведены на рис. П.2.1. Как следует из представленных результатов,

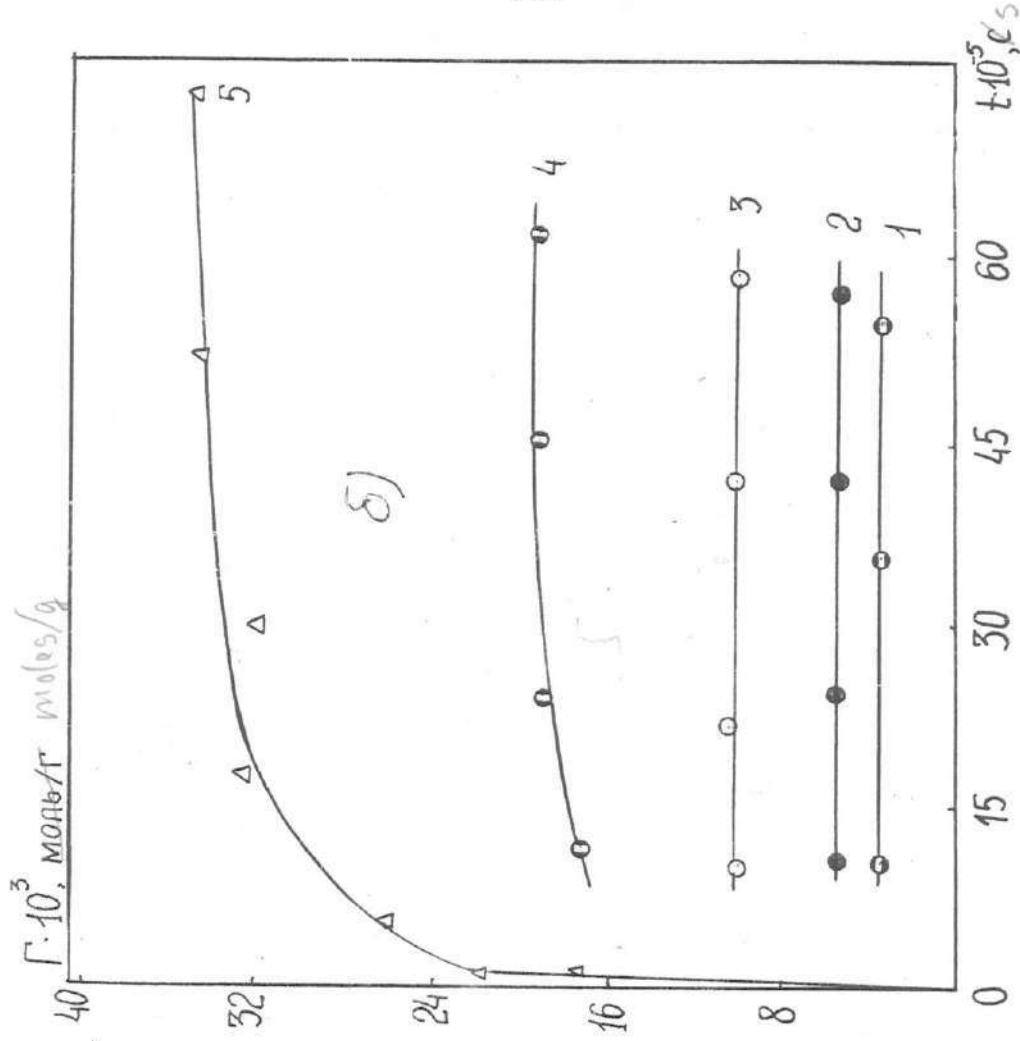
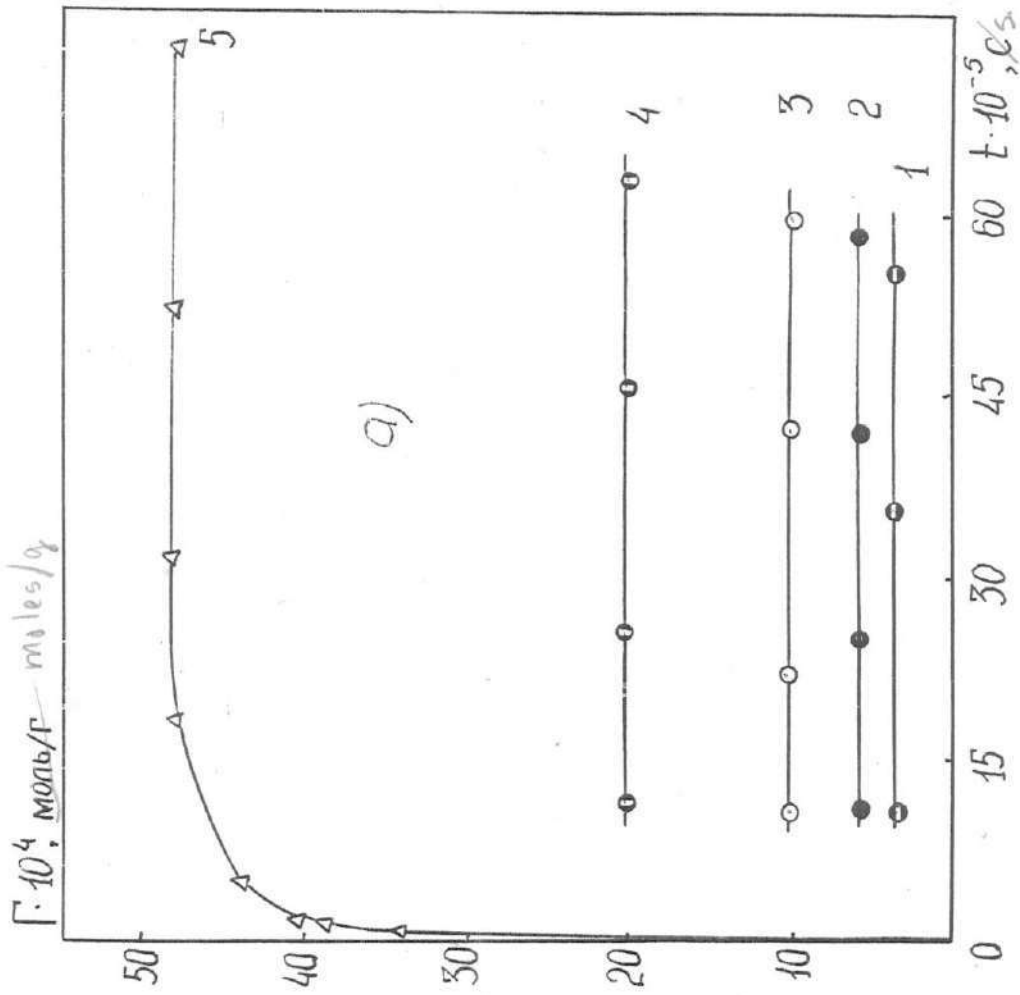


Рис. III.1. Зависимость сорбции фосфат-ионов от времени для слабозасоленной почвы (образец 2) при различных соотношениях твердой и жидкой фаз в суспензиях: 1 - I:3, 2 - I:5, 3 - I:10, 4 - I:20, 5 - I:50. Исходные концентрации KH_2PO_4 составляют $1 \cdot 10^{-3}$ (а) и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (б).

время установления равновесия в системе в отношении фосфат-ионов зависело от соотношения ε твердой и жидкой фаз в суспензии, но, как правило, не превышало 30 суток. Аналогичные закономерности установлены и для других образцов при различных исходных концентрациях фосфат-ионов. Понижение соотношения ε приводило к увеличению уровня плато на кривых, что, очевидно, связано с ростом равновесной концентрации фосфат-ионов в жидкой фазе суспензии. На всех зависимостях $\Gamma(t)$ в общем случае можно выделить три участка, характеризующих протекание очень быстрых, быстрых и медленных реакций взаимодействия. Предполагая, согласно данным многочисленных исследований /9-II/, что каждая из реакций происходит одновременно, независимо друг от друга и подчиняется уравнению кинетики первого порядка, при помощи специальной программы ЭВМ получали разложение кривых $\Gamma(t)$ на минимальную сумму экспонент вида:

$$\Gamma_{ei} [1 - \exp(-K_i t)] \quad (\text{П.2.3})$$

где Γ_{ei} - максимальная сорбция, обусловленная соответствующим видом взаимодействия, K_i - константа скорости. Значения параметров Γ_{ei} и K_i для двух исходных концентраций фосфат-ионов при одинаковом соотношении ε представлены в таблице П.2.2 для образцов исследованных почв.

Необходимо отметить, что наличие трех участков на кривых $\Gamma(t)$, отвечающих различным скоростям процесса сорбции, наблюдается только для разбавленных суспензий. Как правило, для описания кинетики поглощения фосфат-ионов в концентрированных системах достаточно одного слагаемого вида (П.2.3). Последнее позволяет сделать вывод о том, что сорбция фосфатов почвенными пастами завершается практически на стадии очень быстрых реакций.

Зная величины Γ_e , а также Γ_{ei} и вычисляя равновесные концентрации C_e , строили изотермы $\Gamma_e(C_e)$ и $\Gamma_{ei}(C_e)$, характеризующие поглощение фосфат-ионов почвой как единым целым (рис.П.2.2). так и от-

Таблица П.2.2.

Параметры Γ_{ei} и K_i , характеризующие скорость очередь быстрой, быстрой и медленной реакций взаимодействия фосфат-ионов со слабозасоленной почвой ($\mathcal{E} = 1:50$).

C_0 моль/дм ³	очень быстрые реакции	быстрые реакции		медленные реакции		$\Gamma_e \cdot 10^4$ моль/г
	$\Gamma_e \cdot 10$ моль/г	$K_2 \cdot 10^2, c^{-1}$	$\Gamma_{e2} \cdot 10^4$ моль/г	$K_3 \cdot 10^4, c^{-1}$	$\Gamma_{e3} \cdot 10^4$ моль/г	
$1 \cdot 10^{-4}$	31,1	5,23	9,5	12,0	7,7	48,2
$1 \cdot 10^{-3}$	180,0	0,21	130,0	1,27	46,6	356,6

дельными слагающими ее основными компонентами (рис.П.2.3), для которых свойственна определенная энергия адсорбции. Эту энергию можно оценить, исходя из уравнения Аррениуса /12/ и начального наклона соответствующих кривых при $C_e \rightarrow 0$. Она для изученной слабозасоленной почвы составляет соответственно -10 кТ, -5 кТ и -3 кТ.

Все изотермы не исходят из начала координат; справа на рис. П.2.2. в увеличенном масштабе представлен начальный ход кривых. Их линейная экстраполяция на область малых равновесных концентраций, как показано нами (см./13/, а также приложение П.7), позволяет найти значения Γ_{ei}^* , отвечающие количеству фосфатов, сорбированных исходной окультуренной почвой. Эта величина сравнительно мала для незасоленной и слабозасоленной почв и велика в условиях сильного засоления. Следует подчеркнуть, что ход изотерм не зависит от способа получения экспериментальных данных, они инвариантны относительно начальной концентрации раствора и соотношения твердой и жидкой фаз. Последнее представляется особенно важным в связи с возможностью распространения полученных результатов на почвенные пасты при их естественной влажности.

Равновесное состояние, определяемое по отсутствию заметного изменения концентрации фосфат-ионов в жидкой фазе почвенной суспен-

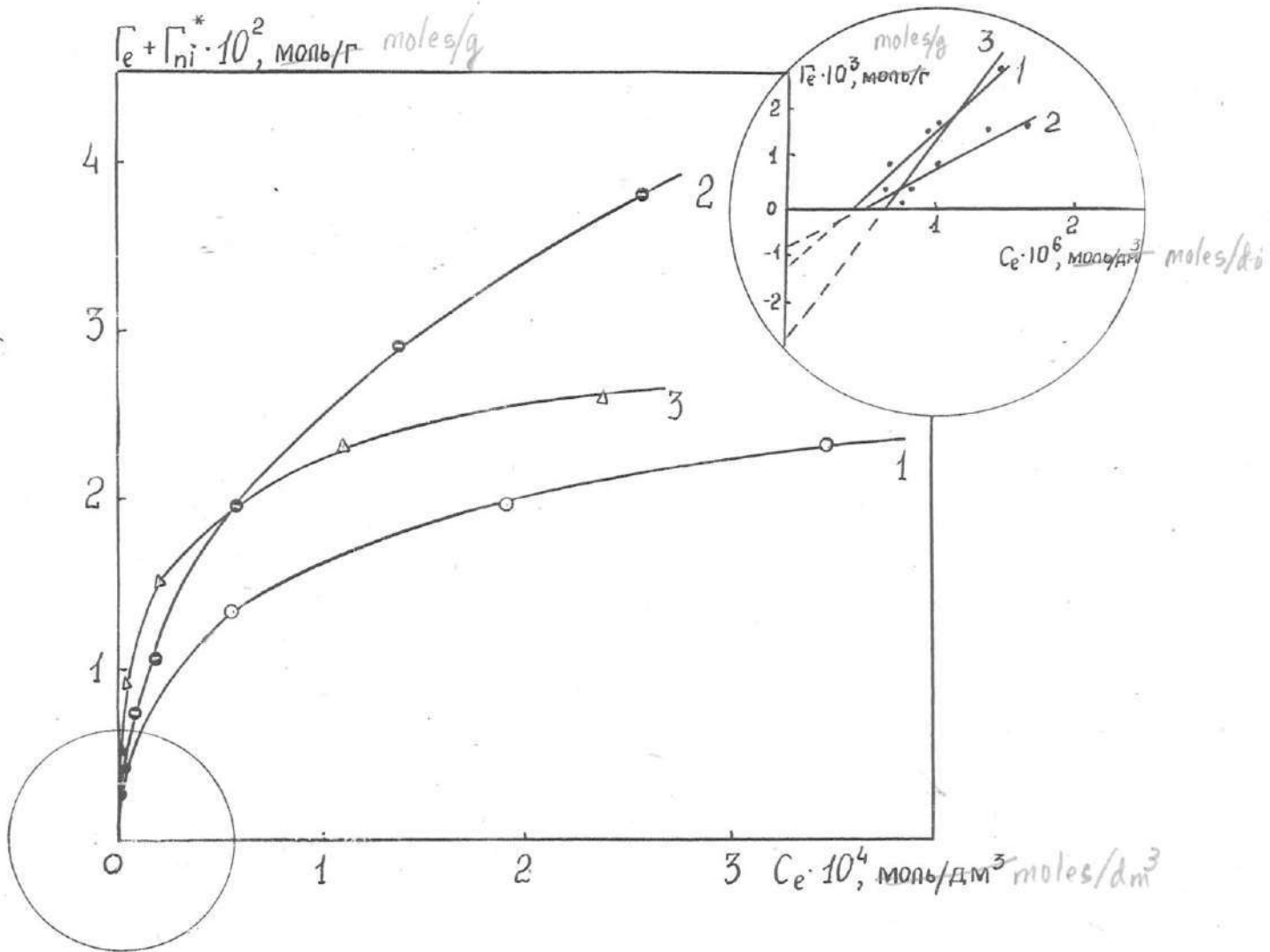


Рис. П2.2. Изотермы сорбции фосфат-ионов почвами при различной степени их засоления: 1 - незасоленная почва, 2 - слабозасоленная и 3 - сильнозасоленная почва. Справа на рисунке представлены начальные участки изотерм.

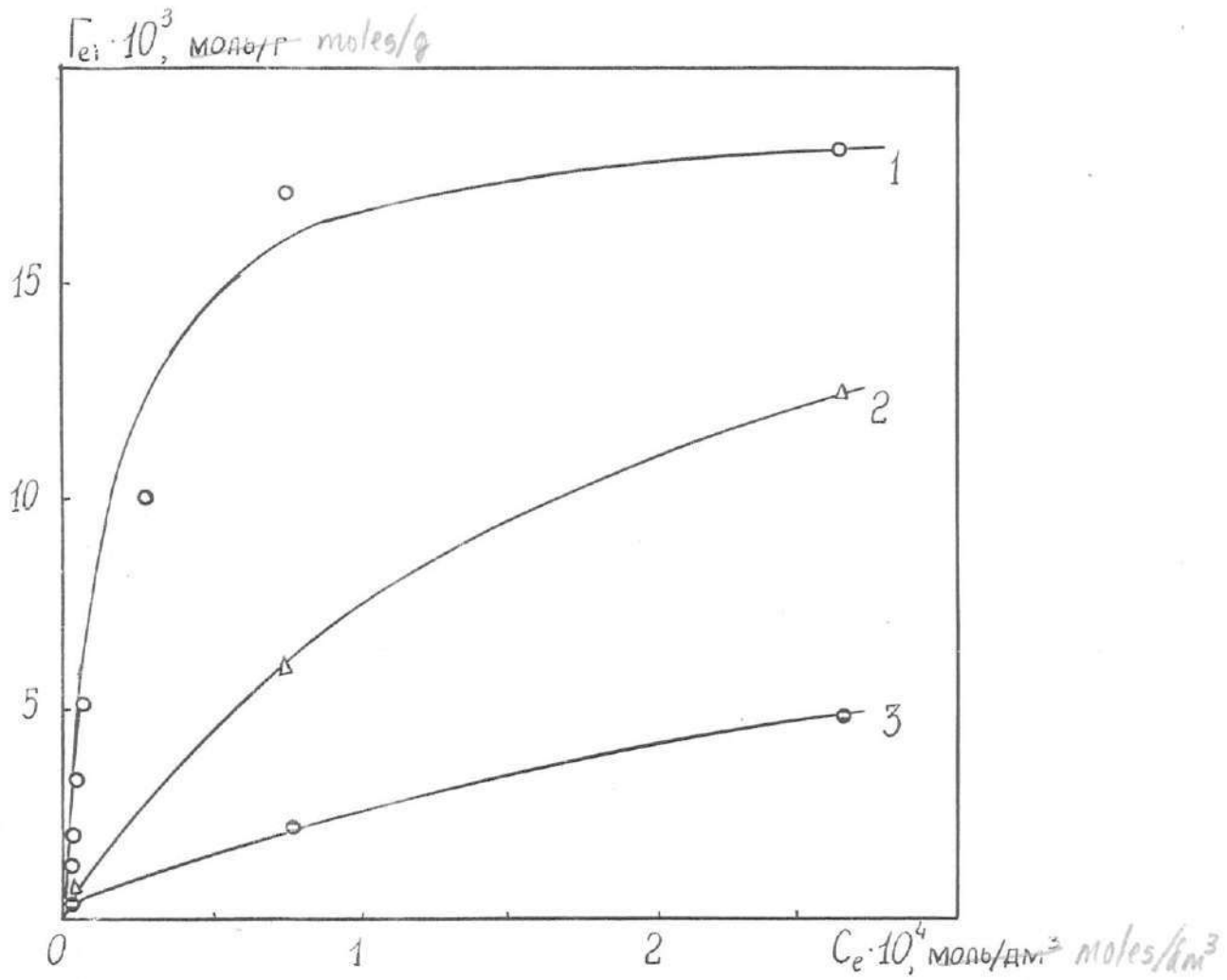


Рис. П2.3. Изотермы сорбции фосфат-ионов на различных адсорбционных центрах, обуславливающих очень быстрые (1), быстрые (2) и медленные реакции (3).

зии, может быть только кажущимся. Такое заключение о кажущемся равновесии подтверждается, в частности, результатами наблюдений за кинетикой рН в центрифугатах суспензий (рис. П.2.4). Эти данные относятся к концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Аналогичные закономерности отмечены и для других значений C_0 и соотношений твердой и жидкой фаз. В начальной стадии адсорбции, характеризующейся протеканием очень быстрых реакций, наступало резкое повышение величины рН которая затем постепенно уменьшалась, достигала относительного минимума и вновь возрастала. Абсцисса относительного минимума в первом приближении совпадала со временем установления кажущегося равновесия в системе.

Переходя к обсуждению полученных экспериментальных данных, отметим, что наиболее важная информация, относящаяся к изотерме адсорбции, содержится в области низких концентраций фосфатов, поскольку именно этот диапазон характерен для естественных условий жизни и развития растений, и его изучение позволяет определить ряд параметров, важных для оценки доступности и запасов фосфатов. Как правило, при высоком содержании фосфатов изотермы адсорбции слабо отличаются друг от друга, независимо от степени засоления. При низкой концентрации различия становятся существенными. Во-первых, обнаруживается, что ордината Γ_{ni}^* , отвечающая изначально сорбированным фосфатам, увеличивается по мере засоления, т.е. фосфаты более сильно фиксируются засоленной почвой. Последнее, вероятно связано, главным образом, с повышением доли кальция в обменном комплексе и, как следствие, с увеличением энергии сорбции /15/. В соответствии со значениями Γ_{ni}^* изменяется местоположение точки пересечения изотермы с осью абсцисс, характеризующей равновесную концентрацию C_0 почвенного раствора, в котором не происходят ни процессы десорбции ни адсорбции. При засолении значение C_0 закономерно возрастает, что позволяет сделать вывод о росте равновесного фосфатного потен-

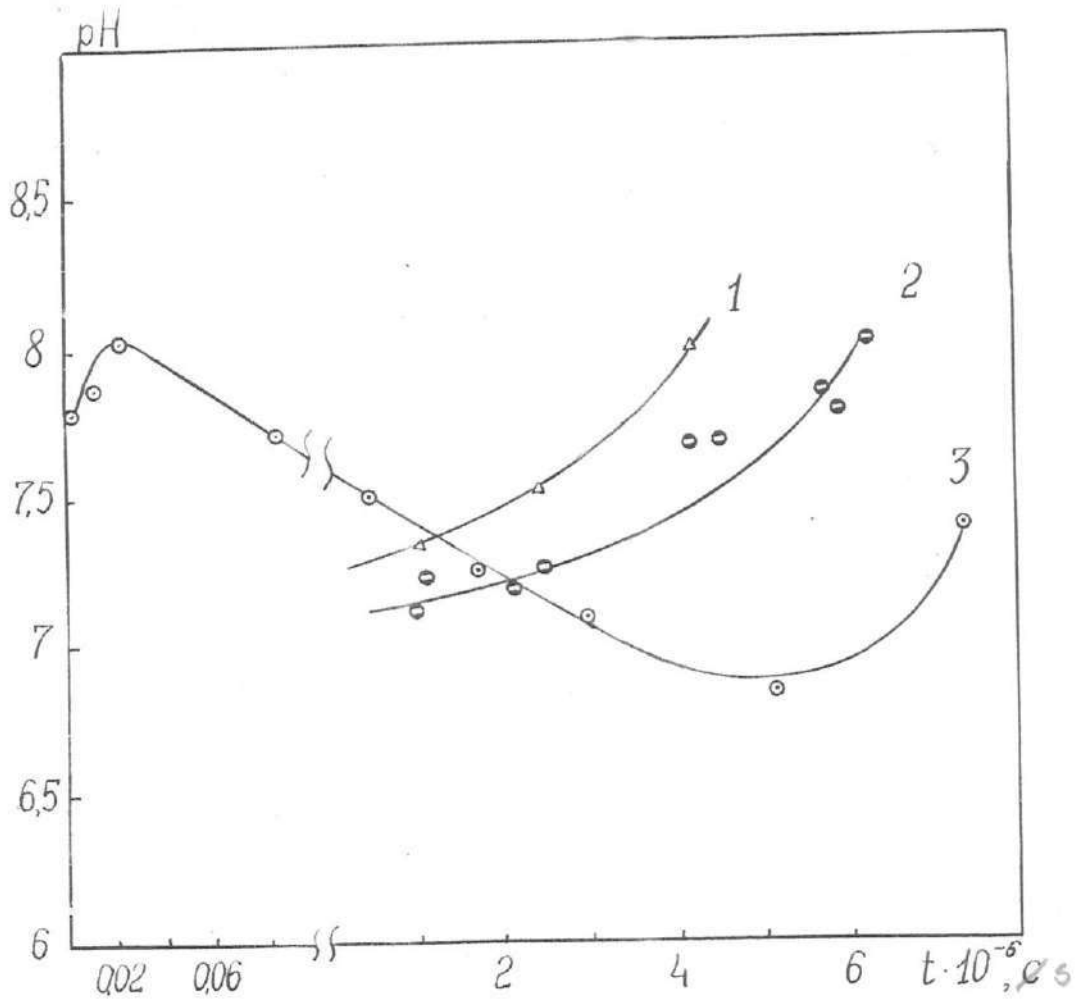


Рис. П2.4. Зависимость pH раствора в процессе сорбции фосфат-ионов слабозасоленной почвой от времени при различном соотношении твердой и жидкой фаз в суспензии: 1 - 1:5, 2 - 1:20, 3 - 1:50. Исходная концентрация KH_2PO_4 составляет $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

циала по Бекету /14/ при засолении, т.е. само по себе засоление не приводит к ухудшению фосфатного режима почв. Во-вторых, угол наклона начальных линейных частей изотерм, связанный с энергией адсорбции фосфат-ионов, не обнаруживает прямой зависимости от степени засоления, уменьшаясь при переходе от незасоленной почвы к слабозасоленной и возрастая по мере дальнейшего увеличения количества солей. По-видимому, объяснение этого явления заключается в противоположном влиянии двух факторов. С одной стороны, как отмечалось выше, увеличение содержания Ca^{2+} в почве, а следовательно, и в обменном комплексе при засолении вызывает усиление сорбции за счет образования поверхностных комплексных соединений /15/. С другой стороны, засоление приводит к росту pH (таблица П.2.1), к конкуренции OH^- -ионов и фосфат-ионов за адсорбционные места и, таким образом, к ослаблению сорбции последних.

Наличие адсорбционных мест различной природы на поверхности почвенных частиц, для которых получены соответствующие изотермы адсорбции, позволяют дать последовательную интерпретацию наблюдаемым зависимостям адсорбции от времени, т.е. кинетическим кривым. При высоком относительном содержании дисперсной фазы в суспензии в первую очередь происходит заполнение адсорбционных мест, характеризующихся большой энергией связи; только после их насыщения обнаруживается заметная адсорбция на более слабых энергетических центрах. Вероятно, очень быстрые реакции и сильное поглощение фосфат-ионов обусловлено высоким содержанием в вертисолях железосодержащих минералов типа гибсита и гетита /2,16,17/. В то же время за более медленные реакции ответственны глинистые минералы гидрослюдистого типа и различие адсорбции на скелах и базисах /6/. Другие почвенные компоненты, хотя, очевидно, и сорбируют фосфаты, не оказывают заметного влияния на его суммарное поглощение почвой.

Существование различных адсорбционных центров подтверждается

также результатами измерения зависимости значений pH дисперсионной среды от времени. Тот факт, что наряду с кажущимся равновесным состоянием системы в отношении фосфат-ионов, отмечено отсутствие равновесия для гидроксил-ионов, позволяет сделать вывод о перераспределении сорбированных фосфатов на почвенных частицах с образованием более устойчивых поверхностных соединений. Этот переход, в принципе, должен сопровождаться изменением концентрации фосфатов на почвенных частицах с образованием более устойчивых поверхностных соединений. Этот переход, в принципе, должен сопровождаться изменением концентрации фосфатов в растворе. Однако в связи с недостаточной чувствительностью использованного нами калориметрического метода измерений, которая в изученном диапазоне содержания фосфатов не превышает $0,1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, такие изменения оказались незаметными.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о существенном влиянии почвенного засоления на фосфатный режим; для его прогноза необходимо учитывать как общее количество солей в почве, их состав, так и наступающий при этом сдвиг кислотности (щелочности).

Список литературы

1. Velayutham M. The problem of phosphate fixation by minerals and soil colloids // Phosphorus in Agriculture. - 1980. - N 77. - P. 1-8.
2. Сорбция фосфат-ионов железистоглинистыми минеральными комплексами / Афонина Н. Л., Делгадо Р., Агафонов О. А., Усъяров О. Г. // Почвоведение. - 1983. - N 12. - С. 36-42.
3. Parfit R.L. Anion adsorption by soils and soil materials // Advances in Agronomy. - 1978. - V. 30. - P. 1-50.
4. Udo E. J., Uzu F.O. Characteristics of phosphorus adsorption by some Nigerian // Soil Sci. Soc. Am. Proc. - 1972. - V. 36. - P. 879-883.
5. Афонина Н. Л., Усъяров О. Г. Влияние температуры и влажности на кинетику сорбции фосфат-ионов почвами // Почвоведение. - 1984. - N 7. - С. 30-34.
6. Паласиос Фернандес Д. Ф., Усъяров О. Г. Влияние обмевенных катионов на сорбцию фосфат-ионов монтмориллоните // Научно-тех. бюл. по агроном. физике. - 1988. - N 72. - С. 50-55.
7. Watanabe F.S., Olsen S.R. Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO_3 extracts from soils // Soil Sci. Soc. Am. Proc. - 1965. - V. 29. - P. 677-678.
8. Ryden J.C., Mc Laughlin J.R., Syers J.K. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel // J. Soil Sci. - 1977. - V. 28. - P. 72-92.
9. Фокин А. Д. К вопросу о кинетике сорбции фосфатов почвами // Агрохимия. - 1965. - N 3. - С. 55-68.
10. Фокин А. Д., Чистова Е. Д. О возможности применения уравнений внутренней диффузии для описания кинетики сорбционных процессов в почвах // Почвоведение. - 1967. - N 6. - С. 78-83.
11. Ганчева А., Клевцов А. Върху кинетиката на усвоимите почвени

- фосфати // Почвоведение. Агрохимия. - 1982. - N 4. - С. 79-88.
12. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М: Мир, 1979.
13. Паласиос Фернандес Д.Ф., Усьяров О.Г. Сопоставление различных моделей сорбции фосфат-ионов почвами // Почвоведение. - 1989. - N 8. - С. 35-39.
14. Афонина Н.Л., Усьяров О.Г. Сорбция фосфат-ионов почвами и минералами // Агрохимия. - 1982. - N 10. - С. 129-138.
15. Канунникова Н.А. Термодинамические потенциалы почвенных реакций и буферные свойства почв // Итоги науки и техники. Почвоведение и Агрохимия. - 1986. - Т. 6. - С. 87-184.
16. Hernandez A., Torres J.M., Salazar A. Contenido y formas del hierro en los suelos Oscuros Plasticos (Vertisoles) del area canera del Central Cristino Naranjo // Ciencias de la Agricultura. - 1985. - N 22. - P. 88-97.
17. Muljadi D., Posner A.M., Quirk J.P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. Part. II. The location of the adsorption sites // J. Soil Sci. - 1966. - V. 17. -N 2. - P. 230-237.

Влияние времени предварительного замачивания образцов Са-монтмориллонита в дистиллированной воде на кинетику сорбции фосфат-ионов в суспензиях.

Рис. П.3.1 - П.3.6 характеризуют влияние времени предварительного замачивания на зависимости $\Gamma(t)$ при различных условиях проведения опытов.

Данные о параметрах, при которых нами изучены те или иные системы, указаны в следующей таблице:

№ рисунка	Соотношение фаз в суспензии	Исходная концентрация электролита г-экв/дм ³
П.3.1	1 : 20	1 10^{-4}
П.3.2	1 : 40	1 10^{-4}
П.3.3	1 : 100	1 10^{-4}
П.3.4	1 : 20	1 10^{-3}
П.3.5	1 : 40	1 10^{-3}
П.3.6	1 : 100	1 10^{-3}

На всех рисунках кривая 1 соответствует проведению опытов без предварительного замачивания, кривая 2 - замачиванию образцов в течение 2-х суток, а кривая 3 - 10 суток.

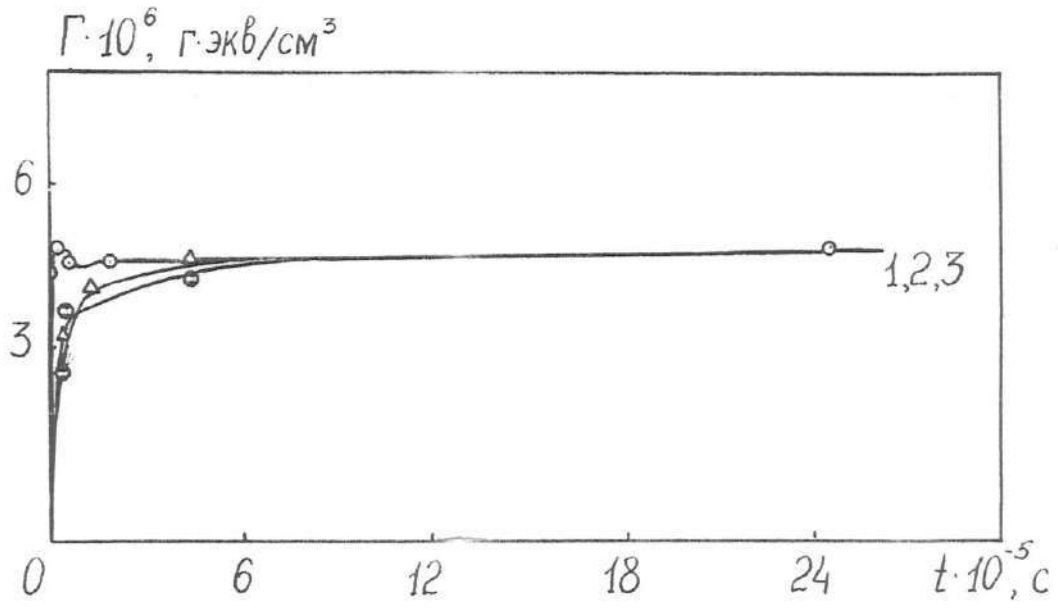


рис. ПЗ.1.

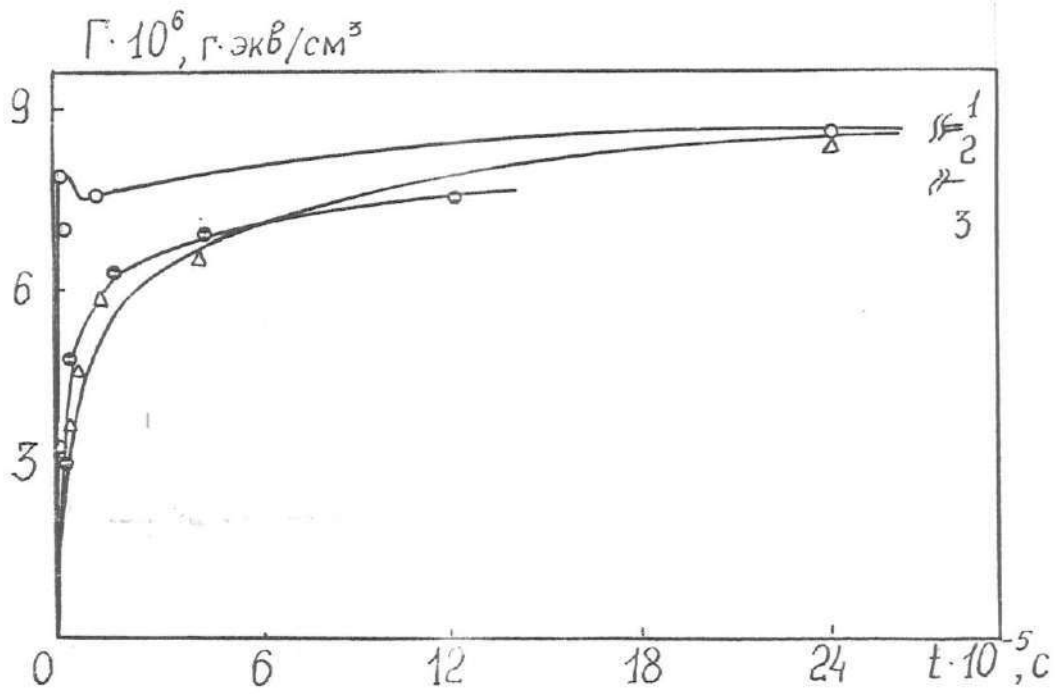


рис. ПЗ.2.

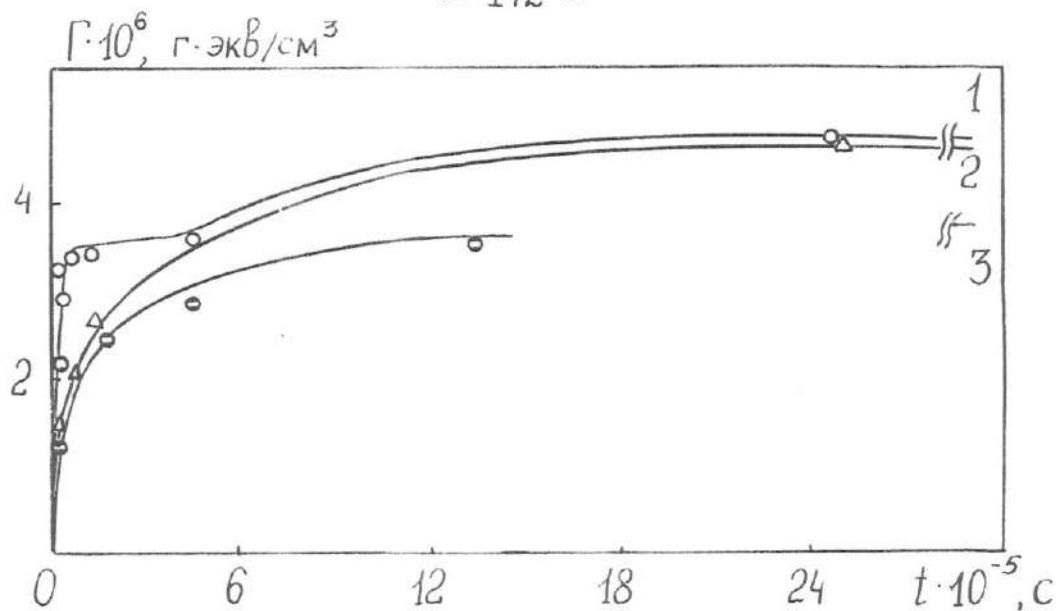


рис. ПЗ.3.

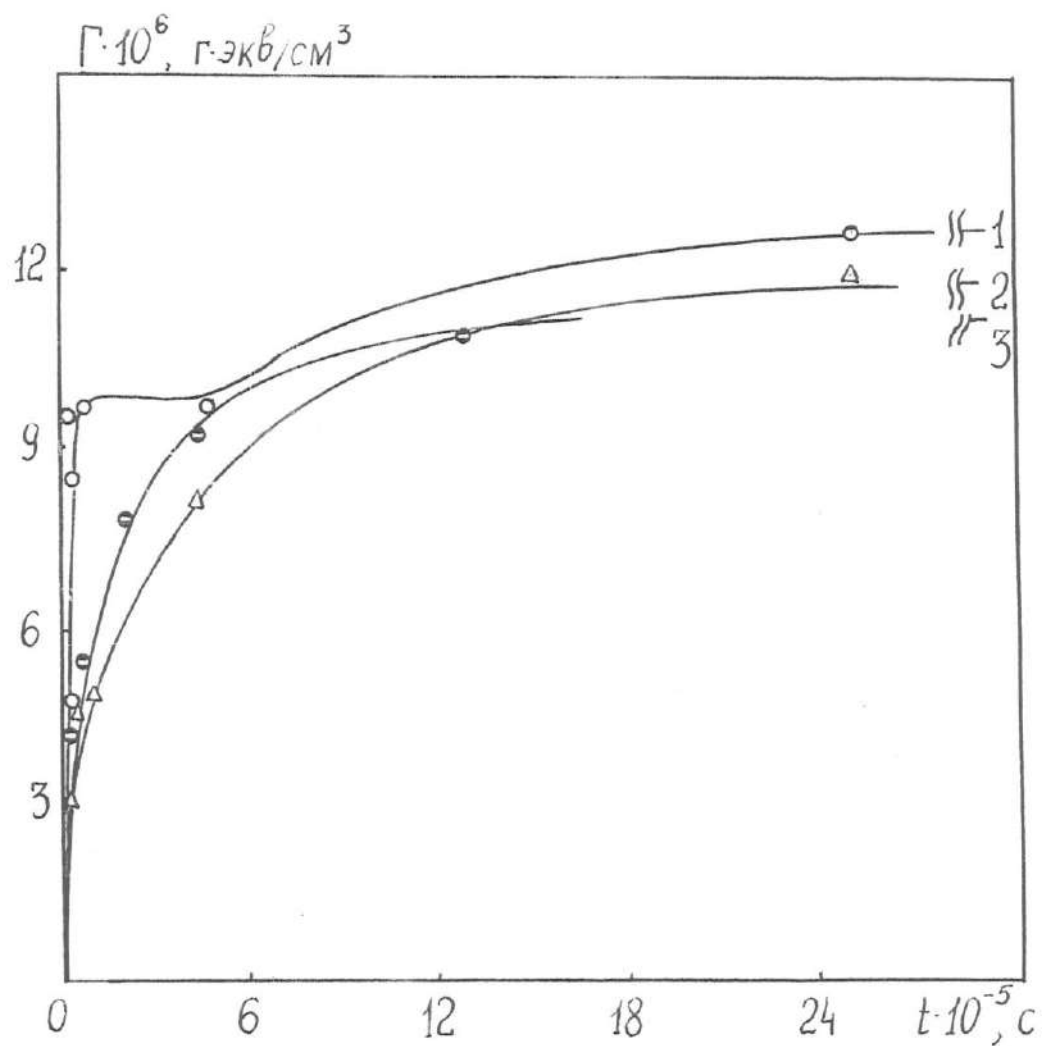


рис. ПЗ.4.

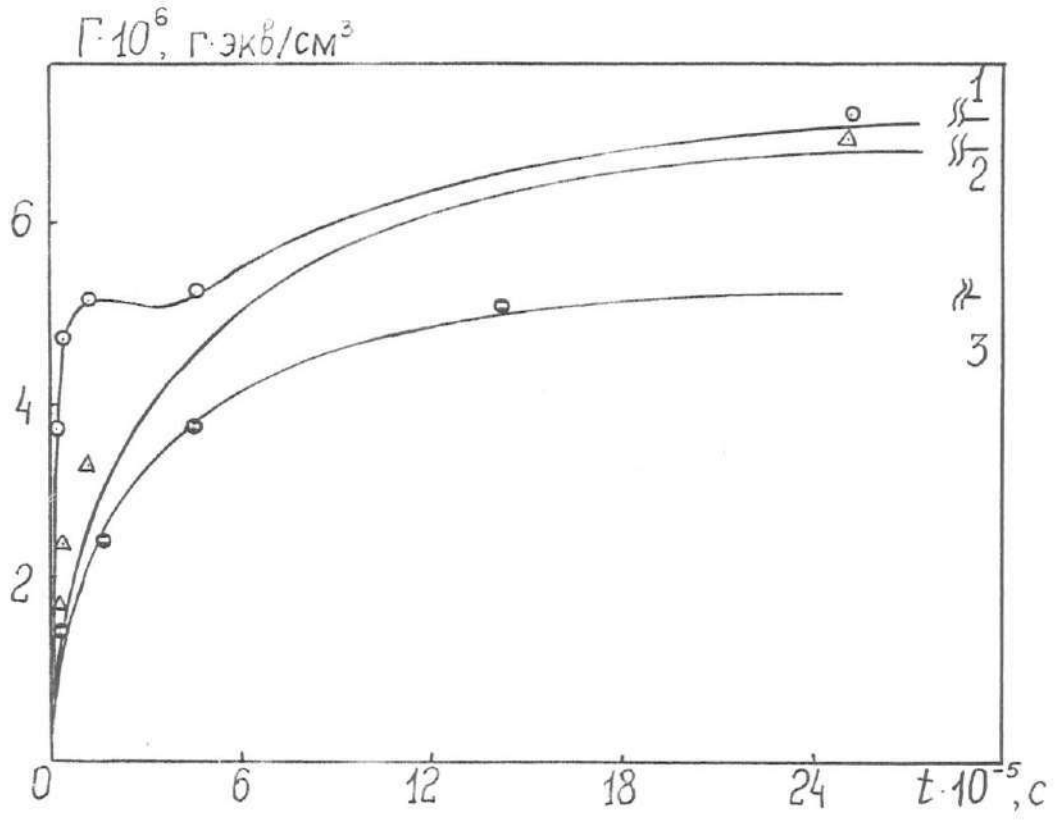


рис. ПЗ.5.

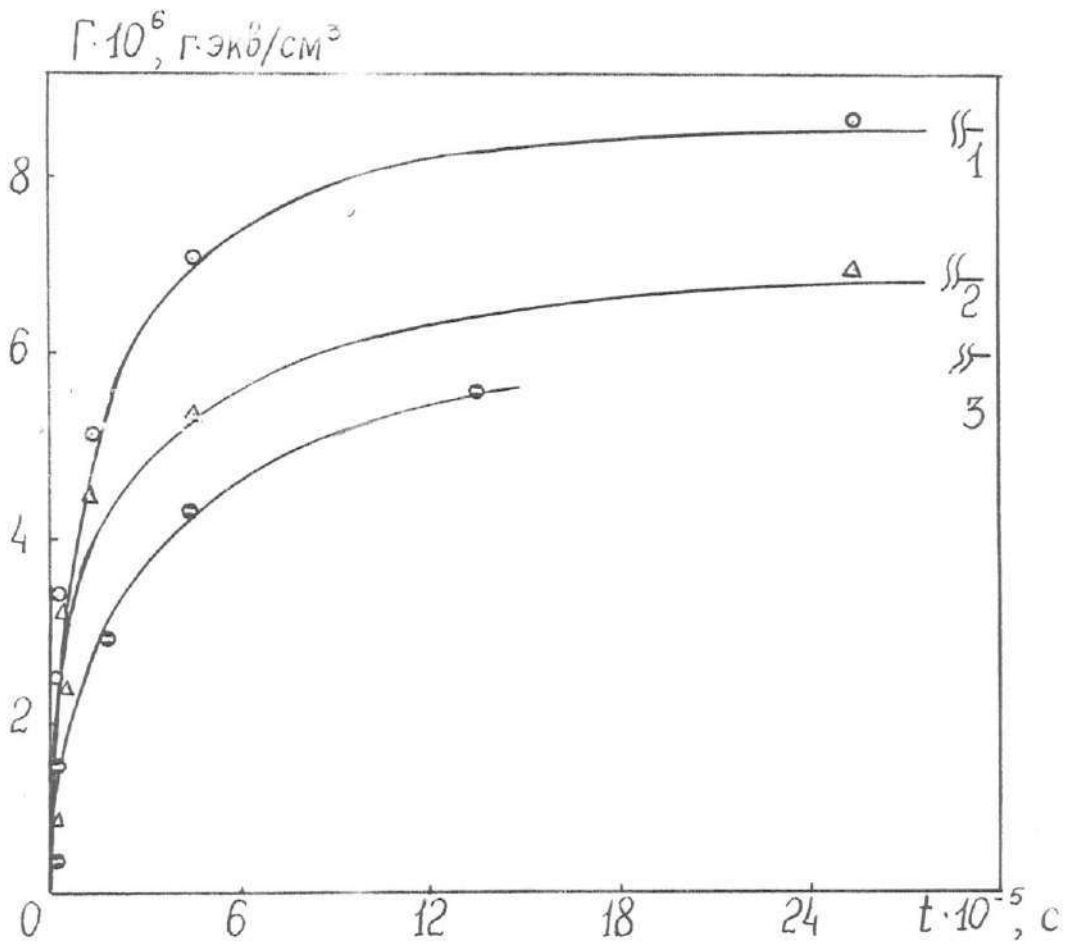


рис. ПЗ.6.

Влияние времени предварительного замачивания образцов К-монтмориллонита в дистиллированной воде на кинетику поглощения фосфат-ионов в суспензиях

Ниже представлены зависимости адсорбции фосфат-ионов от времени для суспензий К-монтмориллонита при соотношении твердой и жидкой фаз в суспензии, равном 1:100, для ряда различных исходных концентраций фосфат-ионов в дисперсионной среде: $3 \cdot 10^{-4}$ (рис. П4.1); $1,2 \cdot 10^{-3}$ (рис. П4.2); $3 \cdot 10^{-3}$ (рис. П4.3); $1,2 \cdot 10^{-2}$ (рис. П4.4) и $2,52 \cdot 10^{-2}$ г-экв/дм³ (рис. П4.5). Кривые 1 соответствуют отсутствию предварительного замачивания, кривые 2 - при условии предварительного замачивания в течение 10 суток.

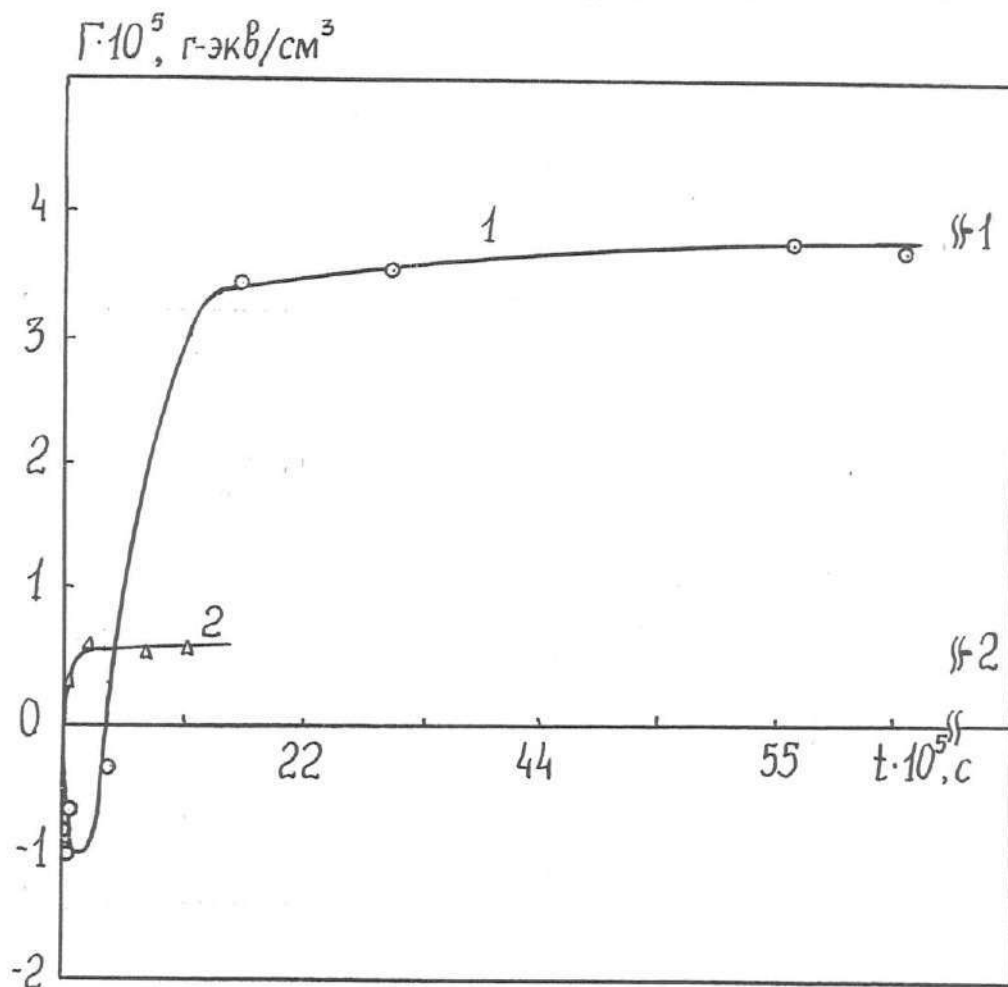


рис. П4.1.

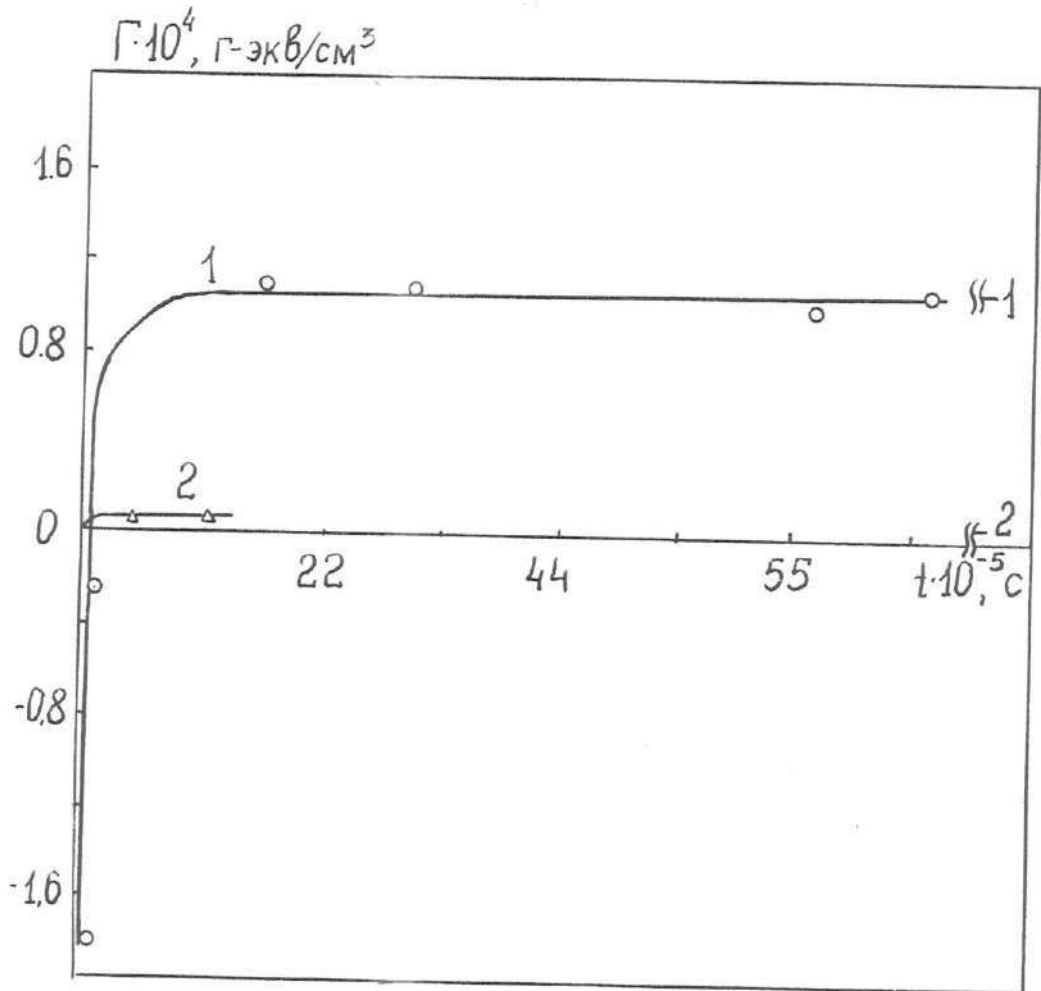


рис. П4.2

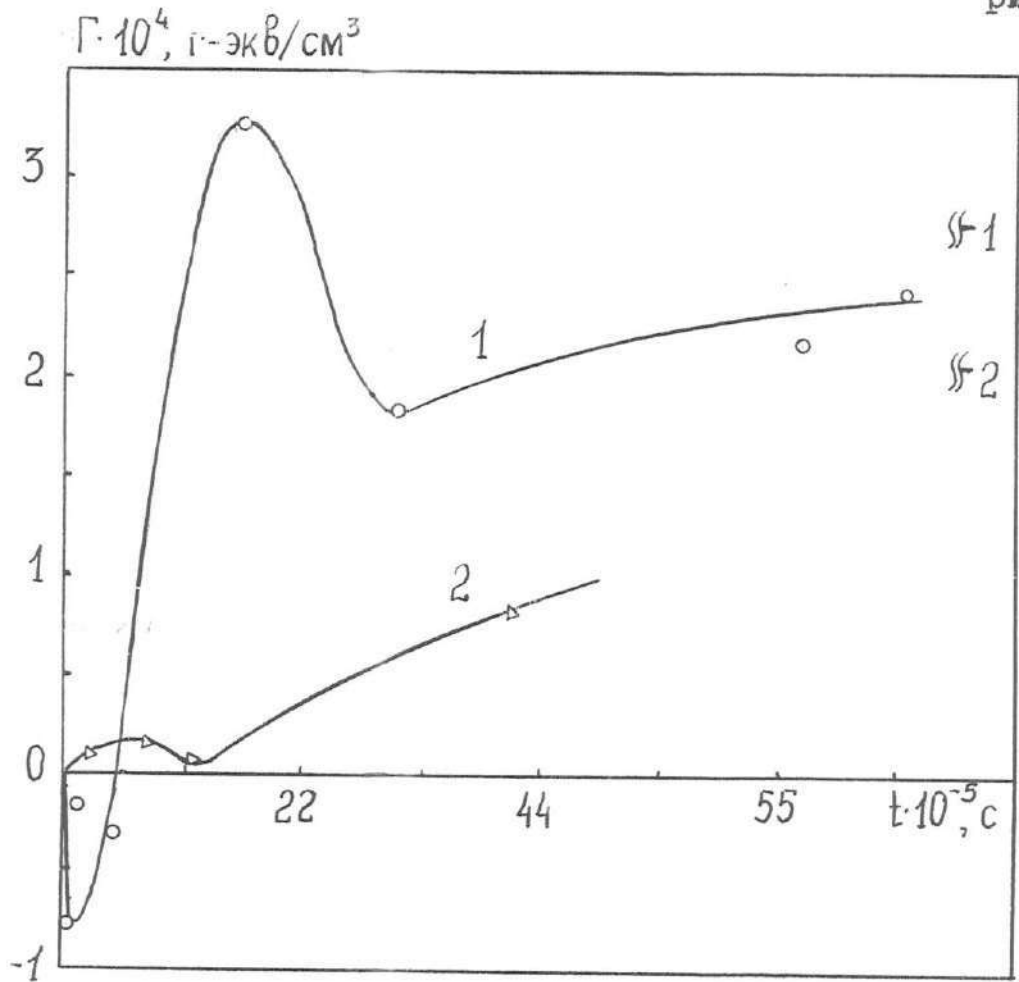


рис. П4.3

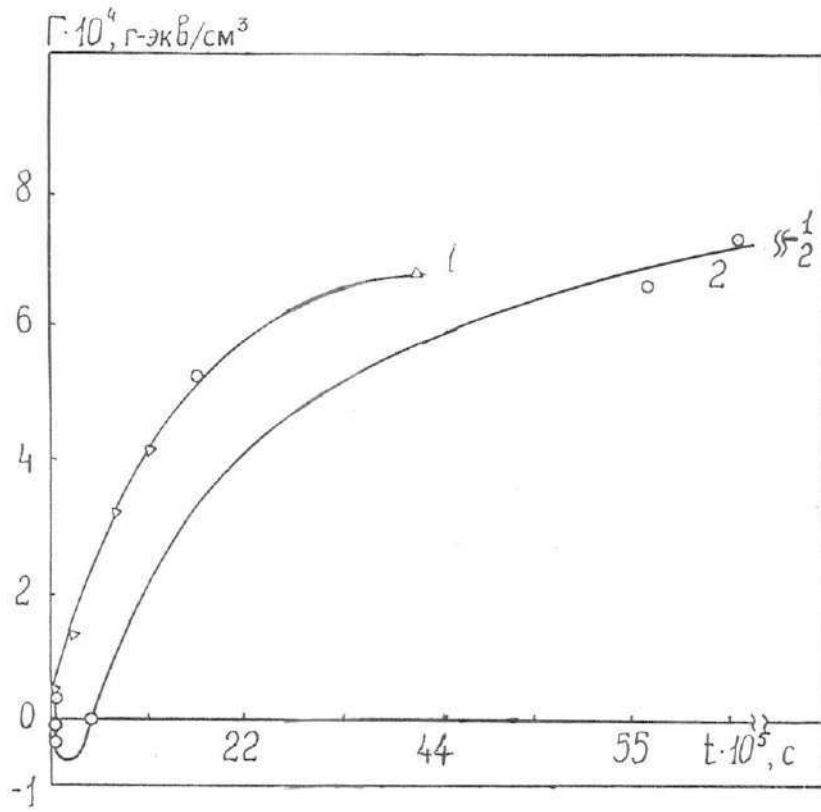


рис. П4.4.

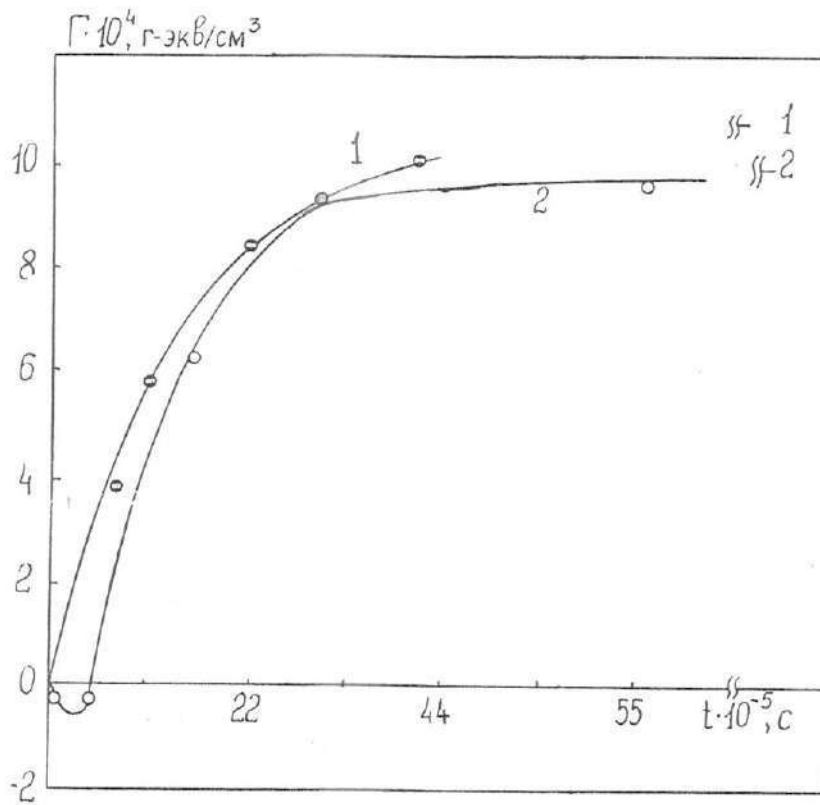


рис. П4.5.

Диффузия Na^+ в ориентированных слоях Na -монтмориллонита.

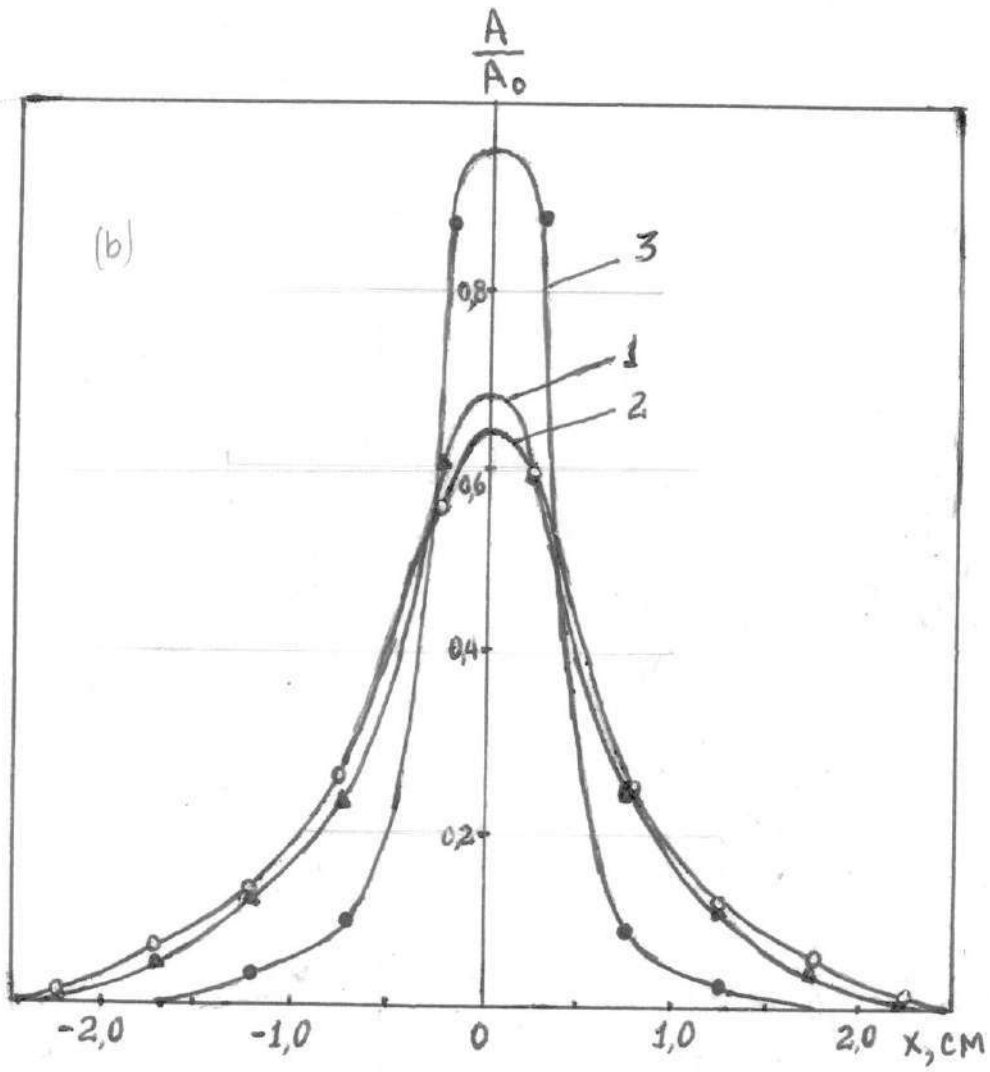
Одновременно с изучением скорости диффузионного распространения в ориентированных слоях Na -монтмориллонита в тех же экспериментах изучали самодиффузию Na^+ , используя двойную метку в виде ортофосфата натрия $^{22}\text{Na}_3^{33}\text{PO}_4$. Возможность применения двойной метки определялась тем, что ^{22}Na обнаруживает γ -излучение, а ^{33}P — мягкое β -излучение, и поэтому эти два элемента сравнительно легко дискриминировать с применением специальной аппаратуры.

Внешне полученные нами кривые распределения активности в образцах (рис. П5.1), отвечающей ^{22}Na , были подобны распределениям для ^{33}P (ср. рис. 4.18-4.20 и рис. П5.1). Однако между ними имелись существенные различия. Они заключались в следующем:

1. Процесс самодиффузии Na^+ происходил гораздо быстрее, чем это наблюдали для фосфат-иона. Так, фосфат-ион обнаруживался на расстоянии 3 см от места внесения лишь через 165 дней, тогда как Na^+ на такие расстояния заметно диффундировал через 63 часа.

2. По мере увеличения концентрации электролита в дисперсионной среде, т.е. при уменьшении межплоскостных расстояний, скорость миграции фосфат-ионов, хотя и слабо, но уменьшалась. Иная закономерность проявлялась для Na^+ ; при $C_0 < 0,25$ моль/дм³ ион Na^+ диффундировал заметно быстрее, чем при $C_0 = 0,01$ моль/дм³ (рис. П5.1б). Очевидно, такой результат может быть связан с сильной зависимостью изотопного обмена от содержания электролита в системе.

Поскольку исследование самодиффузии Na^+ в межплоскостных зазорах Na -монтмориллонита непосредственно не входило в круг наших основных задач, эксперимента с целью определения скорости изотопного обмена имели не систематический, а случайный характер.



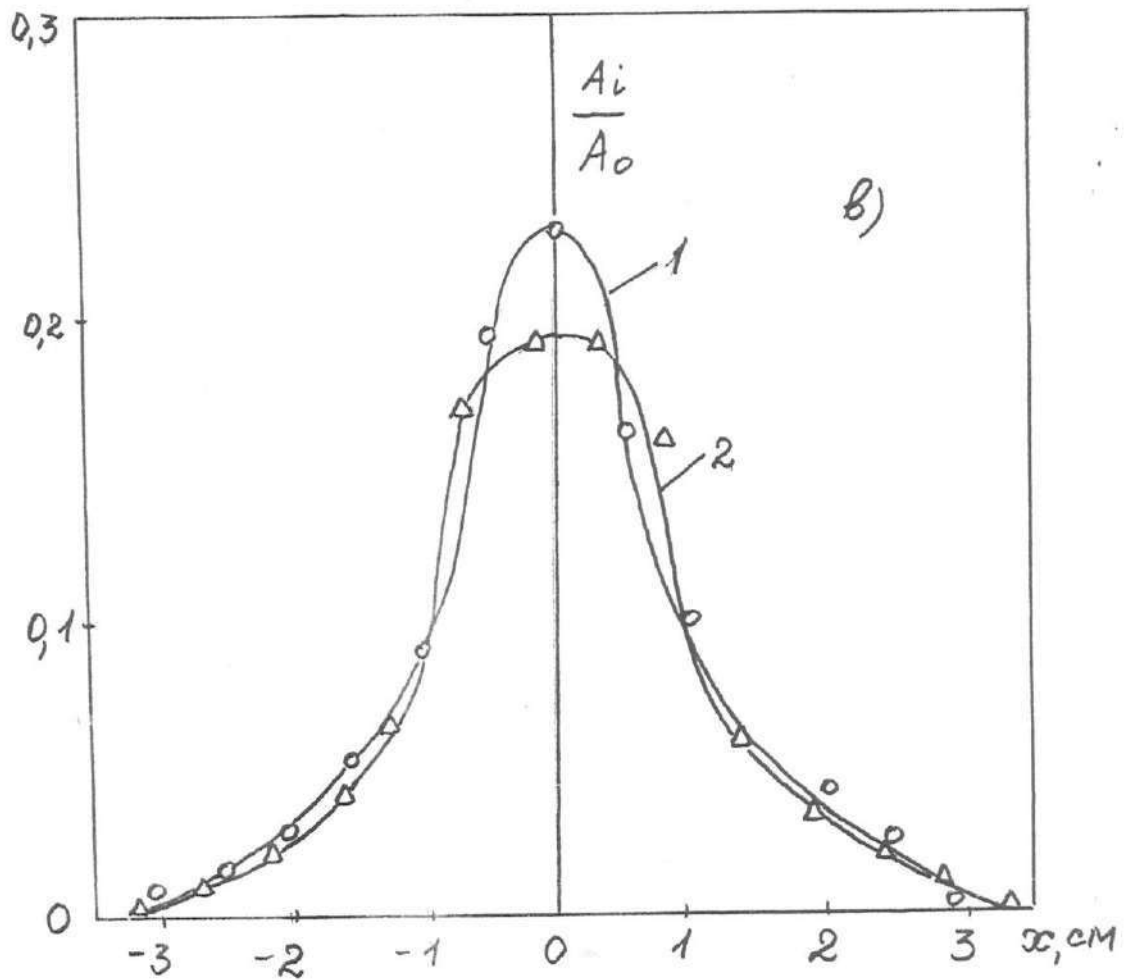
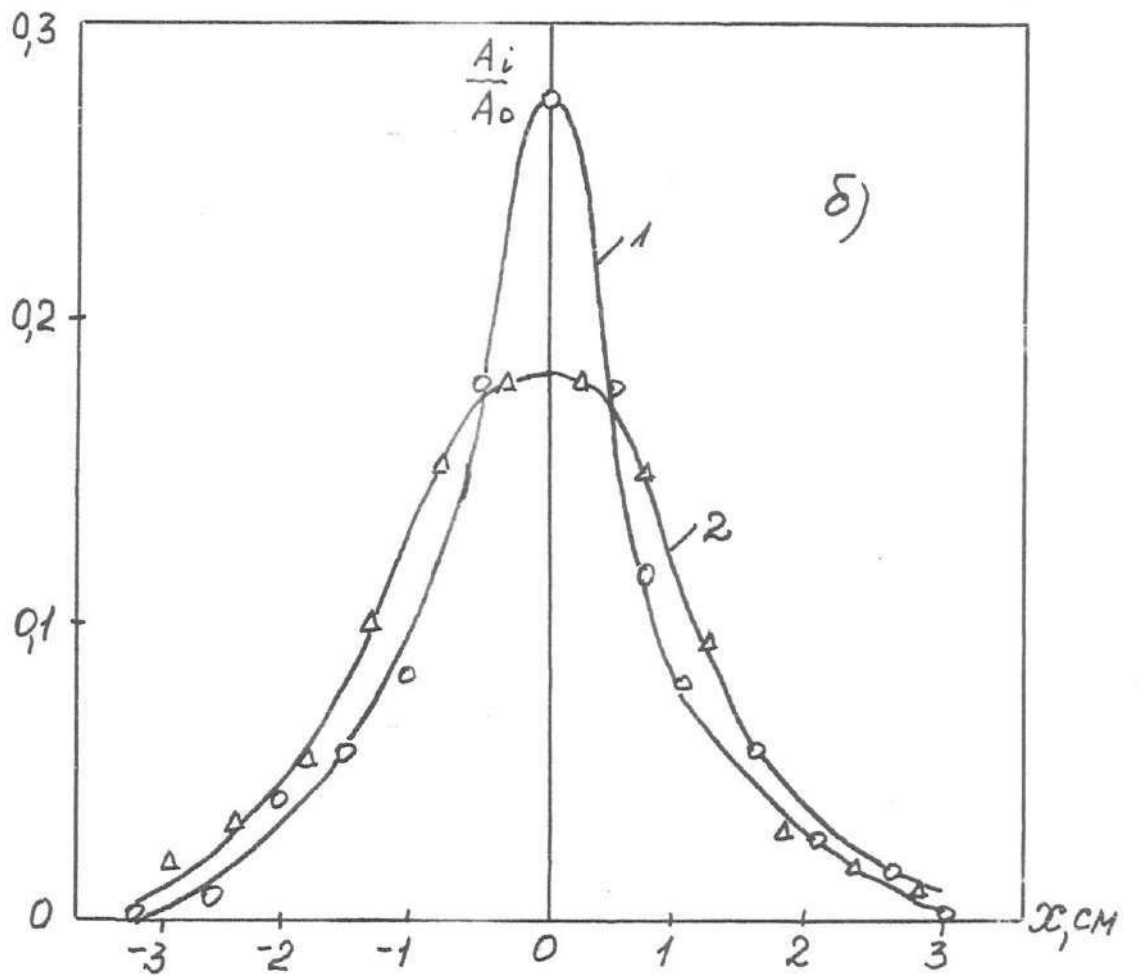
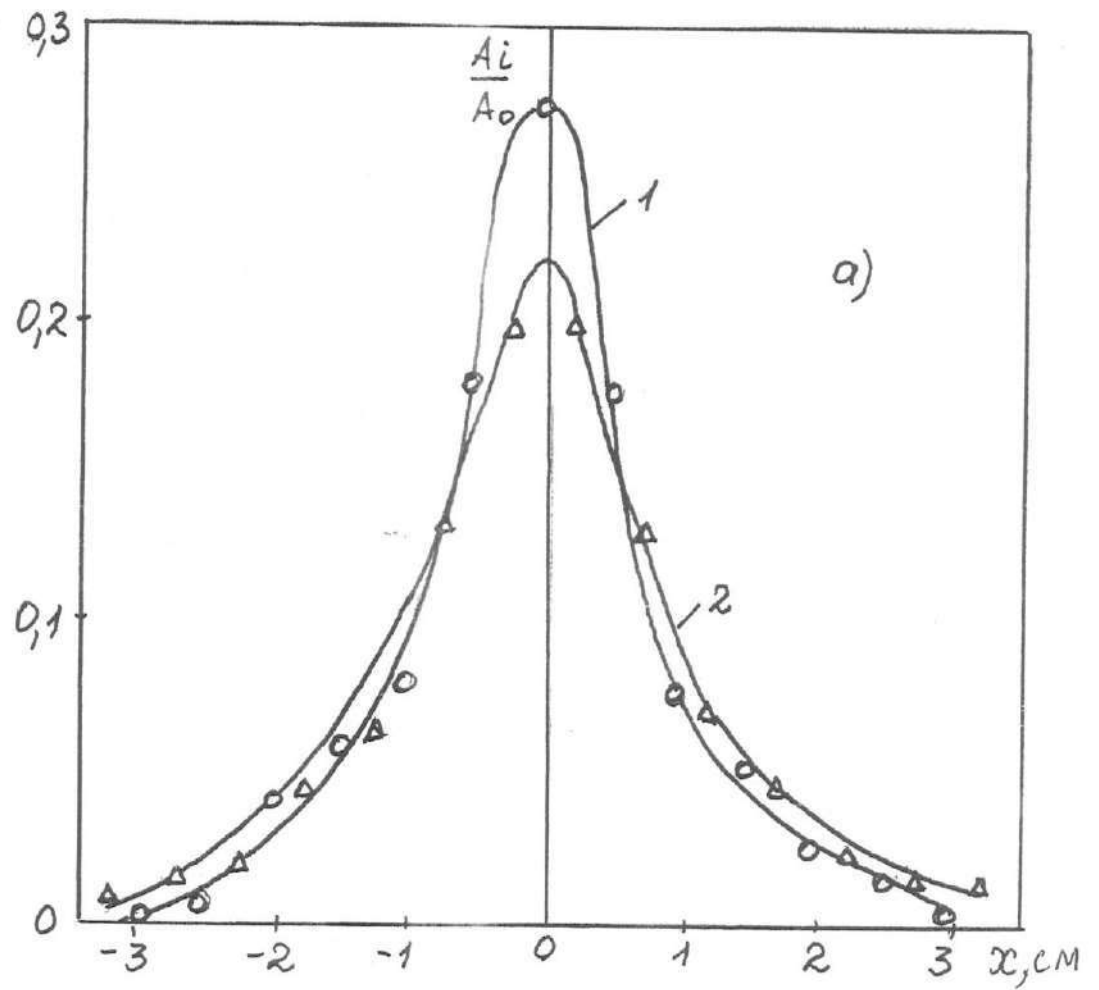


рис. П5.1. Распределение $^{22}\text{Na}^+$ в Na-монтмориллоните при различных временах наблюдения и концентрациях NaCl в поровом растворе.
а: 1-20 и 2-63 часа; $C_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ г-экв/дм³;
б: 1-10⁻² и 2-0,25 г-экв/дм³, $t = 20$ часов;
в: 1-20 и 2-63 часа, $C_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ г-экв/дм³.



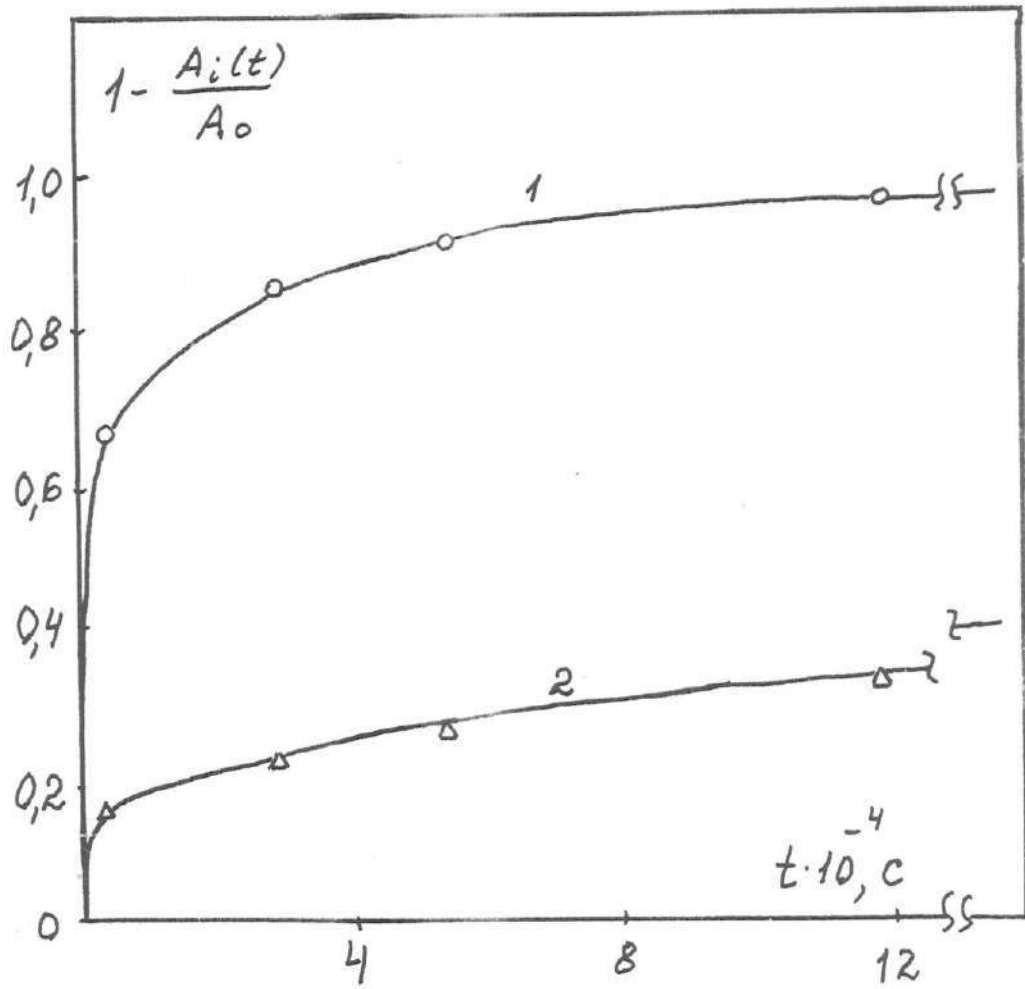


рис. П5.2. Кинетика изотопного обмена Na в Na-монтмориллоните. Концентрация NaCl в дисперсионной среде составляет $1 \cdot 10^{-3}$ г-экв/дм³.

В качестве примера на рис. П5.2 представлены данные о кинетике изотопного обмена для одной из изученных концентраций NaCl в дисперсионной среде при двух соотношениях твердой и жидкой фаз в суспензии. Как следует из графика, зависимости количества поглощенного $^{22}\text{Na}^+$ от времени имеют вид, подобный кривым $\Gamma(t)$ для сорбции фосфатов, хотя для изотопного обмена характерно сравнительно мало время установления равновесия в системе. Анализ этих кривых позволяет заключить, что при изотопном обмене также имеют место быстрые и медленные реакции, скорость протекания которых определяется соотношением фаз в суспензии. Установление равновесного состояния, отвечающего равенству скоростей адсорбции и десорбции радионуклида и достаточно высокий уровень активности раствора при сравнении с первоначальной ее активностью, дает возможность сделать вывод о слабой связи Na^+ с решеткой глинистых минералов.

В общем случае для адсорбционно-десорбционного процесса можно записать следующее уравнение /Г/:

$$\frac{d\Gamma_a}{dt} = \beta_{1,2} [a_0 - a(t)] - \beta_{2,1} a(t) \quad (5\text{П.1})$$

где Γ_a - поглощение радиоизотопа твердой фазой, $\beta_{1,2}$ и $\beta_{2,1}$ - константы скоростей реакции адсорбции и десорбции, a_0 и $a(t)$ - начальная активность раствора и активность раствора в момент времени t . Тогда для диффузионного распространения $^{22}\text{Na}^+$ в ориентированных слоях Na -монтмориллонита имеем:

$$\frac{da}{dt} = D \frac{d^2a}{dx^2} - \beta_{1,2} (a_0 - a) + \beta_{2,1} a \quad (5\text{П.2})$$

причем

$$a(x,0) = A_0 \delta(x) \quad (5\text{П.3})$$

$$a(\infty, t) = 0 \quad \text{и} \quad \frac{da}{dx}(\infty, t) = 0 \quad (5П.4)$$

$$\frac{da}{dx}(0, t) = 0 \quad (5П.5)$$

Подстановкой $\beta \tilde{a} = \beta_{1,2} a_0 + (\beta_{1,2} + \beta_{2,1}) a$ уравнение (5П.2) можно привести к виду:

$$\frac{d\tilde{a}}{dt} = D \frac{d^2\tilde{a}}{dx^2} - \beta (\beta_{1,2} + \beta_{2,1}) \tilde{a} \quad (5П.2а)$$

т.е. к выражению с точностью до постоянных коэффициентов тождественному формуле (4.33), характеризующей диффузионное распространение фосфат-ионов. Конечно, в (5П.2а) величина D отвечает коэффициенту самодиффузии, а постоянная массообмена представляет суперпозицию соответствующих констант скоростей для адсорбции и десорбции. Отметим, что решение уравнения (5П.2а), помимо самостоятельного значения для определения коэффициентов самодиффузии N_a в N_a -монтмориллоните исходя из экспериментальных данных (рис. П5.1), может быть полезно для обоснования перехода от эффективной величины D к истинной D^* (см. формулу 4.50), поскольку для катиона не должно существовать электростатического эффекта замедления диффузии.

Список литературы

1. R. D. Harter, G. Smith, Soil Sci. Soc. Am., 1981, p. 168-182.

Программа для нахождения параметров D и K
по данным диффузионных измерений.

```

CLS
REM Program for determination the difussion's coefficient and
REM the exchange mass coefficient.
LOCATE 1,50:INPUT "How many sets"; P:CLS
DIM S$(P),X(15),N(15),T(16),Y1(10,16),Y(10,16),YY(10,16),RE(92,72)
DIM K(500),D(500),ERF(50),ERFC(50),YT(16),YTT(30),XX(30)
FOR L=1 TO P
LOCATE 1,50:PRINT "file "L":":INPUT S$(L):CLS
LOCATE 1,50:INPUT "No. sections"; N(L):CLS
LOCATE 1,50:PRINT "time(days)":INPUT T(L):T(L)=T(L)*24*60*60:CLS
OPEN S$(L)+".DAT" FOR INPUT AS #1
INPUT #1,N(L)
FOR I=1 TO N(L)
INPUT #1,,A(I):Y1(I,L)=A(I)
NEXT I
CLOSE #1
NEXT L:CLS
FOR L=1 TO P STEP 2
FOR I=1 TO N(L)
Y(I,L)=(Y1(I,L)+Y1(I,L+1))/2
NEXT I
NEXT L
FOR L=1 TO P step 2
N1=N(L)+1:Y(N1,L)=0.
CS=0
FOR I=1 TO N(L)
CS=CS+Y(I,L)
NEXT I
S12=Y(N1,L)
FOR I=1 TO N(L)
YY(I,L)=CS-S12
S12=S12+Y(I,L)
YY(I,L)=YY(I,L)/CS
NEXT I:NEXT L
FOR L=1 TO P STEP 2
PRINT "file for D, K ("L)":INPUT A$(L)
NEXT:CLS
FOR L=1 TO P step 2
OPEN a$(L)+".DAT" FOR OUTPUT AS #1
LPRINT ""S$(L)""
V=1:W=1:P1=0:ARR=5e-09:ADD=5e-07:AR=ARR:AD=ADD
K(V)=1e-08:D(W)=1e-06
QAZ=0:MMM=0:RTY=0:JKL=0
LOCATE 1,56:PRINT " L"; " V"; " W"; " <.2%"; " <.4%"
UJM=0:RE=0
LOCATE 1,8:PRINT "I'm working, please don't disturb !"
310 R=0:P5=0:H1=0:TGB=0
FOR I=1 TO N(L)
X(I)=(I-1)/2
A=(X(I)/(2*SQR(D(W)*T(L))))-SQR(K(V)*T(L)):GG=A
IF GG>2.92 THEN ERFC(GG)=2.98619270324707D-05:GOTO 400
IF GG<-2.92 THEN ERFC(GG)=1.999970197677612#:GOTO 400

```

```
IF A<0 THEN GG=ABS(A)
GOSUB 840
400 B=EXP(-X(I)*(SQR(K(V)/D(W))))*ERFC(GG)
IF (X(I)*SQR(K(V)/D(W))-42)<0 THEN 410
E1=(1/(X(I)*SQR(3.141592)))
E=E1*EXP((-X(I)^2/(4*D(W)*T(L)))-K(V)*T(L)):GOTO 470
410 C=(X(I)/(2*SQR(D(W)*T(L)))+SQR(K(V)*T(L))):GG=C
IF GG<-2.92 THEN ERFC(GG)=1.999970197677612#:GOTO 460
IF GG>2.92 THEN ERFC(GG)=2.98619270324707D-05:GOTO 460
IF C<0 THEN GG=ABS(C)
GOSUB 840
460 E=EXP(X(I)*(SQR(K(V)/D(W))))*ERFC(GG)
470 YT(I)=(B+E)/2
HH(I)=ABS((YT(I)-YY(I,L))/YY(I,L))
IF HH(I)<=.2 THEN TGB=TGB+1
IF HH(I)<=.4 THEN P5=P5+1
H1=H1+HH(I)
R=R+(YT(I)-YY(I,L))^2
NEXT I
RE(V,W)=R
IF MMM=0 THEN V1=V:W1=W:MMM=1
IF TGB=N(L) THEN PRINT "R<20%("V","W")="R,"K="K(V),"D="D(W)
IF V=1 THEN 640
IF ABS(K(V)-AR*20)/K(V)<.0001 THEN AR=AR*10
640 LOCATE 2,56:PRINT L;V;W;TGB;P5
IF V<29 THEN V=V+1:K(V)=K(V-1)+AR:GOTO 310
BYC=1:IF W=1 THEN 670
IF ABS(D(W)-AD*20)/D(W)<.0001 THEN AD=AD*10
670 IF W<25 THEN W=W+1:D(W)=D(W-1)+AD:V=1:AR=ARR:GOTO 310
RM=RE(V1,W1)
FOR W=1 TO 25
FOR V=1 TO 29
IF V=V1 AND W=W1 THEN 740
IF RE(V,W)=0 THEN 740
IF ABS((RE(V,W)-RM)/RM)<.00001 THEN PRINT #1,K(V),D(W)
IF RE(V,W)<RM THEN RTY=RTY+1:U=V:Z=W:RM=RE(V,W)
740 NEXT V
NEXT W
IF RTY=0 THEN U=V1:Z=W1:RM=RE(V1,W1)
PRINT "RE("U","Z")="RE(U,Z),"K="K(U),"D="D(Z):PRINT #1,K(U),D(Z)
K(0)=0:D(0)=0:PRINT #1,K(0),D(0):CLOSE #1:GOTO 970
840 S=0:II=0:J=0:Q=0:LLL=0
850 J=II:F=1
860 IF J=0 THEN 880
F=F*J:J=J-1:GOTO 860
880 S=S+(((1)^II)/F)*(GG^(2*II+1))/(2*II+1)
IF Q=0 THEN Q=S:II=II+1:GOTO 850
IF Q=S THEN 910 ELSE II=II+1:Q=S:GOTO 850
ERF(GG)=(2/SQR(3.141592))*S
IF GG=A AND A<0 THEN ERF(GG)=-ERF(GG):GOTO 940
IF GG=C AND C<0 THEN ERF(GG)=-ERF(GG)
940 ERFC(GG)=1-ERF(GG)
RETURN
C1=3.5:LPRINT "Scale for Xmax.="C1
A4=1.3:LPRINT "Scale for D max.="A4
BB=.1
SCREEN 2:VIEW(0,0)-(678,198),0
```

```
VIEW(10,30)-(360,170),,1:WINDOW(0,0)-(C1,A4)
J=A4/5:FOR I=1 TO 5:J=I*(A4/5):LINE(0,J)-(C1/200,J):NEXT I
J=C1/5:FOR I=1 TO 5:J=I*(C1/5):LINE(J,0)-(J,A4/100):NEXT I
FOR J=1 TO N(L)
X(J)=(J-1)/2
CIRCLE(X(J),YY(J,L)),3/140,1
PSET(X(J),YY(J,L)),1
NEXT J
D=0:DP=0:LA=0:FOR JJJ=0 TO X(N(L))+2*BB STEP BB
IF JJJ=0 THEN XX(JJJ)=0:D=0+1:GOTO 1190
XX(JJJ)=JJJ
1190 A=(XX(JJJ)/(2*SQR(D(Z)*T(L))))-SQR(K(U)*T(L)):GG=A
IF GG>2.92 THEN ERFC(GG)=2.98619270324707D-05:GOTO 1240
IF GG<-2.92 THEN ERFC(GG)=1.999970197677612#:GOTO 1240
IF A<0 THEN GG=ABS(A)
GOSUB 840
1240 B=EXP(-XX(JJJ)*(SQR(K(U)/D(Z))))*ERFC(GG)
IF (X(JJJ)*SQR(K(U)/D(Z))-42)<0 THEN 1250
E1=(1/(X(JJJ)*SQR(3.141592)))
E=E1*EXP((-X(JJJ)^2/(4*D(Z)*T(L)))-K(U)*T(L)):GOTO 1310
1250 C=(XX(JJJ)/(2*SQR(D(Z)*T(L))))+SQR(K(U)*T(L)):GG=C
IF GG>2.92 THEN ERFC(GG)=2.98619270324707D-05:GOTO 1300
IF GG<-2.94 THEN ERFC(GG)=1.999970197677612#:GOTO 1300
IF C<0 THEN GG=ABS(C)
GOSUB 840
1300 E=EXP(XX(JJJ)*(SQR(K(U)/D(Z))))*ERFC(GG)
1310 YTT(JJJ)=(B+E)/2
PSET(XX(JJJ),YTT(JJJ)),1
NEXT JJJ
NEXT L
END
```

```
CLS
DIM ZZ(500),KK(500),K(50,50),D(50,50),X(50),Y(50),A(M),B(M)
DIM Z(M),dd(50)
RE=0:HRFE=0:QWER=0:LOCATE 1,50:INPUT "No. FILES"; M:FOR J=1 TO M
LOCATE 1,50:INPUT "NAME OF THE FILE"; S$:I=1
OPEN S$+".DAT" FOR INPUT AS #1
LPRINT ""S$""
70 INPUT#1,X(I),Y(I)
K(I,J)=X(I):D(I,J)=Y(I)
IF X(I)=0 THEN 90 ELSE I=I+1:GOTO 70
90 CLOSE #1:N(J)=I-1:NEXT J
LOCATE 1,50:INPUT "Kmax"; C1
LOCATE 1,50:INPUT "Dmax"; A4
A3=0
A5=0
LPRINT "Scale: Kmax="C1,"Dmax="A4,"Dmin="A3,"Kmin="A5
SCREEN 2:VIEW(0,0)-(638,198),,0
VIEW(10,30)-(360,170),,1:WINDOW(0,0)-(C1,A4)
J=A4/5:FOR I=1 TO 5:J=I*(A4/5):LINE(0,J)-(C1/200,J):NEXT I
J=C1/5:FOR I=1 TO 5:J=I*(C1/5):LINE(J,0)-(J,A4/100):NEXT I
FOR J=1 TO M
LOCATE 1,54:PRINT "File "j"";:INPUT "Rad(80-200)"; RA
```

```
F=N(J)
FOR I=1 TO F
PSET(K(I,J),D(I,J)),1
CIRCLE(K(I,J),D(I,J)),C1/RA,1
NEXT I:NEXT J
FC=1:J=1
290 VB=0
FOR I=1 TO N(FC)+N(FC+1)
IF I>=N(FC)+1 THEN VB=VB+1:K(I,FC)=K(VB,FC+1):D(I,FC)=D(VB,FC+1)
K(I,J)=K(I,FC):D(I,J)=D(I,FC)
NEXT I
N(J)=N(FC)+N(FC+1)
IF J=M/2 THEN 325 ELSE J=J+1:FC=FC+2:GOTO 290
325 M=M/2
FOR J=1 TO m
S1=0:S2=0:S3=0:S4=0
IF N(J)=1 THEN 430
IF N(J)=2 AND K(1,J)=K(2,J) THEN 430
FOR I=1 TO N(J)
S1=S1+D(I,J)
S2=S2+K(I,J)
S3=S3+K(I,J)*D(I,J)
S4=S4+K(I,J)^2
NEXT I
A(J)=(S1*S4-S2*S3)/((N(J))*S4-S2^2):PRINT "A("J")="A(J)
B(J)=((N(J))*S3-S1*S2)/((N(J))*S4-S2^2):PRINT "B("J")="B(J)
FOR X=0 TO 1E-04 STEP 1E-07
YY=A(J)+B(J)*X
PSET(X,YY),1
NEXT X
NEXT J
KK(V)=1E-09:K=1E-10:V=1
431 S=0:R=0:FOR I=1 TO M
DD(I)=A(I)+B(I)*KK(V):NEXT I
FOR I=1 TO M-1
IF ABS((DD(I)-DD(I+1))/DD(I))<=.1 THEN S=S+1
R=R+(DD(I)-DD(I+1))^2
NEXT I
FOR I=1 TO M STEP 2
IF ABS((DD(I)-DD(I+1))/DD(I))<=.1 THEN S=S+1
R=R+(DD(I)-DD(I+1))^2
NEXT I
IF RE=0 THEN RE=R:GOTO 432
IF QWER=0 AND S<>0 THEN KMI=KK(V) ELSE 435
FOR I=1 TO M:DMI(I)=A(I)+B(I)*KMI:NEXT I:QWER=1
435 IF QWER=1 AND S<>0 THEN KM=KK(V) ELSE 437
FOR I=1 TO M:DM(I)=A(I)+B(I)*KMA:NEXT I
437 IF QWER=1 AND S=0 THEN 434
IF HRFE=1 THEN 432
IF R<RE THEN RE=R:GOTO 432
KOP=KK(V)-K:FOR I=1 TO M:DOP(I)=A(I)+B(I)*KOP:NEXT I:HRFE=1
432 IF V=1 THEN 433
IF ABS((KK(V)-K*100)/KK(V))<.00001 THEN K=K*10
433 V=V+1:KK(V)=KK(V-1)+K:GOTO 431
434 KMA=KK(V)-K:FOR I=1 TO M:DMA(I)=A(I)+B(I)*KMA:NEXT I
D=0:FOR I=1 TO M
D=D+DOP(I):NEXT I
```

```
K=KOP:D=D/M:LPRINT "Kmed(op)="K,"Dmed(op)="D
KMM=(KMI+KMA+KOP)/3
D11=0:D22=0:D33=0
FOR I=1 TO M
D11=D11+DMI(I):D22=D22+DOP(I):D33=D33+DMA(I):NEXT I
DMM=((D11+D22+D33)/M)/3
LPRINT "Kmed="KMM,"Dmed="DMM
VIEW(0,0)-(638,198),,0
IF RDYB=0 THEN 960 ELSE 1970
840 S=0:II=0:J=0:Q=0:LLL=0
850 J=II:F=1
860 IF J=0 THEN 880
F=F*J:J=J-1:GOTO 860
880 S=S+((( -1)^II)/F)*(66^(2*II+1)/(2*II+1))
IF Q=0 THEN Q=S:II=II+1:GOTO 850
IF Q=S THEN 910 ELSE II=II+1:Q=S:GOTO 850
ERF(66)=(2/SQR(3.141592))*S
IF 66=A AND A<0 THEN ERF(66)=-ERF(66):GOTO 940
IF 66=C AND C<0 THEN ERF(66)=-ERF(66)
940 ERFC(66)=1-ERF(66)
RETURN
LOCATE 1,50:INPUT "CONJUNTOS"; P:CLS
DIM Y1(9,P),YY(9,P),ERF(50),ERFC(50),YT(9),YTT(30),XX(30)
FOR L=1 TO P
LOCATE 1,50:PRINT "FILE "L"":INPUT S$(L):CLS
CLS:LOCATE 1,50:INPUT "T"; T(L):T(L)=T(L)*24*60*60:CLS
OPEN S$(1)+".DAT" FOR INPUT AS #1
INPUT #1,N(1)
FOR I=1 TO N(L)
INPUT #1,A(I):Y1(I,L)=A(I):CLS
NEXT I:CLOSE #1
NEXT L:CLS
FOR L=1 TO P STEP 2
FOR I=1 TO N(L)
Y1(I,L)=(Y1(I,L)+Y1(I,L+1))/2:NEXT I:NEXT L
FOR L=1 TO P STEP 2
N1=N(L)+1:Y1(N1,L)=0
CS(1)=0
FOR I=1 TO N(L)
CS(1)=CS(1)+Y1(I,L)
NEXT I
S12=Y1(N1,L)
FOR I=1 TO N(L)
YY(I,L)=CS(1)-S12
S12=S12+Y1(I,L)
YY(I,L)=YY(I,L)
NEXT I:NEXT L
CLS:C1=3.5:PRINT "VALOR Xmax.="C1
LOCATE 1,50:PRINT "Ymax("YY(1,1)")=";INPUT A4
SCREEN 2:VIEW(0,0)-(638,198),,0
VIEW(10,30)-(360,170),,1:WINDOW(0,0)-(C1,A4)
J=A4/6:FOR I=1 TO 6:J=I*(A4/6):LINE(0,J)-(C1/200,J):NEXT I
J=C1/5:FOR I=1 TO 5:J=I*(C1/5):LINE(J,0)-(J,A4/100):NEXT I
BE=OS:FOR L=1 TO P step 2
FF=N(L)
FOR J=1 TO FF
X(J)=(J-1)/2
```

```
CIRCLE(X(J),YY(J,L)),3/140,1
PSET(X(J),YY(J,L)),1
NEXT J
D=0:DP=0:LA=0:FOR JJJ=0 TO 3 STEP BB
IF JJJ=0 THEN XX(JJJ)=0:XB(LA)=XX(JJJ):D=D+1:GOTO 2190
XX(JJJ)=JJJ:XB(LA)=XX(JJJ)
2190 A=(XX(JJJ)/(2*SQR(D*T(L))))-SQR(K*T(L)):GG=A
IF GG>2.92 THEN ERFC(GG)=2.98619270324707D-05:GOTO 2240
IF GG<-2.92 THEN ERFC(GG)=1.999970197677612#:GOTO 2240
IF A<0 THEN GG=ABS(A)
GOSUB 840
2240 B=EXP(-XX(JJJ)*(SQR(K/D)))*ERFC(GG)
IF (X(JJJ)*SQR(K/D)-42)<0 THEN 2250
E=(1/(X(JJJ)*SQR(3.141592)))*EXP((-X(JJJ)^2/(4*D*T(L)))-K*T(L))
GOTO 2310
2250 C=(XX(JJJ)/(2*SQR(D*T(L)))+SQR(K*T(L))):GG=C
IF GG>2.92 THEN ERFC(GG)=2.98619270324707D-05:GOTO 2300
IF GG<-2.94 THEN ERFC(GG)=1.999970197677612#:GOTO 2300
IF C<0 THEN GG=ABS(C)
GOSUB 840
2300 E=EXP(XX(JJJ)*(SQR(K/D)))*ERFC(GG)
2310 YTT(JJJ)=CS(1)*((B+E))/2:YB(LA)=YTT(JJJ):LA=LA+1
PSET(XX(JJJ),YTT(JJJ)),1
NEXT JJJ:NEXT L
END
```

Ниже приведены в графической форме соотношения между параметрами D и K , обеспечивающими минимум среднеквадратичного отклонения экспериментальных и теоретических результатов при исследовании диффузии фосфат-ионов в ориентированных слоях Na -монтмориллонита (рис. П7.1), для трех различных концентраций $NaCl$ в дисперсионной среде: 0,01 (а), 0,05 (б) и 0,25 г-экв/дм³ (в). Прямые 1-4 отвечают временам наблюдения 51, 60, 85 и 165 суток, соответственно.

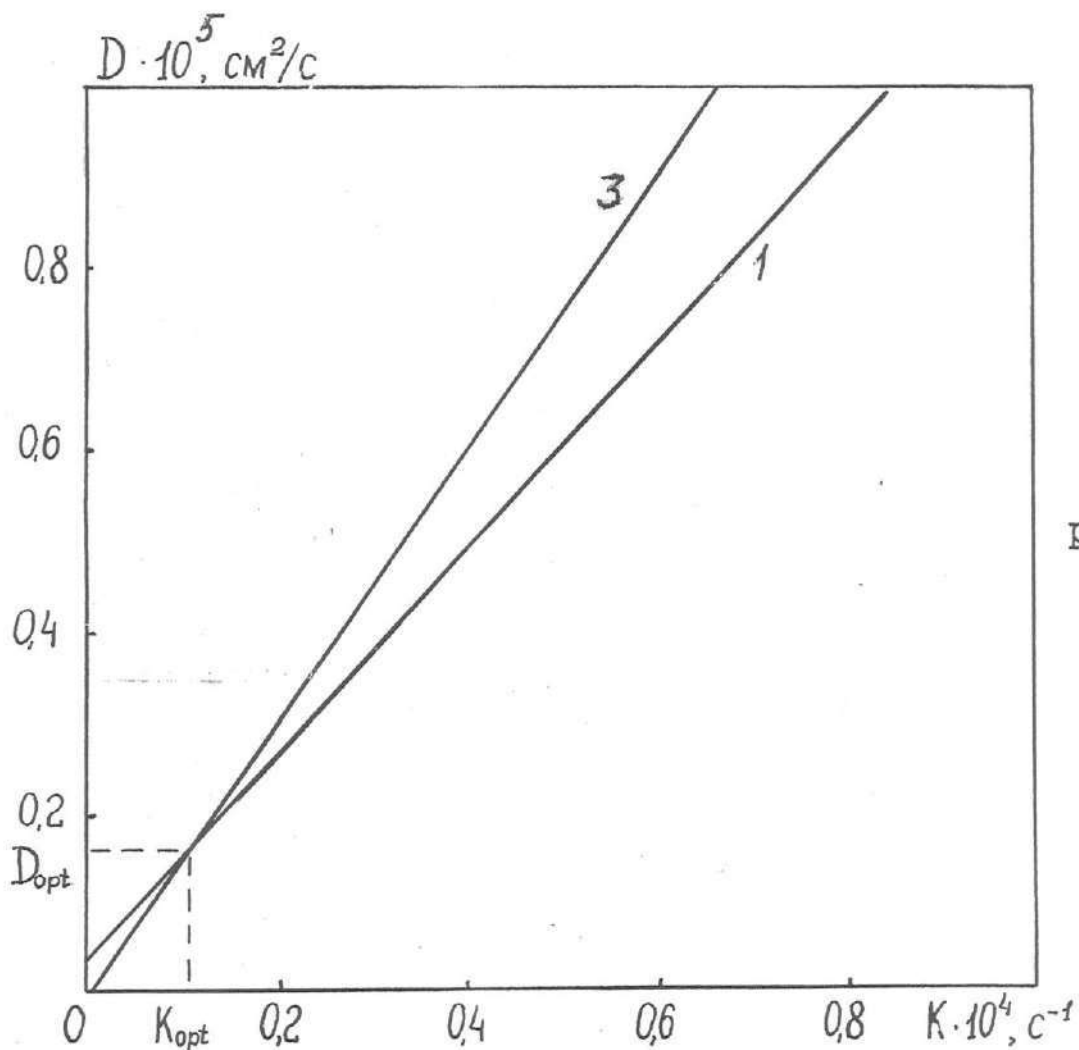


рис. П7.1а

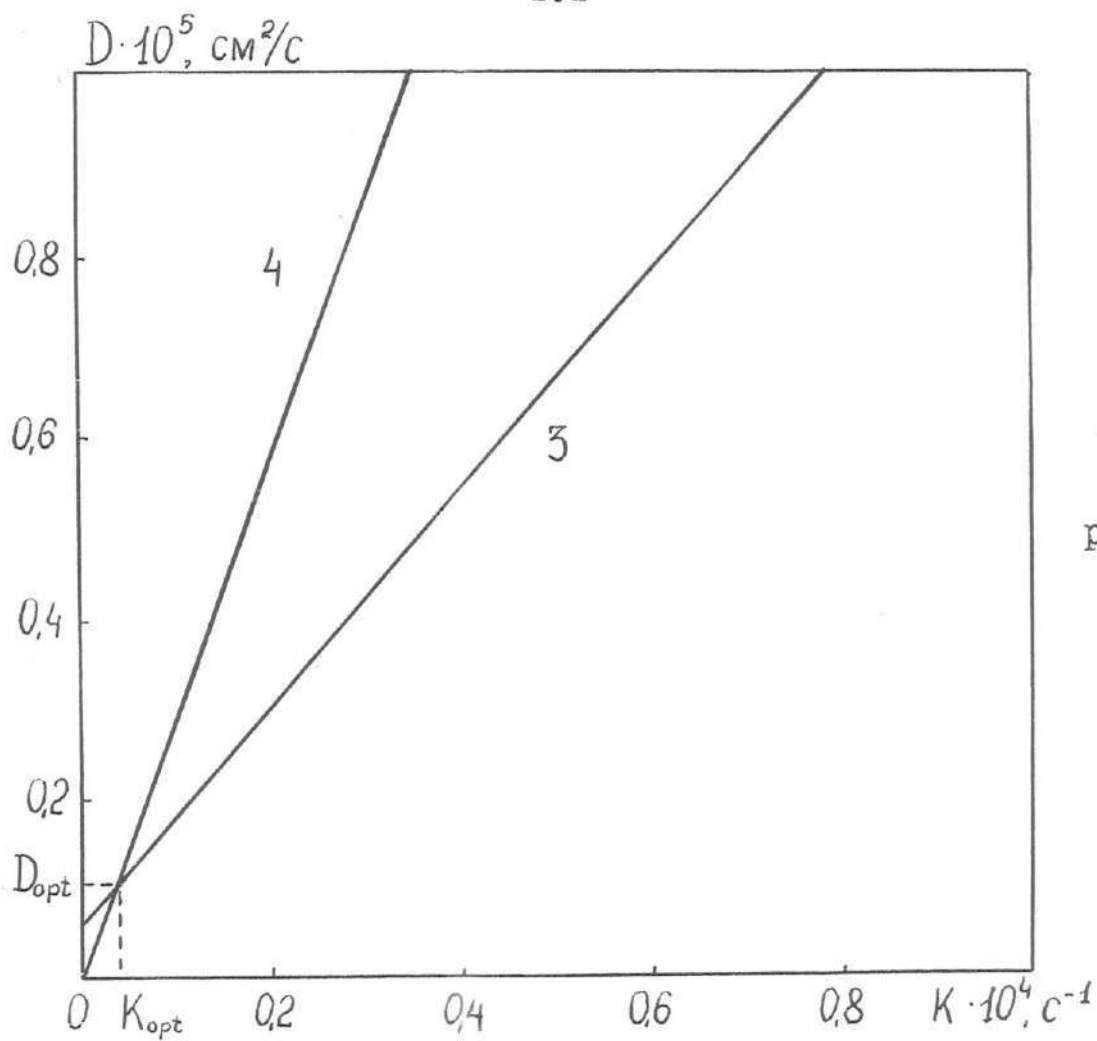


рис. П7.16

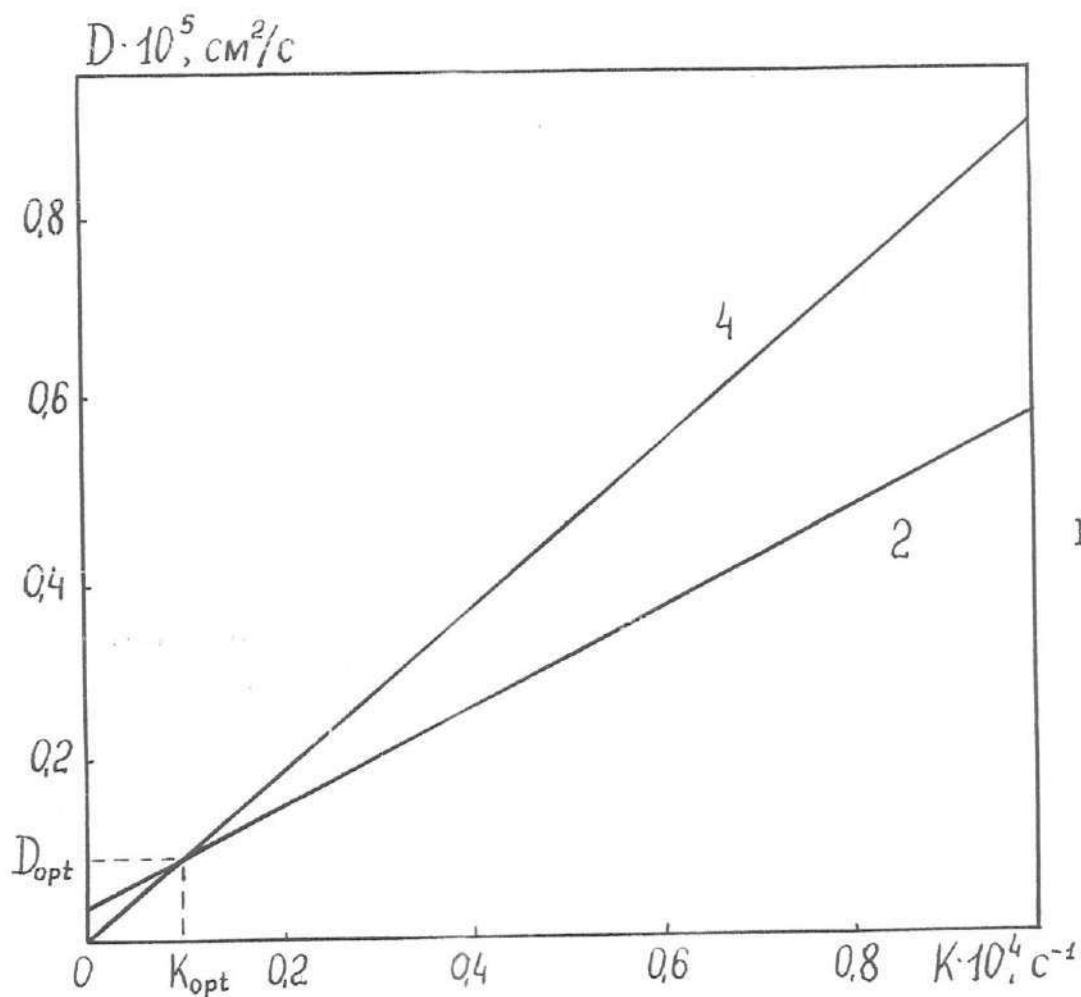


рис. П7.1в

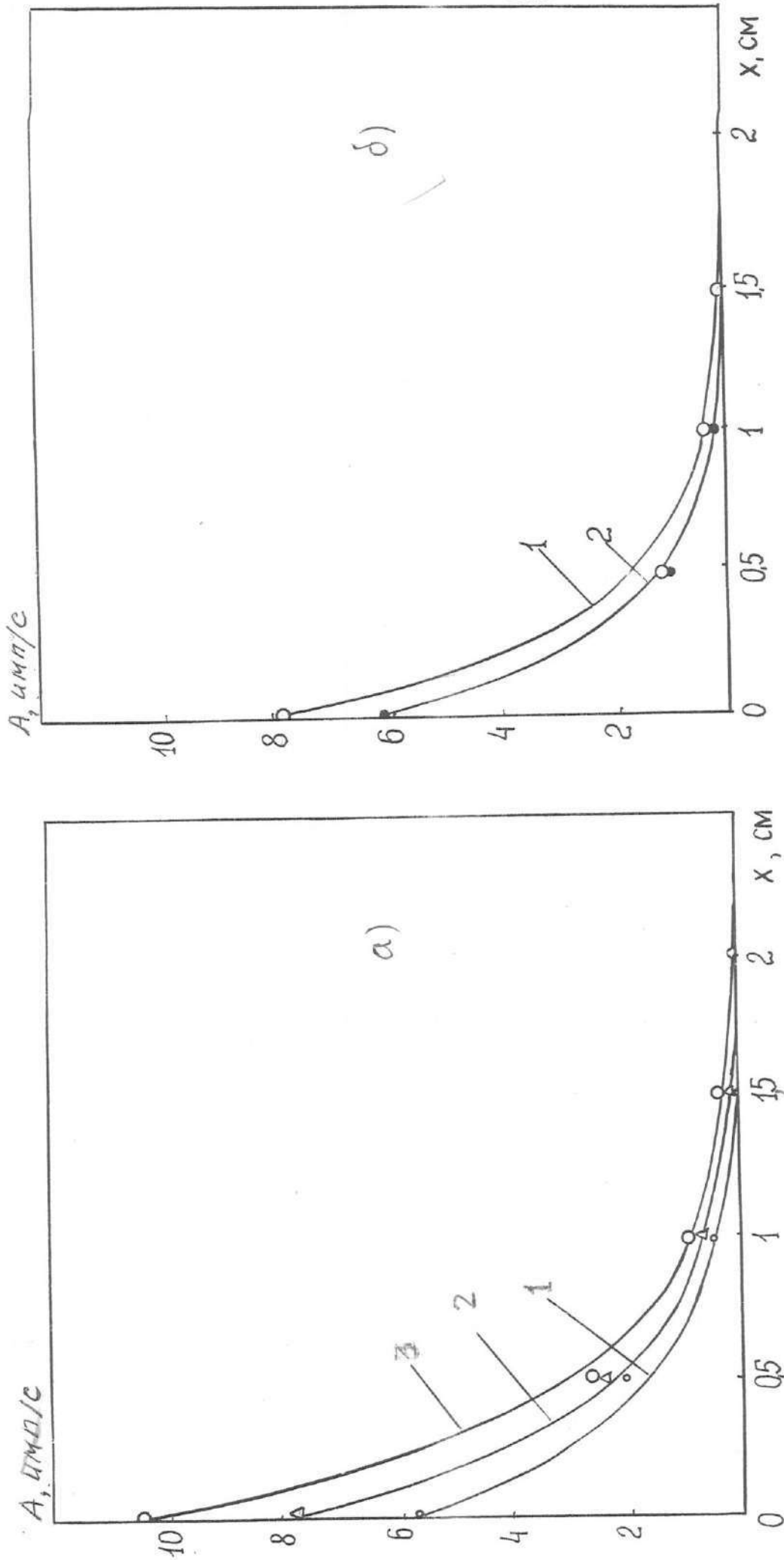


Рис. П.7.2. Зависимость количества фосфат-ионов, переносимых через произвольное сечение, от расстояния для четырех различных времен наблюдения: 1 - 5I, 2 - 60, 3 - 85, и 4 - 165 суток. Концентрация MасI в дисперсионной среде 0,01 (а) и 0,25 г-экв/лм³ (б).

Моделирование изотерм адсорбции /190/

Обычно информацию о поглощении ионов почвами получают, изучая изотермы сорбции, т.е. зависимость между количеством вещества, поглощенного твердой фазой, и концентрацией сосуществующего с ней раствора в состоянии равновесия *. При этом для аппроксимации экспериментальных данных, как правило, используют известные соотношения, установленные для адсорбции незаряженных нейтральных частиц /4/, например уравнения Лангмюра /9/, Фрейндлиха /3/, Темкина /11/, Гунари /8/; возможность их применения для характеристики сорбции ионов в принципе дискуссионна. Однако в связи с отсутствием в настоящее время строгой теории двойного ионного слоя с учетом его плотной и диффузионной частей такую аппроксимацию следует признать вынужденной, а соответствующие уравнения рассматривать в качестве математических моделей, содержащих некоторое число эмпирических параметров. Цель настоящей работы - экспериментальное изучение поглощения фосфат-ионов окультуренными почвами, содержащими изначально сорбированный фосфор, а также сопоставление полученных результатов с модельными представлениями **.

Исследовали три серии образцов коричневых почв (провинции

* Для почв о состоянии равновесия можно говорить лишь с известной степенью приближения, поскольку в почвенных суспензиях, а тем более в почвенных пастах - сложных, многокомпонентных, биологически активных системах - оно практически никогда не устанавливается. Говоря о равновесии, мы подразумеваем отсутствие заметного изменения сорбции в течение сравнительно большого промежутка времени.

** Экспериментальная часть работы выполнена в изотопной лаборатории Института почвоведения и агрохимии Венгерской АН (г.Будапешт).

Гранма и Ольгин, Республика Куба), взятых из пахотного горизонта и различающихся по степени окультуренности, а следовательно, и по исходному содержанию сорбированных фосфатов. Данные о некоторых физических и физико-химических свойствах изученных почв приведены в табл. П.8.1.

Таблица П.8.1

Некоторые физические и физико-химические свойства изученных образцов

Образец	рН		Гумус, %	$P_2O_5^*$	K_2O^*	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Содержание частиц $< 0,001 \text{ мм}$
	водный	солевой								
PSC-32	5,9	4,7	5,28	12	175	26,99	8,47	0,67	0,54	22,70
PSC-34	5,6	4,7	2,77	9	145	35,71	16,46	0,41	0,50	45,31
PSC-37	6,2	3,7	3,90	7	67	12,19	10,08	0,20	0,28	22,91

* Определялось по Ониани.

Почвы предварительно высушивали до воздушно-сухого состояния, измельчали и просеивали через сито с размером отверстий 2 мм. Процесс сорбции изучали в суспензиях при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10. Для этого навеску почвы 2,5 г насыщали 25 мл раствора KH_2PO_4 и уравнивали систему в течение 24 ч при осторожном встряхивании для сведения к минимуму дезагрегации. Предварительными опытами было показано, что при более длительном времени наблюдения изменения в концентрации раствора хотя и происходят, но они незначительны по сравнению с теми, которые обнаруживаются в первые 24 часа взаимодействия.

Сорбцию фосфатов изучали при температуре $24 \pm 2^\circ C$. Для подавления микробиологической активности в почвенные суспензии добавляли одну-две капли толуола. Исходные концентрации раствора составляли от 0,03 до 60 мг P/л; их уменьшение в процессе поглощения фос-

фатов твердой фазой почв определяли калориметрически /10/. Величину сорбции Γ рассчитывали как произведение объема жидкой фазы на изменение концентрации и относили ее к единице массы почвы. Количество фосфатов Γ_0 , содержащихся в исходной почве и десорбирующихся при предельно низких концентрациях фосфат-ионов в дисперсионной среде, находили изотопно-обменным методом, используя ³²P с носителем /5/ и без носителя, а также методом десорбции с применением анионнообменных смол в хлоридной форме /8/. При построении изотерм сорбции величину Γ_0 добавляли к вычисленному из калориметрических данных значению Γ . Статистическую обработку результатов измерений, а также сопоставление их с соответствующими моделями адсорбции проводили с помощью специально составленной для микроЭВМ программы "ISOTEST" *.

В таблице П.8.2 представлены значения десорбции Γ_0 фосфатов для исходных окультуренных почв.

Таблица П.8.2

Значения Γ_0 , определенные различными экспериментальными методами, а также полученные путем экстраполяции соответствующих изотерм адсорбции

Образец	Γ_0 , мкг/г, определенное экспериментально		Γ_0 , мкг/г, определенное экстраполяцией				
	методом изотропных индикаторов		методом ионообменных смол	Уравнения Лангмюра	Уравнения Фрейндлиха	Двучленное уравнение Лангмюра	уравнения Гунари
	с носителем	без носителя					
PSC-32	3,94	2,82	10,4	1,7	43,9	24,6	15,0
PSC-34	4,73	2,50	14,4	1,7	38,3	18,4	19,0
PSC-37	2,23	5,19	9,2	0,8	30,3	17,5	10,0

* Автор выражает глубокую благодарность А.Батисте за помощь при составлении программы для ЭВМ.

Как следует из результатов экспериментального определения величин Γ_0 , использование различных методов обуславливало значительные расхождения в оценке десорбции для всех образцов, причем между рядами однородных измерений иногда не имелось не только количественного, но и качественного согласия. Изотермы сорбции фосфатов, построенные с учетом значений Γ_0 , при сравнительно низких концентрациях равновесного раствора были близки к прямым (рис. П.8.1); при средних содержаниях фосфатов порядка 1 мкг Р/мл зависимости отклонялись от прямолинейных, однако и на верхнем пределе исследованных концентраций ~ 25 мкг Р/мл насыщения адсорбционных мест не достигалось.

При сопоставлении полученных экспериментальных данных с моделями адсорбции рассматривали обыкновенное и двучленное уравнение Лангмюра, а также уравнения Фрейндлиха, Гунари и Темкина.

Обыкновенное уравнение Лангмюра, предполагающее постоянство энергии адсорбции независимо от степени заполнения поверхности, имеет вид

$$\Gamma = \frac{k\Gamma_{\infty}c}{1+kc} \quad (\text{П.8.1})$$

Здесь Γ_{∞} - предельная адсорбция; k - коэффициент, характеризующий скорости адсорбции и десорбции. В отличие от формулы (П.8.1) двучленное уравнение Лангмюра постулирует существование адсорбционных мест двух типов:

$$\Gamma = \frac{k_1\Gamma_{1\infty}c}{1+k_1c} - \frac{k_2\Gamma_{2\infty}c}{1+k_2c}, \quad (\text{П.8.2})$$

где значения k_i и $\Gamma_{i\infty}$ соответствуют различным энергиям сорбции.

При зависимости энергии сорбции от степени заполнения поверхности, что в принципе имеет место в случае гетерогенного сорбента, часто для описания изотерм используют уравнение Фрейндлиха

$$\Gamma = bc^{\frac{1}{n}} \quad (\text{П.8.3})$$

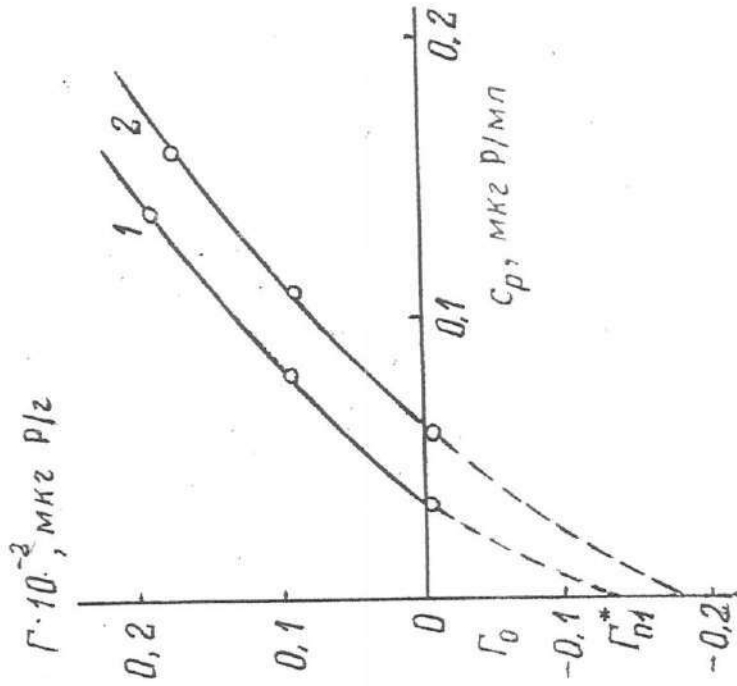


Рис. 18.2. Зависимость поглощения фосфатов образцами почв, содержащих изначально сорбированный фосфор, от равновесной концентрации фосфатов в растворе: 1 - PSC-32, 2 - PSC-34. Пунктирные линии характеризуют результат экстраполяции уравнения Лангмюра к нулевой концентрации равновесного раствора.

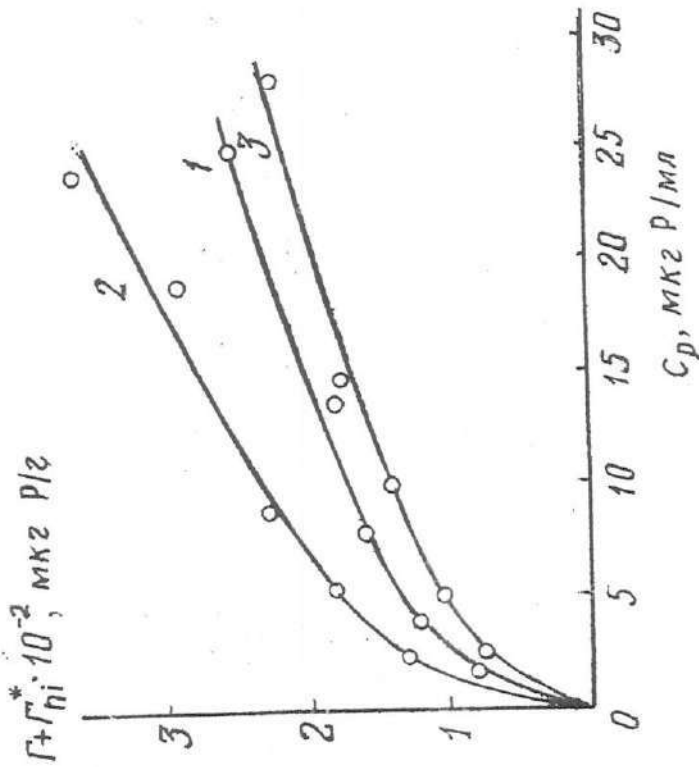


Рис. 18.1. Изотермы сорбции фосфатов для трех исследованных образцов: 1 - PSC-32; 2 - PSC-34, 3 - PSC-37

в котором I/n - интенсивность сорбции, β - мера сорбционной емкости /6/. Формула Гунари /8/ является модификацией уравнения Лангмюра (П.8.1) и аналогично выражению (П.8.3) учитывает гетерогенность сорбционных мест, постулируя обратную пропорциональность энергии сорбции и количества сорбированного вещества:

$$\Gamma = \frac{c}{a + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} c + d\sqrt{c}} \quad (\text{П.8.4})$$

где a и d - некоторые постоянные, эмпирически определяемые параметры.

Другой модификацией уравнения Лангмюра, при которой предполагается линейное уменьшение энергии сорбции по мере заполнения поверхности, является уравнение Темкина /2/:

$$\Gamma = m \ln(\ell c) \quad (\text{П.8.5})$$

Здесь m и ℓ - постоянные коэффициенты.

Для сопоставления уравнений (П.8.1-П.8.5) с результатами эксперимента необходимо достаточно точно знать количество изначально сорбированных фосфатов, т.е. величину Γ_0 . Между тем, как следует из данных, приведенных в табл.П.8.2, значения Γ_0 , определенные различными методами, существенно отличаются друг от друга. Это заметно не сказывается на ходе изотерм сорбции (рис.П.8.1), поскольку десорбция Γ_0 , как правило, гораздо меньше наблюдаемых в опыте адсорбции Γ . Однако для нахождения параметров соответствующих уравнений важен начальный наклон кривых, когда величины Γ и Γ_0 сопоставимы и даже слабая вариация значений Γ_0 может оказать сильное влияние на согласие теоретических и экспериментальных результатов.

Наряду с экспериментальными методами можно предложить еще один способ определения начальной сорбции. Он заключается в экстраполяции соответствующих уравнений на область предельно низких концентраций равновесного раствора c_p . Примеры такой экстраполяции пред-

ставлены на рис. П.8.2, где для двух образцов исследованных почв величины Γ_{0t} найдены путем распространения уравнения Лангмура на концентрации $c_p \rightarrow 0$. Здесь же для сравнения приведено значение Γ_0 , определенное экспериментально, методом изотопных индикаторов с носителем для образца PSC-32. Данные о начальной адсорбции Γ_{0t} , в соответствии с уравнениями (П.8.1) - (П.8.4), обобщены в табл. П.8.2; обычно значения Γ_{0t} существенно превышали величины Γ_0 . Исключение составляли только сравнительно низкие начальные адсорбции Γ_{0t} , найденные при экстраполяции обыкновенного уравнения Лангмура.

Насколько сильно величины начальной адсорбции сказываются на заключении о согласии или несогласии экспериментальных и теоретических результатов, иллюстрирует рис. П.8.3. На рис. П.8.3а представлены кривые, аппроксимирующие опытные данные и построенные для одного и того же значения Γ_0 . Последнее найдено изотопно-обменным методом с носителем. Сопоставление экспериментальных результатов с различными моделями при одинаковом параметре - начальной адсорбции - приводит к выводу, что практически во всех случаях наблюдается неудовлетворительное согласие опытных и теоретических данных. Лишь уравнение Гунари с достаточной степенью точности соответствует экспериментальным точкам изотермы.

Иная ситуация возникает, когда в качестве параметра используются величины Γ_{0t} , различные для каждой из формул (рис. П.8.3б). При этом почти все уравнения хорошо описывают и качественно и количественно изотерму сорбции. Заметные отклонения отмечены лишь для обыкновенного уравнения Лангмура (рис. П.8.3б, кривая 2), а также для уравнения Темкина (на рисунке не приведено, поскольку его согласие с опытными данными не зависит от Γ_{0t}). Очевидно, такой результат не является случайным, поскольку процедура нахождения значений Γ_{0t} предполагает минимум среднеквадратичного отклонения теоретических и экспериментальных результатов для всех точек, отвеча-

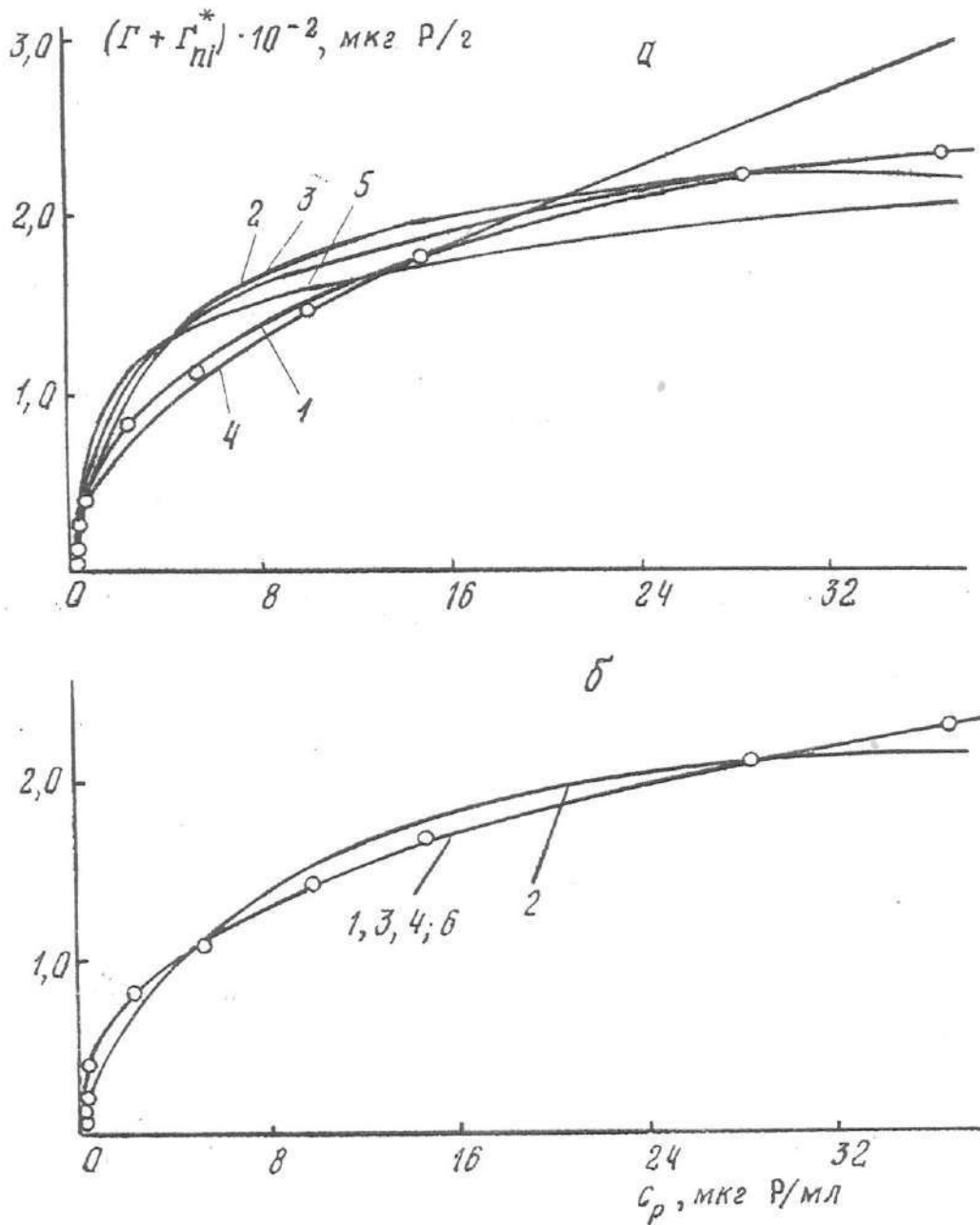


Рис. П8.3. Изотерма сорбции фосфатов для образца почвы PSC-37, определенная опытным путем (I) и рассчитанная исходя из уравнения Лангмюра (2), двучленного уравнения Лангмюра (3), Фрейндлиха (4), Темкина (5) и Гунари, которая совпадает с кривой (I). Для всех кривых рис. П8.3 (а) значение Γ_0 определено изотопно-обменным методом с носителем; для кривых рис. П8.3 (б) — методом экстраполяции соответствующих уравнений на область предельно низких равновесных концентраций C_p ; здесь (3), (4) и (6) совпадают с кривой (I).

ющих исследованному диапазону концентраций c_p и, следовательно,
 $c_p = 0$.

Следует подчеркнуть, что отсюда нельзя сделать вывод о некорректности тех или иных методов определения начальной адсорбции Γ_0 . так как уравнения (П.8.1) - (П.8.5) можно рассматривать лишь как математические модели, содержащие некоторое число параметров. Они не отражают сложного характера поверхностных взаимодействий фосфат-ионов в двойном ионном слое: дисперсионного, электростатического, поляризационного и связанного с этим взаимодействием изменений потенциала слоя Штерна и ионного обмена при вариации концентрации равновесного раствора // /. Вместе с тем, если сопоставлять все использованные нами методики нахождения начальной адсорбции Γ_0 и все аппроксимационные уравнения, можно утверждать, что наиболее близкое согласие опытных и теоретических данных наблюдается, когда величина Γ_0 определяется методом ионообменных смол, а изотерма адсорбции описывается уравнением Гунари.

Список литературы

1. Афонина Н. Л., Усъяров О. Г. Сорбция фосфат-ионов почвами и минералами // Агрoхимия. - 1982. - N 10. - С. 129-138.
2. Bache B., Williams E. J. A phosphate sorption index for soils // J. Soil Sci. - 1971. - V. 22. - P. 289-301.
3. Barrow N. J., Shaw T. C. The slow reactions between soil and anions. 2. Effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution // Soil Sci. - 1975. - V. 119. - P. 167-177.
4. Barrow N. J. The description of phosphate adsorption curves // J. Soil Sci. - 1978. - V. 29. - P. 447-462.
5. Dalal R. C., Hallworth E. G. Measurement of isotopic exchangeable soil phosphorus and interrelationship among parameters of quantity, intensity and capacity factors // Soil Sci. Soc. Amer. - 1977. - V. 41. - P. 81-86.
6. Dzombak D. Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils // Soil Sci. - 1984. - V. 137. - P. 292-308.
7. Fuleky G., Tolner L., Domsodi J. A talaj foszforszolgaltatasa kineticajanak merese anioncseerele mugyantaval // Agrokemia Es Talajtan. - 1980. - T. 29, N 1-2. - 227-234.
8. Gunary D. J. A new adsorption isotherm for phosphate in soils // Soil Sci. - 1970. - V. 21. - P. 72-77.
9. Olsen S. R., Watanabe F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured the Langmuir isotherm // Proc. Soil Sci. Soc. Amer. - 1957. - P. 144-149.
10. Watanabe F. S., Olsen S. R. Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO_3 extracts from soil // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. - 1965. - V. 29. - P. 677-678.
11. White R. E., Beckett P. H. Studies on the phosphate potentials

of soils. Part I. The measurement of phosphate potencial // Plant
and Soil. - 1964. - V. 20. - P. 1-16.