

Э. А. АРИПОВ, Б. Н. НУРЫЕВ, М. А. АРАЗМУРАДОВ

ХИМИЧЕСКАЯ МЕЛИОРАЦИЯ ПОДВИЖНЫХ ПЕСКОВ



АКАДЕМИИ НАУК ТУРКМЕНСКОЙ ССР
Ордена Трудового Красного Знамени Институт пустынь
Научный совет по проблеме пустынь

Э. А. АРИПОВ, Б. Н. НУРЫЕВ, М. А. АРАЗМУРАДОВ

ХИМИЧЕСКАЯ МЕЛИОРАЦИЯ ПОДВИЖНЫХ ПЕСКОВ

Под редакцией
К. С. Ахмедова, А. П. Иванова



АШХАБАД · Б. ТЫМ · 1983

Рецензенты Л. Г. Добрин, Д. А. Акыев

Арипов Э. А., Нуриев Б. Н., М. А. Аразмурадов
А81 Химическая мелиорация подвижных песков
Под ред. К. С. Ахмедова, А. П. Иванова. — А.:
Ылым, 1983. — 264 с.

2 р. 35 к.

Приведены результаты исследований влияния химических фиксаторов на бесчашные и глинистые частицы. Описаны основные процессы, протекающие при создании поверхностной корки на песке, а также технологии внесения фиксаторов в полевых условиях при закреплении подвижных песков. Систематизированы данные по практическому использованию химических фиксаторов в СССР и за рубежом.

Для работников научно-исследовательских и проектных институтов, занимающихся вопросами выпуска химических мелиорантов для закрепления почв, грунтов и подвижных песков.

ББК 40.3

А 3802020000—057 26—82
М561(14)—83

© Издательство «Ылым», 1983 г.

ОТ АВТОРОВ

В Институте химии АН УзССР ведутся научно-исследовательские работы по синтезу, изучению и применению в различных отраслях народного хозяйства водорастворимых полиэлектролитов, низко- и высокомолекулярных поверхностно-активных веществ анионного, катионного и неионогенного типов. Им разработаны научные основы регулирования свойств дисперсных систем, в том числе возможности перевода свободнодисперсных систем песка в связнодисперсные.

Ордена Трудового Красного Знамени Институт пустынь АН ТССР в течение ряда лет проводит мероприятия по закреплению подвижных песков, применяя химические отходы промышленности или препараты, сильно меняющие свойства дисперсных систем при малых дозах. Эти институты совместно изучают закрепление барханных песков с помощью химических веществ. Цель монографии — обобщение теоретических и экспериментальных работ, выполненных в 1966—1980 гг. В полевых опытах активно участвовали Агротехно-мелиоративная опытная станция Института пустынь, предприятие Небитдагэлектросеть райуправления Небитдагэнерго и Ашляктрость Главного производственного управления энергетики и электрификации Туркменской ССР.

В работе могли быть допущены некоторые неточности, поэтому все замечания и пожелания авторов будут приняты с благодарностью. Они надеются также, что книга послужит импульсом для дальнейшего развития исследовательских работ в области химической мелиорации подвижных песков.

ВВЕДЕНИЕ

Мелиорация — латинское слово *melioratio*, означающее улучшение. Химическая мелиорация подвижных песков — это закрепление подвижных песков с помощью дешевых, доступных, транспортабельных, нетоксичных, легких в обработке химических веществ. Их находят, в первую очередь, среди отходов химических, нефтеперерабатывающих и других отраслей промышленности. Доля специально выпускаемых препаратов, используемых в настоящее время для закрепления песков, очень небольшая.

Способы химической мелиорации подвижных песков по влиянию на окружающую среду можно разбить на две большие группы. К первой группе относят мероприятия, обеспечивающие «мертвое» закрепление песков, вследствие чего подавляется все живое, ко второй — способы закрепления в сочетании с фитомелиорацией, что обеспечивает ускорение почвообразовательных процессов, а, следовательно, и освоение пустынь для сельскохозяйственных нужд.

Закрепление подвижных песков с целью усиления почвообразовательных процессов в песках и защита инженерных сооружений от песчаных заносов и выдувания — часть проблемы охраны окружающей среды. В условиях социалистического общества, высшая цель которого — максимальное удовлетворение всевозрастающих материальных и культурных потребностей всех членов общества, создаются объективные предпосылки для охраны и рационального использования природных ресурсов.

Охране и рациональному использованию подлежат все природные богатства: вода, почва, флора, фауна, воздух, руды, газ, нефть, то есть все компоненты природы, без которых не может жить человек. Отсюда необходимость комплексного подхода к проектированию и планированию разнообразных мероприятий по охране и рациональному использованию природных ресурсов.

Советский Союз — первая в мире страна, где охрана природы стала государственной политикой. Такая политика предначертана В. И. Лениным, приступившим к реализации идей по охране при-

роды с первых дней существования Советской власти. Декретом о земле природные богатства были объявлены всенародным достоянием.

Задача охраны и рационального использования природных ресурсов нашей страны отражены в Программе КПСС, в ряде специальных постановлений партии и правительства. В докладе «Пятьдесят лет великих побед социализма» подчеркивается, что «... бурный рост науки и техники делает особенно актуальной вечную проблему отношений между человеком и природой» [1].

В Постановлении Верховного Совета СССР, принятом на 4-й сессии 25-го сентября 1972 г., указано, что охрана природы и рациональное использование природных ресурсов в условиях быстрого развития промышленности, транспорта и сельского хозяйства, разветвления научно-технической революции, роста разносторонних материальных и культурных потребностей советского народа становится одной из важнейших общегосударственных задач, от решения которых зависит успешное выполнение народнохозяйственных планов, благосостояние нынешних и будущих поколений.

В общей проблеме охраны и преобразования природы важное значение имеет химическая мелиорация, направленная на закрепление подвижных песков. Она является частью общей мелиорации, представляющей систему организационно-хозяйственных и технических мероприятий для коренного улучшения неблагоприятных природных условий мелиорируемых земель путем регулирования их водного, теплогового и воздушного режимов для повышения плодородия почвы [2]. В программу мелиорации входят проведение работ по орошению осушенных земель, предупреждение эрозии и дефляции почв в песках, восстановление засоленных почв, закрепление подвижных песков, рассоление засоленных почв, известкование кислых почв, ометка полей от кустарников и камней, срезка колючек и планировка поверхности, освоение крутых склонов и др.

Химическая мелиорация подвижных песков относится к пустыноведению — науке о пустынях, призванной исследовать закономерности природных процессов аридной зоны, целенаправленно влиять, а со временем и управлять этими закономерностями [3]. Она изучает геоморфологию пустынь, генезис песков, земельно-водные и климатические ресурсы, растительность в пастбищах, полезные ископаемые пустынь, в их рациональное использование, флору и фауну, эколого-физиологические особенности организма в условиях пустынь, взаимоотношение человека и пустынь; разрабатывает пути освоения пустынь в природном, историко-географическом, экономико-географическом и социологическом аспектах.

Развитие пустыноведения как науки и применение основных ее

положений на практике позволяют рассчитывать на успешное решение вопросов охраны природы и улучшения экономической обстановки, мелиорации пустынных земель, используемых под выпас скота и орошаемое земледелие, ограждение промышленных объектов и поселений от непосредственного влияния пустыни (ветры, песчаные заносы, высокие температуры и др.), охрану пустыни от нерациональной хозяйственной деятельности человека. Немаловажны и такие вопросы, как интенсификация всех отраслей хозяйства, развита в пустыне, повышение экологической эффективности промышленности и сельскохозяйственного производства. Эти проблемы неотъемлемо связаны с созданием нормальных условий для заселения, живущего и работающего в аридной зоне.

Общими для этих проблем является комплексность анализа и учета природных условий во всем их многообразии в целях рационального использования природных ресурсов пустынь, прогноза и регулирования ее природных процессов.

Химическая мелиорация песков — одна из форм проявлений традиционной проблемы прикладной химии — регулирование структуры почвы, закрепление грунтов, получение материалов с заданными структурными характеристиками и прочностными свойствами.

Теоретической основой химической мелиорации песков является наука о коллоидах (коллоидная химия), свойствах гетерогенных высокодисперсных систем и протекающих в них процессах [4]. Физико-химическая механика — наука о влиянии поверхностных явлений на сопротивление деформации и разрушение дисперсных структур и материалов [5, 6]. Ученые о дисперсных системах, поверхностных силах, свойствах поверхностных пленок и процессах диспергирования, агрегации, дезагрегации, структурообразовании possuжно физико-химической основой перевода свобододисперсной системы песка, в которой частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и способны перемещаться, то есть обладают текучестью, распылением, флюидизацией и др., в связанодисперсную, в которой частицы твердой фазы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя своеобразные пространственные каркасные сетки (структуры). Следовательно, перевод свобододисперсной системы песков в связанодисперсную основывается на регулировании межмолекулярных сил взаимодействия между частицами твердой фазы, для чего в свобододисперсных системах вводятся вещества, существенным образом влияющие на проявление сил притяжения и отталкивания между частицами твердой фазы в гетерогенной высокодисперсной системе. Они могут быть самые разнообразные вещества, способные вступать во взаимодействие с поверхностью частиц песка, модифицирующие действия на природу поверхности, усиливающие интенсивность контактных взаимодействий между час-

тицами свобододисперсной системы, или заполняющие поры песка и адгезионно удерживающие частицы песка в едином оструктуренном состоянии. К таким веществам в настоящее время относятся битумы, масла, смолы, полиэлектролиты и другие, с помощью которых получают устойчивые к ветровой эрозии песчаные корки для закрепления подвижных песков и для защиты от песчаных заносов в выдуваниях нижеперенных сооружений, темп строительства которых бурно увеличивается в связи с освоением пустынных территорий СССР.

Получение связанодисперсной системы (структуры) песка с заданными свойствами основывается на регулировании интенсивности и глубины взаимодействия химического мелиоранта (закрепителя) с частицами песка. Исследовательские работы в области химической мелиорации подвижных песков можно рассматривать в следующей последовательности.

Изучение химии поверхности в пористости песка, а также глины, которые могут быть аналогичными при химическом закреплении песка. Следует отметить, что исследования в этой области находятся в начальной стадии. К настоящему времени достигнуты определенные успехи по разработке условий изменения химии поверхности и пористой структуры глины (природных минеральных сорбентов). Подобные исследования с подвижными песками практически не проводились.

Поиск новых веществ, обладающих свойствами химических мелиорантов. В последнее время усилились работы по поиску низко- и высокомолекулярных веществ, обладающих активными свойствами, изменяющих природу поверхности, на которой осуществляется контактное взаимодействие между частицами песка в процессе образования связанодисперсной системы. В Таджикистане создан Центр по получению, изучению и применению поверхностно-активных веществ. Полиминеральность песков, наличие в них наряду с кремнеземом полупроводников делают их важным источником химических мелиорантов. В связи с этим следует вспомнить предложенный В. А. Каргиным химический способ укрепления песчаных грунтов, примененный при строительстве первой очереди Московского метрополитана, при закреплении фундамента зданий и строительстве Асуанской плотины [7]. Метод основан на создании на поверхности частиц песка коллоидного раствора и его коагуляции, что обеспечивает образование прочной коагуляционно-кристаллизационной структуры.

Изследование процессов, протекающих в растворах химических закрепителей, и состояние растворенного вещества в растворе. Отмечаются закономерности изменения структурно-кинетических единиц (ионы, молекулы, их ассоциаты, надмолекулярные структуры) от таких факторов, как изменение содержания растворенного вещества

в растворах, внешней температуры, концентрации солей, кислот, оснований, присутствующих в растворе. Разрабатываются способы регулирования свойств растворов одних фиксаторов песка с помощью других.

Установление механизма взаимодействия структурно-кинетических единиц химического мелниоранта с частицами свободнодисперсной системы (песок, глина, почва). Достигнутые успехи важны не только для определения направленности взаимодействия в изучаемых системах, но и выбора путей направленного синтеза новых химических веществ-закрепителей. Релевант практических задач, связанных с составлением рецептур по приготовлению смесей (растворов) фиксаторов, с разработкой технологических приемов по нанесению их на поверхность подвижных песков, транспортировке и хранению химических мелниорантов.

Наблюдение за изменениями физических, химических, механических и других свойств поверхностной корки, созданной на песке. Наблюдения предусматривают влаго-, воздухо- и массообмен через эти корки, а также изменения механического состава песка, если химическая мелниорация осуществлена в сочетании с фитомелниорацией. В настоящее время некоторые предложения и рекомендации уже внедрены и приносят определенные экономические эффекты, а другие находятся на стадии опытной проверки. Теоретические успехи в области химической мелниорации свидетельствуют об огромных потенциальных возможностях коренного улучшения и увеличения числа практических рекомендаций.

В проблеме химической мелниорации песка необходимо сочетать исследования, направленные на решение самых близких, так и более отдаленных задач. Это предложение предельно ясно сформулировано М. В. Келдышем [8]: «Мы достигли почти всестороннего признания того, что наука — не отвлеченное познание мира, она существует не для самой себя, а для практики, для улучшения жизни человека. Но при этом возникает определенная опасность. Иногда требуется, чтобы при планировании научно-исследовательской работы всегда был виден ее непосредственный и совершенно конкретный практический результат, что исследование имеет смысл только тогда, когда заранее решительно все запланировано — от теории до практики. Но это неправильно, это привело бы к узкому практицизму и к потере перспектив в исследованиях, без которых невозможен научный прогресс. Мы должны знать о природе, о ее сущности немного больше, чем можем в данный момент использовать».

Дальнейшую разработку теоретических основ химической мелниорации подвижных песков необходимо сочетать с решением конкретных вопросов закрепления подвижных песков с целью освоения

пустынь и защиты инженерных сооружений и поселений. При этом надо помнить слова К. Маркса о том, что «...даже целое общество, нация и даже все одновременно существующие общества, взятые вместе, не есть собственники земли. Они лишь ее владельцы, использующие ее, и как *boni patres familias* (добрые отцы семейства) они должны оставить ее будущим поколениям» [9]. Правда, «улучшение» связано с огромной затратой сил и средств. Но оно будет ненапряжным. Ф. Энгельс писал, что «...урожайность земли может быть бесконечно повышена приращением капитала, труда и науки» [10].

ГЛАВА I

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТЬ ПЕСКА

Основой химической мелиорации подвижных песков является взаимодействие между песком и химическим мелиорантом, протекающее на молекулярном, а при благоприятных условиях и на ионном уровнях. Возможность благоприятного исхода способа химической мелиорации определяется не только свойствами химических препаратов, используемых для закрепления подвижных песков, но также данными о химии поверхности и пористости песка с веществами, которыми необходимо покрыть поверхность его зерен. Под пористостью песка следует подразумевать пространство между контактирующими частицами (вторичная пористость), пренебрегая при этом первичной (из-за низкого ее значения), обусловленной особенностями кристаллических структур минералов, входящих в его состав. Чтобы установить эти важные для химической мелиорации свойства, определяют химический и гранулометрический составы песка, устанавливают валовое содержание и состав присутствующих в нем солей, изучают морфологию его частиц. Важно при этом изучение растворимости песка в жидких фиксирующих растворах и в воде. Применение инфракрасной, ультрафиолетовой, ядерно-магнитной и электропарамагнитной спектроскопии позволяет получить более точные сведения о химии поверхности частиц песка.

С развитием техники вакуума появилась возможность экспериментального изучения (электронная микроскопия, электронография, сорбционные установки и др.) морфологии и геометрии поверхности твердого тела, определения числа активных на нем центров и других свойств, без которых нельзя оценить качества материалов.

Большие успехи достигнуты в области изучения химии поверхности пористых материалов, таких, как полупроводники и различные оксиды. Успешно исследуется химия поверхности силика-, алюмо-, алюмосиликат-гелей, синтетических алюмосиликатов (катализаторов, цеолитов) [11—15]. Увеличивается поток информации по изучению химии поверхности природных минеральных сорбентов (бентонитовые, польгорскитовые, каолинитовые, опоконидные глины, цеолиты, диатомиты и др.), почвенных дисперсий и других [16—20], являющихся продуктами выветривания горных пород и геологических образований природных тел. Результаты исследований помогут решить вопрос о химии поверхности песков, изучение которых, по-видимому, только начинается. Интерес к этой проблеме не только с точки зрения химического закрепления, но и использования песка в народном хозяйстве, в частности для получения на его основе материалов с заданными параметрами.

Происхождение и распространение песков

Принято считать, что песок — геологическое образование, продукт разрушения горных пород в процессе выветривания, а также результат переотложения продуктов выветривания под влиянием факторов денудации [21]. К геологическим образованиям и продуктам выветривания относятся почвы, глины и другие подобные песку свободнодисперсные системы, однако песок отличается в основном размерами частиц (2—0,15 мм [21], 3—0,05 мм [22]). Песок по размерам зерен занимает среднее положение между крупными обломочными породами (щебень, гравий, галька) и мелкими (пыль, глинистые частицы).

По генетическому типу пески делятся на эоловые, делювиальные, аллювиальные, флювиогляциальные, ледниковые, эоловые и морские [21]. Мощность залегания песков, форма частиц, вид и содержание в них примесей зависят от условий формирования. Так, современный рельеф Каракумов складывался в течение длительного времени в условиях сухого континентального климата [23]. В процессе денудации, транспортировки и аккумуляции четвертичных, преимущественно песчаных отложений, главную роль играли первоначально аллювиальные процессы, а коренная переработка рельефа равнины создавалась эоловыми процессами.

Для Заунгузских Каракумов продуктами золотой переработки служили глиноземные аллювиальные осадки хвалынской трансгрессии, для низовьев Мургаба и Теджена — дельтовые отложения этих рек и т.д. От подстилающих первичных песков золотые отличаются большей окатанностью и полировкой зерен, увеличением в составе более устойчивых минералов, уменьшением количества слюд, карбонатов и пылеватых фракций, что объясняется длительной переработкой ветром песчаного материала. По мере зарастания переносимых песков растительностью содержание пылеватых фракций постепенно увеличивается. На фоне перевеивания рыхлого аллювия исключением является Северо-Западный Туркменистан (Заунгузский складчатый район), где золотые пески образовались за счет выветривания и перевеивания разнообразных плотных коренных пород от мриопета, вплоть до морских песчаников и глинистых сланцев.

В СССР пески занимают 300 млн. га, или около 14% территории (от берегов Каспийского моря на западе до предгорий Джунгарского Ала-Тау, Тянь-Шаня и Памиро-Алая на востоке и юго-востоке). В Туркменистане пески составляют около 40 млн. га (85%), в Узбекистане — около 30 млн. га (70%); значительные площади песков на территории Казахстана [24].

Подвижные пески в песчаных пустынях Туркменистана занимают огромную территорию между Каспийским морем и Балханами. На востоке — в зоне Амударьи, а в Центральных и Заунгузских Каракумах — участками по 5—10 км².

Общая площадь барханных песков по республике 13235,7 км², из них на западе — 3341,7, а с учетом развееваемых солончаков — 4300 км², в районе среднего течения Амударьи — 8157,7 км², на севере республики — 650, а в Центральных и Заунгузских Каракумах — 128 км² [25]. Приведенные данные по некоторым физическим свойствам и составу солей относятся к образцам песков, взятых в исследуемых районах.

Минералогический состав песков

Изучение минералогического состава песков показало их полиминеральность (табл. 1, 2) с незначительным различием в соответствии с условиями генезиса [26—28].

Таблица 1
Минералогический состав песков некоторых районов Туркменистана, %

Минералогический состав песков некоторых районов Каракумов	Место взятия образца	Легкая фракция										Тяжелая фракция										Литературный источник																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
		кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты		мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик	гранат	ртуть	сфен	турмалины	широкосланцевые	ставролиты	лигниты	титанистые	биотит	слюда	кварц	полевые шпаты	мусковит	обломки кристаллических пород	гранулы	неопределенные	эпидот	роговик

Таблица 2

Минералогический состав песков, где проведена химическая модификация, %

Место взятия образца	фракция				Легкая фракция						рутина	инертная
	тяжелая	легкая	кварц	полевые шпаты	выцвет. обломки	обломки известн.	опил	лимонит	неорганич.	гравит		
Котурдупе	2,01	97,99	52,234,4	6,2	7,1	1	1	4,3	9,0	0,2	0,5	
Вышка	3,26	96,74	55,928,6	7,9	6,3	0,3	1	12,1	13,1	0,7	Не опр.	
Часкал	1,67	98,33	50,137,2	Не опр.	2,3	0,7	0,2	Не опр.	1,8	0,6	2,0	
Оксам	3,09	96,91	68,925,0	"	6,7	0,3	1,2	0,2	8,2	0,7	6,3	
Бугайлы	5,07	94,93	51,736,2	7,1	4,9	+	0,2	10,8	11,0	0,4	+	
Юго-Запад Котурдупе	2,05	97,95	49,732,6	9,9	7,7	Не опр.	0,2	8,5	7,3	8,5	0,5	
Барсакельмес	1,84	98,16	54,235,4	5,9	4,4	"	Следы	10,9	10,5	Следы	Не опр.	
Акмолла	3,95	96,05	50,338,2	6,4	5,0	"	0,4	4,4	8,0	0,6	Следы	
Анаур (золотые)	3,4	96,6	52,034,6	7,1	5,9	"	0,8	5,1	10,2	0,8	"	
Джебен (золотые)	2,29	97,78	52,035,8	6,2	5,3	0,6	0,5	5,5	5,1	0,9	0,9	
Камышлыка	6,3	93,67	52,039,4	10,1	8,1	"	+	6,3	8,2	0,5		

Продолжение табл. 2

Место полтаи образца	Таблица фразы									
	эфен	эпелетэ	эпелетэ	эпелетэ	эпелетэ	эпелетэ	эпелетэ	эпелетэ	эпелетэ	эпелетэ
Котурде	3,3	39,6	31,2	1,7	1,2	0,2	Следы	Не оп.	0,9	2,2
Вышка	2,7	31,2	24,4	1,5	3,2	2,2	Не оп.	0,5	2,0	Не оп.
Часак	0,4	12,0	2,2	0,2	+	0,6	0,2	0,2	0,8	74,0
Окарем	1,4	34,8	9,18	1,2	4,0	2,6	0,2	0,5	1,9	0,9
Будлай	2,9	30,2	22,4	1,8	Не оп.	1,6	Не оп.	0,4	2,1	0,2
Юго Запад	1,3	35,2	18,0	2,8	1,5	1,3	0,2	1,3	3,0	Не оп.
Котурде	1,1	32,0	21,4	2,5	1,1	1,7	0,6	0,3	1,7	3,6
Барсакымес	2,3	36,4	23,8	0,8	1,9	1,3	0,6	0,2	0,6	2,5
Ахюлда	2,6	33,3	24,6	1,9	1,7	4,3	0,8	7	0,2	1,9
Аншу (эолонас)	1,4	39,0	20,8	1,6	2,4	2,1	0,5	0,2	0,9	2,6
Джебол (эолонас)	1,9	34,4	23,6	2,4	0,5	2,9	1,2	Не оп.	1,7	3,9
Кауныджа	1,9	34,4	23,6	2,4	0,5	2,9	1,2	Не оп.	1,7	3,9

А. Т. Левадинок и В. П. Чередиенченко [27], сопоставив минеральный состав отложений Зауугуских Каракумов, Южных Каракумов и присарыкамышских песков, пришли к выводу о значительном их сходстве. Различаются они лишь по количеству минералов тяжелой фракции. Состав песков Низменных Каракумов, а также Западного Туркменистана также однороден. Для легкой фракции характерно обилие кварца, непрозрачных зерен и полевых шпатов. Состав тяжелой фракции (1,5—4%) отличается большой пестротой, преобладающим рудных минералов и роговой обманки. В значительно меньшем количестве содержатся диопсид, гранат, эпидот и др.

По составу минералов пески подразделяются на мономинеральные (например, кварцевые), биминеральные (полевошпатово-кварцевые, глаукопито-кварцевые и т. п.), триминеральные (глаукопито-полевошпатово-кварцевые), полиминеральные (кварцево-полиминеральные, полевошпатово-полиминеральные) и т. п. [29].

Различают однородный (гомогенный) или разнородный (полигенный) песок. Во всех случаях сумма основных минералов составляет не менее 80% [30]. Золотые пески Туркменистана обогащены стойкими от выветривания минералами — кварцем, гранатом, силиманитом, магнетитом; обеднены легко истирающимися компонентами — гипсом, кальцитом, роговой обманкой, эпидотом, термолитом, ставролитом; почти нацело лишены минералов, легко разрушаемых и выдуваемых ветром; содержание выветриваемых полупрозрачных зерен повышенное. Количество минералов в золотых песках всегда меньше, чем в аллювиальных.

Изменение минерального состава песков также влияет на их окраску. Желтый цвет песка обусловлен хорошей отсортированностью при незначительном содержании пылеватых частиц, более богатых содержанием хорошо окатанных частиц и зерен кварца с ожеженными блестящими поверхностями [31]. Значительное количество выветренных полевых шпатов, почти полное отсутствие слюда, а у единичных мелких листочков правильная, округлая форма, повышенное содержание тяжелой фракции — характерные черты золотых песков Каракумов. Для них также характерно появление на светлых верхах тонкого слоя окиси железа, благодаря чему пески из серо-стальных становятся грязно-желты-

ми. Это особенно заметно в песках Юго-Западного Туркменистана в районе поселка Окарем.

В зависимости от содержания составных частей пески делят на три группы: главная составная часть, определяющая основной характер породы; примесь, хорошо заметная под микроскопом (1—10%); редкие минералы, содержащиеся в ничтожном количестве, но важные для выяснения генетических, стратиграфических и других свойств [32].

По преобладанию того или иного минерала пески делят на кварцевые, полевошпатовые, слюдистые, рогово-обманковые, известковые, гипсовые, гранатовые, магнетитовые и др. Если преобладают два или три минерала (например, кварц и полевой шпат или кварц, полевой шпат и слюда), то пески называют кварцево-полевошпатовыми или кварцево-полевошпатово-слюдистыми [21].

Главной составной частью песков является кварц, значительно реже — полевой шпат, глаукопит, еще реже слюда. Примеси в песках обычно являются глаукопит, полевой шпат, слюда, хлорит, кальцит, доломит, фосфорит, магнетит и другие минералы, а также обломки различных горных пород, сохранившиеся от выветривания. Редкие минералы в песчаных грунтах представлены чаще всего гранатом, эпидотом, турмалином, магнетитом, авгитом, оливином, рутилом, цирконом и др.

По удельному весу пески разделяют на легкие и тяжелые, хотя строгого критерия для этого нет [33]. Многие авторы к легким минералам относят те, удельный вес которых меньше 2,80. Таковыми являются кварц, полевой шпат, минералы глины и др. К тяжелым относят минералы с удельным весом, превышающим 2,80. Чаще всего они представлены примесями и редкими минералами: авгитом, роговой обманкой, доломитом, турмалином, диопсидом, топазом, оливином, корундом, мусковитом, эпидотом, гранатом, железистыми минералами, рутилом, ставролитом и др.

Структура минералов, их кристаллические мотивы, кристаллохимические формулы нами не рассмотрены. В процессе работы, в частности при описании механизма взаимодействия химических модификаторов с мономинеральными системами при исследовании комплекса свойств глины и глинистых образований, мы пользовались всеми необходимыми параметрами кристаллической структуры кварца и других минералов. Нами использова-

ны руководства по минералогии [34], свойствам минералов [34—39], их поверхности [11, 14—19, 40] и пористой структуры [40—44].

Химический состав песка

Изучение химического состава песков необходимо для правильного представления о количественном распределении химически активных окислов, с которыми вступают во взаимодействие химические мелиоранты.

Химические элементы, участвующие в построении песков [21], находятся в различных химических соединениях, представленных в виде отдельных минералов. Наибольшее распространение имеют окислы и соли. Среди окислов преобладает (97—99%) двуокись кремния SiO_2 , которая может находиться в свободном и связанном состояниях. В свободном состоянии она представлена в виде кварца, в связанном — в составе силикатов, алюмосиликатов и других соединений. Чрезвычайно инертное и малоактивное в химическом отношении соединение SiO_2 придает пескам свойства, которыми обладает оно само.

В составе песков встречаются также водные и безводные окислы железа: лимонит ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), гематит (Fe_2O_3) и магнетит (Fe_3O_4). Содержание их в песчаных грунтах колеблется обычно в долях или единицах процентов, доходя иногда до 2% и более. Такие случаи редки и объясняются наличием большого количества в песках стойких минералов (лимонит, магнетит и др.). Из окислов, встречающихся в составе песков в чистом виде, отметим окись алюминия (Al_2O_3), окись титана (TiO_2) и двуокись олова (SnO_2). Окись алюминия известна под названием корунда, окись титана — рутида, двуокись олова — оловянного камня или касситерита. В песках встречаются они очень редко, составляя вместе с рудными и другими минералами тяжелую фракцию.

В строении минералов песка участвуют силикаты и карбонаты. Силикаты — соли различных кремниевых кислот, которые делятся на простые (орто- и метасиликаты) и сложные (алюмосиликаты). Из простых отметим $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ — оливин, $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{FeAl})[(\text{SiAl})_2\text{O}_6]$ — аegит, $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}_3)(\text{SiAl}_4)\text{O}_{11}[\text{OH}]_2$ — роговая обманка и $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$ — диопсид. Эти соединения присутствуют обычно в песках в нераз-

ложившемся виде. Содержание их зависит от степени обогащения песков тем или иным минералом. В роговых обманках песках содержание $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}_3)(\text{SiAl}_4)\text{O}_{11}[\text{OH}]_2$ может достигать десятка процентов.

По участию в химико-минералогическом составе песков простые силикаты уступают алюмосиликатам, например полевые шпаты. После кремнезема полевые шпаты занимают первое место в составе песков. Они представляют сложные алюмокремниевые соли щелочных и щелочно-земельных металлов (K, Na, Ca). Наиболее известны соединения $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (ортоклаз, или микроклин), $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (альбит), $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (анортит), $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (нефелин и др.). К той же группе алюмосиликатов относятся и фельдшпатиты. В отличие от полевых шпатов фельдшпатиты более бедны кремниевой кислотой. Это лейцит (KAlSi_2O_6) и нефелин ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$). Встречаются слюды (мусковит и биотит), хлориты и каолинит. Все эти соединения — водные алюмосиликаты. Следует сказать и о солях угольной кислоты (карбонаты), из которых важными являются кальцит и доломит.

Пески различных районов Туркменистана заметно отличаются (табл. 3, 4). Содержание кремнезема (SiO_2) меняется от 42,89 (Дарджакум, 15 км к северу от Котурдепе) до 78,31% (золотые пески Барсакельмес). Особенно сильно они различаются по количеству глинозема (Al_2O_3) — от 0,37 (золотые пески в 50 км к северу от Ашхабада) до 14,59% (Котурдепе). Содержание полуротных окислов железа увеличивается от 0,81 (золотые пески вблизи пос. Вышка) до 4,37% (в 50 км к северу от Ашхабада). Количество окиси кальция в золотых песках Барсакельмес достигает 2,87%, а в котурденских песках — 15,41%. Повышенное содержание окиси кальция в золотых песках Котурдепе связано со значительным присутствием кальциевых алюмосиликатов. Содержание натрия в сильнозасоленных переселенных песках и на солончаках (древнеаллювиальные пески в 8 км к северу от ст. Баги Ашхабадской ж.д.) в несколько раз больше (9,25%), чем в переселенных песках (золотые пески в 15 км к югу от Котурдепе).

Солевой состав песков

Анализ водных вытяжек для Кызылкумов и Заунгузских Каракумов показал, что пески этих районов пустыни являются незасоленными (табл. 5, 6). Легкораствори-

Таблица 3

Результаты химического анализа песков

Место взятия образца	ППШ	Химический состав, %												Литературный источник
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	TiO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	P ₂ O ₅	
Золотый песок в районе Ашгау около Ашхабада	5,6770,0	9,95	1,15	0,63	6,56	1,21	0,05	0,35	1,90	2,17	1,10	0,10	0,36	[45]
Золотый песок в 50 км к северу от Ашхабада	—	68,90	0,37	4,37	7,53	0,47	—	—	12,85	—	4,03	—	—	[46]
Древеснолиственные пески в 6 км к северу от ст. Бани Ашхабада ж. д. на шоре с глубиной 60 см	0,9160,49	6,56	2,52	—	7,69	1,13	—	—	—	0,10	0,25	0,06	—	[47]
Древеснолиственный серый песок (глубина 110—116 см, Нижне-Камыши)	—	64,56	12,11	0,45	—	8,41	2,0	—	—	—	—	—	—	[48]
Золотой жемчужный песок. Нижнее Каракум	—	70,24	10,9	3,03	—	3,78	1,48	—	—	—	—	—	—	[48]
Золотой песок в пределах Дарважам, 15 км от Котурле	15,82	42,89	14,59	2,65	1,56	15,41	2,90	0,09	0,62	2,55	1,29	10,45	0,04	0,31
Золотой песок из Барзакель-Меса	5,84	78,31	4,08	0,72	0,43	2,87	0,61	0,07	0,02	1,22	1,98	3,56	0,06	0,35
Золотой песок около поселка Котурле	5,80	76,19	3,17	1,12	0,26	5,47	0,91	0,02	0,61	1,20	1,80	3,20	0,02	0,76
Золотой песок у поселка Вышка	5,90	75,08	0,90	0,81	1,27	8,28	1,76	0,06	0,014	0,08	1,46	3,30	0,01	0,67
Золотой песок около электроподстанции «Восточная», 20 км от Ашхабада	5,90	71,63	2,75	1,27	0,28	6,20	10,60	0,02	0,016	1,80	1,76	4,96	0,06	0,08

Таблица 4

Валовый химический состав (%) песков Кызылкумов и Заугузских Каракумов в районах газопровода Бухара—Урал и Средняя Азия—Центр [49]

Номер образца	Место взятия образца	Кызылукмы											
		ППП	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	N	
1	Профиль 1	2,81	93,00	0,39	1,85	1,0	0,20	0,03	0,12	0,33	0,01	0,01	
2		2,44	92,68	1,19	1,87	1,01	2,11	1,19	0,05	0,35	0,01	0,01	
3		2,97	90,60	1,35	1,85	1,85	1,20	0,03	0,014	0,34	0,02	0,01	
4		2,94	86,68	1,19	4,20	1,14	3,00	0,20	0,010	0,31	0,01	0,019	
5		2,61	86,56	1,35	3,50	3,00	1,70	0,20	0,026	0,32	0,01	0,010	
6		3,70	92,21	1,19	0,43	1,46	0,40	14,0	0,19	0,29	0,02	0,01	
Заугузские Каракумы													
7	Опытный участок с посевами	5,98	77,50	1,76	4,45	5,94	2,50	0,03	0,03	0,51	0,02	0,010	
8		5,65	78,96	1,20	7,03	18,5	0,04	0,03	0,05	0,40	0,01	0,014	
9		4,76	82,85	0,80	1,50	7,67	0,63	0,05	0,45	0,02	0,010		
10	Профиль 1	6,80	90,48	0,39	1,82	1,01	0,00	0,03	0,41	0,01	0,014		
11		2,28	93,00	0,80	1,80	0,65	0,70	0,03	0,02	0,30	0,01	0,010	
12		2,43	92,05	1,19	1,51	1,46	0,90	0,03	0,01	0,37	0,02	0,01	
13		2,03	87,80	0,80	3,90	3,10	0,50	0,07	0,05	0,35	0,01	0,01	
14		2,53	81,43	1,78	0,43	3,65	1,50	0,24	0,07	0,46	0,01	0,01	
15	3	2,50	91,80	0,60	1,25	1,70	0,91	0,02	0,05	0,34	0,01	0,01	

Примечание. N, P₂O₅, K₂O определяли по Мещерякову.

мыс соли (Cl⁻ и SO₄²⁻) в них обнаружены в очень малых количествах — 0,001—0,076%; общая щелочность не превышает 0,03—0,04%. Содержание гумуса незначительно, не превышает 0,05% [49].

Аналогичные результаты получены по водным вытяжкам приоэических песков среднего течения Амударьи, на основании которых автор [50] относит их к пезасолненным или слабозасоленным с очень малым содержанием питательных веществ.

Изучая оазисные пески Туркменистана, А. Г. Бабаев [51] показал, что барханийно-бугристые пески в большинстве случаев слабозасоленные. Плотного остатка в водной вытяжке — 0,1—0,3%, хлор-иона — 0,008%. В некоторых случаях содержание водорастворимых солей ниже 50 см возрастает до 0,98%, при хлор-ионе — 0,05 и сульфат-ионе — 0,52%. Такие горизонты имеют среднее засоление. Содержание катионов незначительно: Ca²⁺ — 0,01 и Mg²⁺ — 0,003%. Карбонатистые барханийно-бугристые пес-

Таблица 5

Химический состав водных вытяжек (% на 100 г абсолютно сухого песка) для Кызылкумов и Заунгузских Каракумов

Место взятия образца	Гигроскопич. влага	Состав водной вытяжки					
		HCO_3^-	CO_3^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$
Кызылкумы							
Профиль 1	0,19	0,034	—	0,003	0,010	0,013	0,005
	0,28	0,024	—	0,002	0,019	0,012	0,005
Профиль 2	0,43	0,032	—	0,002	0,036	0,011	0,005
	0,66	0,024	—	0,002	0,028	0,014	0,001
Профиль 3	0,39	0,034	—	0,003	0,005	0,011	0,005
	0,21	0,033	—	0,002	0,036	0,013	0,010
Заунгузские Каракумы							
Опытный участок с посевами	0,22	0,017	—	0,002	0,019	0,011	0,005
	—	0,027	—	0,002	0,024	0,013	0,005
	—	0,024	—	0,001	0,033	0,005	0,005
	—	0,022	—	0,011	0,068	0,024	0,025
	—	0,024	—	0,002	0,027	0,013	0,007
	0,01	0,029	—	0,012	0,066	0,025	0,021
Опытный участок с посевами	0,28	0,034	—	0,004	0,076	0,014	0,041
	0,25	0,024	—	0,004	0,019	0,013	0,005
	0,28	0,024	—	0,003	0,015	0,011	0,005
	0,11	0,040	—	0,002	0,033	0,019	0,003
	0,11	0,032	—	0,002	0,028	0,014	0,004
	0,33	0,032	—	0,002	0,028	0,014	0,004
	0,10	0,026	—	0,001	0,025	0,016	0,003

ков колеблется — 5–7,5% (табл. 7). Содержание гумуса — 0,10–0,17%, общего азота — 0,01–0,0014%, фосфора подвижного — 7–14 мг/кг почвы. Относительно высокое содержание гумуса и фосфора соответствует горизонту, залегающему на глубине 65–112 см.

Плотный остаток для песков Западного Туркменистана (район Котурдепе) не превышает 0,89%, ионов хлора — 0,150, ионов сульфата — 0,556, гумуса — 1,14%. Тип засоления сульфатно-хлоридный. В районе Джебела плотный остаток не превышает 0,24%, ионов хлора — 0,057, ионов сульфата — 0,115% (табл. 8).

Таблица 6

Химический состав (%) водных вытяжек песков из районов Котурдепе и Джебел [28, 45]

Мощность песка, см	Плотный остаток	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Гумус
Район Котурдепе. Опора ЛЭП-193								
0–5	0,77	0,016	0,437	0,090	0,065	0,072	0,006	1,14
5–25	0,18	0,017	0,462	0,030	0,073	0,066	0,018	0,87
25–50	0,63	0,018	0,404	0,038	0,084	0,058	0,012	0,70
50–75	0,56	0,015	0,353	0,023	0,059	0,049	0,011	0,79
75–100	0,89	0,015	0,556	0,030	0,106	0,092	0,063	0,78
100–125	0,84	0,016	0,541	0,045	0,084	0,072	0,038	0,82
125–150	0,50	0,018	0,225	0,097	0,026	0,052	0,039	0,98

Склон межбарханной формы (контроль)

0–5	0,60	0,021	0,317	0,083	0,066	0,059	0,010	0,99
5–25	0,50	0,021	0,270	0,038	0,059	0,041	0,013	0,83
25–50	0,61	0,027	0,368	0,015	0,068	0,047	0,012	0,86
50–75	0,66	0,020	0,407	0,030	0,077	0,056	0,009	1,00
75–100	0,64	0,017	0,392	0,038	0,070	0,060	0,014	0,96
100–125	0,58	0,017	0,178	0,150	0,026	0,027	0,105	0,73
125–150	0,40	0,027	0,168	0,075	0,020	0,028	0,058	0,74

Район Джебела. Опора ЛЭП

0–5	0,13	0,045	0,025	0,016	0,013	0,010	0,006	не опр.
5–25	0,15	0,029	0,057	0,013	0,010	0,008	0,021	"
25–50	0,12	0,040	0,022	0,019	0,010	0,010	0,004	"
50–75	0,20	0,038	0,068	0,025	0,005	0,012	0,034	"
75–100	0,11	0,040	0,014	0,019	0,006	0,008	0,012	"
100–125	0,24	0,050	0,082	0,029	0,010	0,010	0,048	"
125–150	0,22	0,057	0,082	0,019	0,010	0,008	0,013	"

Склон бархана (контроль)

0–5	0,31	0,028	0,115	0,057	0,013	0,013	0,062	"
5–25	0,20	0,054	0,060	0,019	0,013	0,010	0,031	"
25–50	0,15	0,044	0,037	0,019	0,013	0,008	0,017	"
50–75	0,21	0,049	0,071	0,025	0,016	0,012	0,028	"
75–100	0,15	0,049	0,033	0,025	0,016	0,013	0,006	"
100–125	0,19	0,043	0,066	0,019	0,019	0,006	0,027	"
125–150	0,19	0,044	0,062	0,025	0,016	0,015	0,015	"

Химический состав (%) водных вытяжек бурьяно-буристых песков [51]

Место взятия образцов	Глубина, см	Растения	Карбонаты (CO ₂)	Гумус	Азот	Фосфор	Плотный остаток	CO ₂ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺ по разности
Золотые пески														
Пески в 2—3 км северо-западнее станции Гарабата	0—41	4,00	5,50	0,14	0,01	14,0	0,105	Нет	0,015	0,008	0,029	0,012	0,003	0,003
	41—90	5,29	6,03	0,16	0,02	7,5	0,985	*	0,012	0,052	0,523	0,123	0,016	0,016
Алтайские пески														
Курбаи-Калинские пески	90—160	1,76	7,48	Не определялся	0,132	0,013	0,030	0,008	0,038	0,010	0,005	0,024	0,003	0,010
	160—180	2,94	6,91	—	—	—	0,881	Нет	0,014	0,043	0,528	0,129	0,019	0,010
Золотые пески														
— ам же, в понижен	0—9	0,82	5,41	0,15	0,011	12,5	0,493	Нет	0,038	0,018	0,034	0,010	0,002	0,003
	9—5	2,33	5,06	0,10	0,010	11,5	0,106	Нет	0,031	0,008	0,036	0,010	0,003	0,017
	63—12	1,29	5,37	0,17	0,014	14,0	0,110	Нет	0,033	0,008	0,021	0,012	0,003	0,008
Слоистые алтайские отложения														
— ам же, в понижен	112—150	1,65	—	—	—	—	0,134	Нет	0,016	0,048	0,024	0,014	0,002	0,029
	150—200	5,78	—	—	—	—	0,427	Нет	0,031	0,112	0,080	0,015	0,006	0,098
Поступающие атмосферные наносы														
— ам же, в понижен	0—40	Не впр	9,09	0,40	0,065	11,5	1,549	Нет	0,050	0,228	0,737	Не определялся	—	—
	40—67	—	9,08	0,29	0,036	14,4	1,618	Нет	0,013	0,156	0,890	—	—	—
	67—145	—	9,98	—	—	—	0,967	Не определялся	0,067	0,002	0,162	0,482	—	—

Золотые пески в районах Гограньдага, Камышлыджа, Барсакельмес и Котурденте отличаются по степени и типу засоленности. Количество легкорастворимых солей Cl^- в хлоридно-слабозасоленных золотых песках Гограньдага 0,05%, а в сульфатно-хлоридных среднезасоленных песках Котурденте увеличивается до 2,68%. В зависимости от типа засоленности количество Ca^{2+} меняется от 0,006 до 0,316% [52].

Тип засоленности зависит также от глубины, с которой взят образец. Например, на глубине 1,3 м сульфатно-хлоридные среднезасоленные пески, а к 3 м переходят в хлоридно-сульфатные сильнозасоленные, на глубине 5 м — опять сульфатно-хлоридные среднезасоленные.

Гранулометрия песка

Характерная особенность песков Туркменистана в том, что они сложены частицами неширокого диапазона крупности.

Они довольно хорошо отсортированы и состоят в основном из частиц мелких фракций независимо от их генезиса, района и глубины отбора образцов (табл. 9—12) [28, 45, 52—56]. Степень отсортированности переверенных песков зависит от минералогического и механического состава исходного материала, длительности времени переверения. В переверенных песках по сравнению с материнскими резко сокращается содержание пылеватых и глинистых частиц.

Образцы отбирались из всех разновидностей песков (около оснований опор ЛЭП), перемешивались с помощью техники и переверенных ветром. Однако независимо от этого механический состав песков существенно не меняется. Почти во всех случаях содержание пылеватых частиц на поверхности несколько меньше, чем на глубине 50—70 см. Выноса этих частиц с поверхности не наблюдается, что объясняется непрерывным пополнением их за счет перетирания крупных частиц.

Пески северной части Западно-Туркменской низменности неодинаковы по составу. Здесь встречаются хорошо отсортированные, содержащие более 80% частиц 0,25—0,1 мм, и слабо отсортированные, в составе которых резко уменьшается содержание мелкозернистой фракции 0,25—0,1 мм и заметно возрастает количество частиц менее 0,1 и более 1 мм. Различная обогащен-

Состав водных вытяжек песков

Номер скважины и образца	Глубина, м	Сухой остаток	Анионы, %				Катионы, %				Сумма солей
			CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$ по разн.		
Эоловый песок											
Скв. 16	1,0	Отсут.	0,004	0,05			0,003	0,008	0,015	0,081	
Скв. 42	1,0	0,304	Отс.	0,004	0,18	сл.	0,014	0,006	0,091	0,285	
Скв. 46.	0,8	1,963	.	0,006	0,61	0,663	0,194	0,02	0,455	1,448	
Готрамдаг											

Барсакельмес											
Вершина бархана, обр. 7			Отс.	0,020	0,04	сл.	0,002	0,08	20,02	00,09	
Подножье бархана, обр. 8			-	0,018	0,04	сл.	0,002	0,002	0,025	0,087	

Котурдепе											
Скв. 1	1,3	4,00	0,014	0,06	1,40	1,126	0,156	0,120	1,074	3,950	
	3,0	3,772	сл.	0,014	1,19	1,248	0,168	0,122	0,950	3,692	
	5,0	7,682	0,004	0,016	2,66	2,707	0,316	0,110	1,268	7,681	

Камышлыджа											
Скв. 6, обр. 7	0,7	-	0,002	0,032	0,01	сл.	0,088	0,004	0,004	0,006	
Скв. 2, обр. 7	0,9	1,428	-	0,010	0,15	0,838	0,292	0,008	0,006	1,421	
Скв. 10, обр. 10	2,0	0,408	-	0,012	0,02	0,242	0,074	0,03	0,023	0,382	
Скв. 11, обр. 11	1,7	0,800	-	0,012	0,01	0,537	0,146	0,012	0,085	0,773	
Скв. 3, обр. 5	2,8	1,274	Отс.	0,018	0,03	0,889	0,284	0,004	0,004	1,288	
Скв. 5, обр. 7	3,0	0,642	-	0,016	0,17	0,227	0,028	0,004	0,012	0,531	
Скв. 1, обр. 2	5,6	1,568	-	0,014	0,04	0,965	0,252	0,004	0,008	1,550	

ность песков крупными и пылеватыми частицами, как и степень их отсортированности, в равной мере зависят от длительности эоловой переработки состава исходных масс и отдаленности источников их питания [55].

Гранулометрический состав очень чувствителен к воздействию ветра [57, 58]. При перевевании ухудшается сортировка песков, выносятся полевые частицы, концентрируются крупные зерна и происходит изменение состава песков.

Западного Туркменистана [52]

Анионы, мг-экв.				Катионы, мг-экв.				Тип засоления	
CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Сумма	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$		
Участок компрессорной станции									
Отс.	0,06	1,4	сл.	1,46	0,3	0,5	0,66	1,46	Хлорид. слабозасол.
"	0,06	5,1	сл.	5,16	0,7	0,5	3,96	5,16	Хлорид. слабозасол.
"	0,06	17,2	13,813	1,07	9,7	1,6	19,77	31,07	Хлорид-сульф. среднезасол.

Участок компрессорной станции									
Отс.	0,32	1,1	Сл.	1,42	0,1	0,2	1,12	1,42	Хлорид. слабозасол.
"	0,30	1,1	Сл.	1,40	0,1	0,2	1,10	1,40	Хлорид. слабозасол.

Участок компрессорной станции									
0,46	0,98	39,	23,44	64,38	7,8	9,9	46,68	64,38	Сульф.-хлорид. среднезасол.
сл.	0,22	33,6	25,98	99,80	8,4	10,1	41,3	59,80	Хлорид.-сульф. сильнозасол.
0,14	0,26	75,1	48,00	23,52	15,8	9,1	98,62	123,52	Сульф.-хлорид. среднезасол.

Участок компрессорной станции									
0,00	0,52	0,3	сл.	0,88	0,4	0,3	0,18	0,88	Хлорид засол.
"	0,10	4,2	17,36	21,71	14,6	2,5	4,61	21,71	"
"	0,02	0,00	5,04	5,84	3,7	0,5	1,64	5,84	"
"	0,20	0,30	11,18	11,68	7,9	1,0	1,08	11,68	"
"	0,30	0,60	18,10	19,0	14,2	3,1	1,7	19,0	"
Отс.	0,26	4,8	4,73	9,79	1,4	0,3	8,09	9,79	"
"	0,22	1,1	20,1	91,42	12,6	0,9	6,92	21,42	"

Частицы крупнее 0,25 мм в северной части Западного Туркменской низменности всегда концентрируются вблизи источников питания [55]. Составлена схема распространения частиц крупнее 0,25 мм в эоловых песках. На ней выделяются отдельные участки с разным содержанием этих частиц. В некоторых местах их количество достигает 60%, а местами не превышает 1%.

Количественное распределение песчаных частиц в оазисных песках имеет другую картину [51]. Здесь пес-

Таблица 9

Гранулометрический состав песков, %

Генетический тип, место взятия образца, его номер	Фракция, мм						Литератур- ный источник	
	более 1,0	1—0,5	0,5—0,25	0,25—0,10	0,10—0,01	менее 0,01		
Низменные Каракумы, зо- ловый песок, Репетек	—	—	3,7	96,2	0,1	—	[53]	
Древнеаллювиальный серый песок, Репетек	—	8,5	14,8	70,3	6,5	—	[54]	
Западные Каракумы, золовый песок к северу от ж. д. ст. Ай- дин, № 481	—	—	0,3	85,2	3,1	1,0	[55]	
Звунгузские Каракумы, Древ- незоловый песок со склона за- росшей гряды, восточная часть в 30 км к югу от Дарганата, № 1.	—	3,35	20,9	53,6	19,8	2,1	[26]	
Северо-восточная часть в 20 км к югу от Хазараспа, № 4	—	0,1	0,7	80,3	10,8	0,1	Там же	
Западная часть у возвышен- ности Ишек-Анренкыр	0,7	0,2	11,2	85,9	2,7	0,2	Там же	
Южная часть у пос. Дарва- за, № 15.	—	—	0,1	8,0	76,3	5,3	0,4	[26]
Прикаспийские Каракумы	—	—	0,1	93,2	5,9	0,5	[55]	
Золовый песок, № 263	—	—	0,1	84,3	12,5	2,6	Там же	
Новокаспийские морские пе- ски, № 239	0,3	0,2	0,1	84,3	12,5	2,6	Там же	
Золовый песок, № 146	—	—	1,0	97,0	1,6	0,4	Там же	
Древние морские пески Дар- джакум	0,2	7,3	17,1	72,8	1,6	0,6	Там же	
Залив Кара-Богаз-Гол. Мор- ской золовый песок, № 30	—	0,4	1,5	73,4	21,2	1,8	[56]	
Морской песок № 22 (мате- ринская порода)	0,2	0,2	4,4	60,3	8,1	19,2	Там же	
Золовый песок, западная часть у пос. Котурдепе	—	0,3	37,5	57,5	3,1	3,4	[45]	
Золовый песок пос. Ангау	—	3,2	86,6	6,0	0,5	3,7	Там же	

Таблица 10

Гранулометрический состав (%) песков Западного Туркменистана [28, 52]

Генетический тип и номер образца	Глубина, м	Фракция, мм							
		гравий				песок			
		более 10	10—5	3—2	2—1	1—0,5	0,5—0,25	0,25—0,10	0,10—0,05
4 км севернее пос. Камыш- лыджа, скваж. 1.	—	1,0	20,5	12,5	6,7	5,1	21,7	33,5	—
1	—	5,0	5,8	3,2	1,6	4,0	49,0	36,4	—
2	—	2,8	16,1	19,4	5,7	2,4	4,5	51,9	—
3	—	—	—	—	—	—	40,4	50,6	—
5	—	3,0	—	—	—	—	52,3	47,7	—
5	—	2,0	—	—	—	0,4	48,9	53,7	—
7	—	1,7	—	—	3,6	1,9	33,3	61,2	—
11	—	3,5	1,0	0,5	0,5	0,3	35,6	62,1	—
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Золовый песок, 1,5 км север- нее от Гограндага, скваж. 1	1,0	—	—	—	—	—	0,3	70,9	28,8
1	3,1	—	—	—	—	0,5	20,9	67,6	11,0
Золовый песок у компрессор- ной ст. пос. Котурдепе, скваж.	—	—	1,0	3,7	1,4	0,8	5,6	74,4	13,1
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	—	0,9	0,5	0,1	0,1	0,8	67,7	30,0
8	—	—	—	—	—	—	0,1	93,3	6,6
Золовый песок у компрессор- ной ст. Барсакельмес	—	—	—	—	—	—	1,9	66,1	2,0
1	—	—	—	—	—	—	4,2	92,6	3,0

Таблица 11

Механический состав барханных песков (Мургабский оазис) [51]

Глубина, см	Содержание фракций (%) диаметром, мм							Физическая глина 0,01 мм
	1—0,25	0,25—0,1	0,1—0,05	0,05—0,01	0,01—0,005	0,005—0,001	менее 0,001	
Боловые пески								
0—23	0,63	45,20	44,20	2,30	1,10	1,00	5,60	7,70
23—87	0,30	38,20	50,20	4,40	0,60	0,50	5,90	7,00
87—135	32,30	32,70	24,50	4,30	0,40	2,20	3,60	6,20
135—160	0,40	37,20	51,20	4,20	0,40	0,70	5,90	7,00
Аллювиальные пески								
0—16	0,01	26,50	66,49	1,20	1,00	0,80	4,00	5,80
107—175	0,04	28,80	59,76	3,80	2,20	0,50	4,90	7,60

Таблица 12

Механический состав (%) рыхлых песков опытного участка опоры ЛЭП в районе Котурдуне и Джебел [28, 45]

Мощность песка, см	Механический состав, мм					
	более 0,25	0,25—0,05	0,05—0,01	0,01—0,005	0,005—0,001	менее 0,001
						физ. глина

Район Котурдуне, ЛЭП № 193

0—5	—	96,30	0,03	0,10	0,67	3,67	4,44
5—25	—	95,61	0,73	0,03	0,53	3,10	3,66
25—50	—	95,90	0,10	0,27	0,13	3,60	4,00
50—75	—	95,63	0,03	0,07	0,50	3,77	4,34
75—100	—	95,59	0,07	0,27	0,07	4,00	4,34
100—125	—	96,13	0,17	0,13	0,60	2,97	3,70
125—150	—	96,24	0,50	0,10	0,03	3,13	3,26

Склон межбарханной формы (контроль)

0—5	—	95,77	0,43	0,07	0,90	2,73	3,70
5—25	—	95,97	0,03	0,20	0,57	3,23	4,00
25—50	—	95,86	0,27	0,07	0,63	3,17	3,87
50—75	—	94,29	0,17	0,20	0,27	3,07	3,54
75—100	—	95,63	0,50	0,40	0,27	3,20	3,87
100—125	—	95,83	0,20	0,53	0,07	3,37	3,97
125—150	—	94,57	0,80	0,13	0,23	3,87	4,63

Район Джебела. Опора ЛЭП

0—5	1,06	93,05	1,76	0,08	0,67	3,20	4,13
5—25	3,97	87,98	1,67	1,17	1,44	3,77	6,38
25—50	4,44	90,81	2,26	0,16	0,26	2,07	2,49
50—75	3,72	88,38	2,07	0,30	1,50	3,03	4,83
75—100	4,42	90,01	1,60	0,36	0,44	3,17	3,97
100—125	3,42	91,33	1,20	0,14	0,64	3,27	4,05
125—150	5,15	87,05	1,10	1,37	1,93	3,40	6,70

Склон бархана (контроль)

0—5	9,43	74,03	7,37	3,27	3,00	2,90	9,17
5—25	19,25	75,62	2,20	1,00	0,70	1,23	2,93
25—50	8,08	88,29	0,33	0,40	1,27	1,63	3,30
50—75	6,40	90,17	0,76	0,84	0,06	1,77	2,67
75—100	5,31	90,00	1,76	1,83	0,10	1,00	2,93
100—125	3,57	91,30	1,10	0,10	1,36	2,57	4,03

ки мелкозернистые с преобладанием фракции 0,25—0,05 мм—88—89%. Содержание крупного песка (1—0,25 мм) незначительно — 0,3—0,6%, пылеватых фракций (0,05—0,001 мм) также незначительно — 4—6%, физической глины — 6,2—7,7% (табл. 10). Количество глинистой фракции в золowych песках Западного Турмениястана (районы Джебела и Котурдуне)—3,26—6,38% (табл. 11).

Применение седиментометрического метода анализа песка позволяет определить размеры наиболее вероятнейших частиц и их процентное содержание в водных дисперсиях песка и является дополнением к механическому анализу, осуществляемому сухим способом. Один из авторов данной работы [28], применяя весы Фигуровского [59] и методику расчета [60], установил размеры наиболее вероятнейших частиц для песка котурдунского района — 4 мк (рис. 1), на основе которого методом пластифицирования [67] приготовлена 2%-ная водная суспензия.

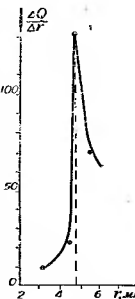


Рис. 1. Кривые распределения частиц по радиусам 2%-ной суспензии песка.

О характере поверхности зёрен песка

Характер поверхности песчаных частиц, их цвет и форма зёрен во многом предопределяют скорость взаимодействия между песком и фиксатором.

Песчаные частицы делят на группы в соответствии со степенью их окатанности [21]. При этом выделяют окатанные зёрна — форма близка к шарообразной; полукатанные — с более волнистым очертанием; полуугловатые — с неправильными очертаниями, углы и острые грани притуплены; угловатые — острые ребра и угловатые очертания. Различают еще координированные (как бы «изведенные») и регенерированные зёрна, которые образуются в результате нарастания на песчинках одно-

именного материала (на кварцевых песчанках — кварца, на известняках — карбоната кальция и т. д.), восстанавливая при этом их первоначальную форму. Степень окатанности песчаных частиц зависит от размера, минералогического состава, характера и условий переноса, а также расстояния и длительности переноса и увеличивается с возрастанием крупности песчинок.

Форма песчинок в значительной степени зависит от свойств минерала и прежде всего от совершенства его спайности [82]. Минералы, не обладающие спайностью, образуют более совершенные округлые зерна, в то время как минералы со спайностью, раскладываясь по ее плоскостям, дают более угловатые формы. Лучшие других округлены песчинки кварца, кремния, но никогда не встречаются окатанные зерна слюды, легко раскалывающейся по спайности на чешуйки. Вопрос о полированности поверхности песка является дискуссионным. Если полированная поверхность, по У. Х. Твенхофелу [63], характерна для обломков, подвергающихся действию воды, а матовые поверхности только золотым песчинкам, то, по П. И. Фадееву [21], полированная поверхность свойственна золотым песчинкам, а матовая — песчинкам, обработанным водой.

В. П. Батурин [64] отмечает, что матовая и блестящая поверхности встречаются у песчинок независимо от размера. Любая из них может, в свою очередь, быть гладкой и неровной, подразделяясь на штрихованную, мелкоямчатую, крупноямчатую. Ямчатые поверхности свойственны обычно зернам, подвергшимся действию ветра или растворения.

Поверхность песчинок нередко покрыта тонкой оболочкой, состоящей из другого вещества, отличного от вещества самих песчинок. Оболочка на поверхности песчинок [21] возникает за счет электростатического притяжения поверхностью песчинок, растворимых в воде солей полупроводников окислов и кремнезема, а также за счет адсорбции проникающих в толщу песка коллоидных растворов и суспензий; при этом немаловажна ортокINETическая коагуляция. Различием этих процессов определяется и тип оболочки.

В некоторых случаях оболочку предлагают делить на глинистый, железистый и смешанный типы [21]. Представляет интерес классификация оболочек, в основе которой лежит представление о веществе оболочки как

о сложном комплексе различных минеральных и органических соединений [65].

I тип — глинистый. Вещество оболочек близко к обычным глинам, присутствие таких оболочек на песчинках сообщает последним способность адсорбировать катионы. С поверхностью кварцевых зерен оболочка связана через обменный Са. Вытеснение Са вызывает отделение оболочек и «разделение» песчинок. Цветной песок обесцвечивается, давая окрашенные суспензии.

II тип — железистый. Оболочка представляет коллоидный комплекс, подавляющая часть которого несомненно связана с гидроксидом железа. Вещество оболочек растворимо в минеральных и органических кислотах.

III тип — переходный между I и II. Вещество оболочки с невысоким отношением $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$.

IV тип — оболочка смешанного типа.

Каждый тип отражает особенности условий генезиса и парагенезиса песчаных отложений. Присутствием глинистых, железистых и других веществ в поверхностном слое, по-видимому, и объясняется гидрофильность поверхности песка, которая, по данным [28], на один порядок меньше гидрофильности бетонитовых глин и составляет около 5 дж/г. Вещества, находящиеся в поверхностном слое песчинок, являются неактивными, а избыточная свободная энергия системы понижена за счет адсорбции веществ из окружающей среды. Вследствие этого сила контактного взаимодействия между песчинками минимальна, и при действии даже незначительных внешних сил песок приходит в движение.

О движении песка

Песок — это система, состоящая из двух фаз, — газообразной и твердой, поэтому он относится к сыпучим телам. Песок представляет свободнодисперсную систему, в которой содержание твердой фазы достаточно высоко, но из-за низкой величины силы сцепления в местах контакта частицы песка способны перемещаться под действием внешних сил, например, под действием ветра. При этом наблюдается флоидизация песка, то есть его течение, разпыление. Эти процессы рассмотрены Н. А. Фуком [66].

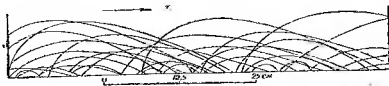


Рис. 2. Траектории прыгающих песчинок.

Частицы, лежащие на поверхности слоя, состоящего из тех же частиц, движутся тремя способами: перекаатываются по поверхности; отрываются от поверхности и сейчас же падают обратно («прыжок»); переходят в состояние аэрозоля, то есть в виде аэродисперсной системы с газовой (воздушной) дисперсионной средой.

При определенной скорости воздуха (ветра) частицы, выступающие из слоя песка, начинают перекаатываться. Эти песчинки, попав в небольшие углубления, останавливаются. С увеличением силы ветра некоторое число песчинок снова начинает перекаатываться, а затем останавливается и т. д. Двигающиеся таким образом песчинки, сталкиваясь с другими, более крупными частицами, выступающими над поверхностью, отскакивают. При критической скорости ветра большая часть песчинок начинает передвигаться «прыжками» (рис. 2).

Если частицы выпадают из потока воздуха, двигающегося ламинарно у самой поверхности, то их подхватывают турбулентные вертикальные пульсирующие потоки воздуха. Песчинки иногда отскакивают от поверхности рикошетом, повторяя прыжок, иногда падают, зарываясь в песок, и передают свой импульс другим песчинкам, которые начинают перекаатываться или отскакивают. Таким образом, процесс переноса и движения песка имеет характер «цепной» реакции. Раз начавшись, движение распространяется на большие расстояния. Начинается этот процесс на небольших возвышениях под действием ветра и случайных причин. А. П. Ивановым рассмотрены траектории перекаатывания в зависимости от формы зерен песка, значения начальной скорости движения частиц от их поперечника, закономерности проявления упругих свойств при ударах частиц и их вращение в потоке [67]. Им найдено аналитическое выражение за-

висимости количества переносимого песка от скорости ветра. В основу берется импульсная теория отрыва и переноса песчаных частиц воздушным потоком (табл. 13).

Таблица 13

Значения скорости ветра, при которых начинается передвижение песков различной крупности [21]

Радиус песчинок, мм	0,087—0,12	0,12—0,25	0,25—0,5	0,5—1,0
Критическая скорость ветра, м/с				
для песка с 2%-ной влажностью	6,0	7,5	9,5	12,0
для сухого песка	3,8	4,8	6,0	9,0

Чем меньше размер частиц песка, тем меньше сила ветра, вызывающая их движение. Небольшое увлажнение требует увеличения силы ветра в 1,5 раза. Для песчинки с радиусом больше 50 мкм критическая скорость «течения» по поверхности песка пропорциональна квадратному корню из радиуса песчинки [66]. Для песчинок с радиусом меньше 50 мкм критическая скорость возрастает при переходе к более мелким частицам благодаря молекулярным силам, действующим между частицами [4, 66].

Ветры называются активными, если они приводят в движение мелкозернистый песок с размером частиц 0,25—0,10 мм [29]. Скорость таких ветров у поверхности песка близка к 3,5—4,0 м/с, что соответствует скорости ветра 5—6 м/с (по шкале Бофорта) на флюгере высотой 10 м.

Пористость песка

Для порошкообразных материалов, к которым относятся почвы, глины, природные цеолиты, синтетические алюмосиликаты, песок и многие другие, различают первичную и вторичную пористости.

Первичная пористая структура порошков обусловлена особенностями кристаллических структур минералов, из

Таблица 14

Пористость песков различного происхождения

Тип песка. Глубина горизонта, см	Удельный вес, г/см ³	Объемный вес, г/см ³	Пористость, %	Суммарный объем пор, см ³ /г
1	2	3	4	5
Золотой песок Западного Турменияна, район Котурдене				
0-5	2,71	1,41	47,93	0,340
5-25	2,70	1,54	42,96	0,279
25-50	2,73	1,56	42,85	0,275
50-75	2,80	1,50	46,42	0,309
75-100	2,78	1,45	47,84	0,312
100-125	2,75	1,28	53,45	0,415
125-150	2,53	1,46	42,29	0,289
0-150	2,71	1,45	46,49	0,320
Район Джебела				
0-5	2,73	1,64	39,92	0,243
5-25	2,71	1,58	41,69	0,273
25-50	2,58	1,56	39,67	0,254
50-75	2,68	1,63	39,40	0,242
75-100	2,61	1,61	39,01	0,250
100-125	2,78	1,59	43,01	0,270
125-150	2,78	1,56	43,88	0,282
0-150	2,70	1,58	41,48	0,262
Район Барсакельмес (тор Келкор)				
3-25	2,49	1,44	42,16	0,293
25-50	2,45	1,40	42,45	0,306
50-100	2,40	1,48	38,33	0,259
100-150	2,41	1,53	36,51	0,261
Среднебарханные пески				
3-25	2,30	1,44	37,39	0,260
25-50	2,30	1,44	37,39	0,260
50-100	2,30	1,44	37,39	0,290
100-150	2,30	1,41	37,39	0,260
Крупнобарханные пески				
3-25	2,30	1,44	37,39	0,260
25-50	2,30	1,44	37,39	0,260
50-100	2,30	1,44	37,39	0,260
100-150	2,30	1,44	37,39	0,260
Золотые пески Юго-Западного Турменияна, район Камышлыджа				
	2,65	1,39	47,54	0,350

которых состоит данный материал. Например, глина, содержащая монтмориллонит, обладает расширяющейся кристаллической структурой в процессе поглощения воды. Вторичная пористая структура возникает благодаря зазорам между контактирующими частицами. В [68] рассмотрен механизм формирования первичных и вторичных структур природных минеральных сорбентов.

Формирование первичной структуры природных минеральных сорбентов протекает по строгим законам кристаллохимии. Возникновение вторичной структуры обуславливается кристаллохимическими особенностями и формой кристаллов глинистых минералов, из которых состоят природные глинистые материалы (сорбенты), силами взаимодействий между элементами вторичных структур (кристоструктуры, частицы, агрегаты), силой тяжести, действием воды, обменных ионов, низко- и высокомолекулярных электролитов. Влияние каждого из этих факторов на процесс формирования вторичных структур различно.

Первичная пористая структура песка определяется особенностями кристаллических структур минералов, из которых состоят вещества в поверхностном слое песка. Исходя из того, что составляющие поверхностный слой вещества практически не набухают в воде, можно пренебречь величиной первичной пористости песка.

Вторичная пористость — пространство между контактирующими частицами, которое сильно зависит от характера сложения и размера песчаных зерен; значение суммарного объема пор в песке, заполненных воздухом, будем называть пористостью песка, хотя эта величина в случае почвы называется порозностью [22]. Для ее определения необходимо знать величину объемного веса, под которым подразумевается отношение веса песка в известном объеме к весу воды в том же объеме и удельного веса, называемого отношением веса твердой фазы в определенном объеме к весу воды в том же объеме (при температуре 4°). На основании экспериментальных данных удельного (σ^* /см³) и объемного (σ^* /см³) веса песка рассчитывают значения пористости (n) по

$$n = \frac{\alpha - \sigma}{\alpha} 100\% \text{ и величину суммарного объема пор } (V_v) \text{ по}$$

$$V_v = \frac{1}{\sigma} - \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\gamma}. \text{ Значение удельного веса для боль-}$$

(Продолж. табл. 14)

1	2	3	4	5
Речной песок (р. Москва) [21]	2,66	1,72	35,33	0,206
Золотой песок (Западный Казахстан) [21]	2,61	1,71	36,50	0,215
Морской песок Черного моря [21] (Азовское море) [21]	2,78	—	—	—
Крупнозернистый золотой песок из Репека 1—0,5 мм [29]	2,65	1,75	33,98	0,194
Среднезернистый 0,5—0,25 мм [29]	2,65	1,74	34,33	0,197
Мелкозернистый 0,25—0,1 мм [29]	2,65	1,68	36,60	0,218
Тонкозернистый 0,1—0,05 мм [29]	2,65	1,60	39,62	0,248

пшества песков, близких к мономинеральным, равно 2,60 [69]. Удельный вес песков, в которых содержатся водорастворимые соли или органические вещества, значительно колеблется [21] (табл. 14).

Объемный вес песка зависит от минералогического состава, природы присутствующих в песке веществ, формы и характера сложения зерен песка и т.д. Объемный вес песка (см. табл. 14) всегда меньше удельного, так как объемный вес в противоположность удельному учитывает находящийся в пробе воздух.

Величина суммарного объема пор колеблется в пределах 0,194—0,350 см³/г. Другими словами, пространство (объем) одного грамма песка, заполненного воздухом, меняется от 0,19 до 0,35 см³.

Величина этого объема (табл. 14) колеблется от 50 до 75% в зависимости от генезиса, вида песка, его минералогического состава, вида присутствующих в нем веществ и т.д. П. М. Фадеев [21] проанализировал влияние некоторых факторов на пористость песка. Отметим основные из них.

Размеры зерна. Зависимость пористости песков от размера частиц достаточно хорошо выявлена в работах многих авторов [70—73] (табл. 15).

Пористость кварца и ортоклаза увеличивается с уменьшением диаметра частиц в рыхлом и уплотненном состояниях, а пористость слюды, наоборот, уменьшается, что связано с пластинчатым ее строением.

Следует отметить, что закономерность в изменении пористости у естественных песков поддерживается лишь

у песков более или менее однородных. В песках неоднородных эта закономерность часто нарушается: пористость значительно уменьшается, когда мелкие частицы, располагаясь в промежутках между крупными, уменьшают объем свободного пространства.

Таблица 15

Зависимость пористости песков (%) от их состояния и размера песчаных частиц

Диаметр фракции, мм	Кварц		Ортоклаз		Слюда (мусковит)	
	Состояние					
	рых- лое	уплот- ненное	рых- лое	уплот- ненное	рых- лое	уплот- ненное
2—1,0	47,63	37,90	47,5	43,46	87,0	80,46
1—0,5	47,10	40,61	51,98	47,88	85,18	75,29
0,5—0,25	46,98	41,69	54,76	49,18	83,71	72,16
0,25—0,10	52,47	44,82	58,46	51,62	82,74	66,30
0,10—0,06	54,60	45,31	61,22	52,72	82,98	68,98
0,06—0,01	55,69	45,68	62,53	—	—	65,33

Форма зерен. Форма песчаных зерен никогда не бывает идеально сферической и изменяется в широких пределах в зависимости от минералогического состава, характера и условий переноса, дальности и продолжительности переноса и других факторов. Поэтому в естественных песках неправильность формы зерен вызывает при прочих равных условиях значительные колебания пористости. В уплотненном состоянии пористость песка независимо от размера зерен имеет примерно постоянную величину—34% [70].

Расположение зерен. Величина пористости песка также во многом зависит от расположения зерен. Так, пористость рыхлого песка 47,64%, уплотненного—25,95% [21]. В лабораторных условиях любое расположение песчаных зерен окажется уплотненным, следовательно и величина пористости соответствует его уплотненному состоянию. Чем сильнее уплотнен песок, тем меньше его пористость (табл. 16) [21].

Уменьшение пористости песков при уплотнении под действием давления происходит за счет перераспределения и более тесного расположения песчаных зерен. На

Таблица 16

Величина пористости песка в зависимости от его уплотнения						
Размер зерен, мм	Начальная пористость, %	Пористость (%) при давлении, кг/см ²				
		51	103	154	205	256
0,500	41,1	39,2	38,9	38,4	37,9	36,1
0,208	50,8	44,4	42,8	41,4	40,0	38,9
0,175	48,1	44,9	44,3	43,4	42,9	42,5
0,147	48,1	44,8	44,2	43,3	43,1	43,0
0,104	51,5	48,0	46,5	45,8	45,4	44,6
0,088	52,1	47,1	45,9	45,6	45,2	44,5
0,074	54,8	48,2	47,3	47,0	46,0	45,9
						2,627
						2,689
						2,663
						2,667
						2,667
						2,607
						2,570

первоначальную пористость песков, отложенных в естественных условиях, влияют различные факторы: уплотнения в процессе отложения и под давлением вышележащих пород; продолжительность уплотнения; влажность песка, его генезис и последующие геологические процессы. Пористость заросших илаковой дерниной песков больше пористости оголенных, перевезаемых песков (см. табл. 14), что связано с присутствием в них агрегатов, образованных из более мелких частиц, склеенных органическими веществами растений и их отмерших остатков.

ГЛАВА II

ХИМИЧЕСКИЕ МЕЛИОРАНТЫ ПОДВИЖНЫХ ПЕСКОВ

Классификация химических мелиорантов

Химические мелиоранты — вещества, применяемые для закрепления подвижных песков. В настоящее время еще нет их единой классификации. В ее основу следует положить их происхождение, принадлежность к определенным классам соединений и др. Но действие мелиорантов зависит от химических свойств, строения молекул, молекулярного веса, вида и количества функциональных групп, их расположения в цепи макромолекул, степени ионизации функциональных групп, ассоциированности растворенных частиц в растворе, надмолекулярных структур и др.

Классификация по происхождению. Применяемые в настоящее время химические мелиоранты относятся к продуктам, являющимся отходами производства, хотя среди веществ, используемых в качестве мелиорантов, есть и продукты, выпускаемые промышленностью.

Классификация по типу соединений. Химические мелиоранты можно разделить на две большие категории — неорганические и органические вещества. Встречаются мелиоранты, относящиеся к неорганическим и органическим веществам. Например, стабилизированные водорастворимыми полиэлектролитами суспензии глины.

Классификация по агрегатному состоянию. Мелиоранты бывают жидкими и твердыми, но есть и материалы, находящиеся в полутвердом состоянии. Например, битумы, степень размягчения которых зависит от температуры окружающей среды. Суспензии глины, обработанные полиэлектролитами, которые относят к классу высокодисперсных систем.

Классификация по растворимости. По этому признаку их можно разделить на несколько групп.

Химические мелиоранты, растворимые в воде. Их водные растворы в зависимости от содержания растворенного вещества приобретают свойства истинных или коллоидных растворов. Например, растворы полиэлектролитов, которые при низкой концентрации являются истинными растворами, а при высоких — коллоидными. Эти растворы термодинамически устойчивы и обладают способностью не расслаиваться не только за период их использования, но и за более длительный срок.

Химические мелиоранты, совершенно нерастворимые в воде, их смеси с водой термодинамически неустойчивы.

Препараты, обладающие способностью растворяться в воде неполностью. Смеси таких веществ с водой при надлежащей степени дисперсности и обработке их добавками могут быть устойчивыми, нерасслаивающимися.

Вещества, растворимые в целочных растворах (углещелочные реагенты).

Мелиоранты, растворимые в органических жидкостях (битум, нефть).

Классификация по величине молекулярной массы. Химические мелиоранты сильно отличаются по молекулярной массе. Следует классифициро-

вать их как вещества с низким (например, соли) или высоким (полиэлектролиты) молекулярным весом. Есть препараты, занимающие промежуточное положение между низкомолекулярными веществами и полимерами. По существующей классификации в полимерной химии [74], их можно было бы назвать олигомерами, или плейномерами. Но такая классификация неприемлема из-за того, что не для всех препаратов, применяемых в качестве закрепителей песка, могут быть определены их молекулярные массы.

Классификация по химическому составу и строению молекул. По этим признакам мелиоранты можно разделить на низкомолекулярные неорганические соединения (соли); высокомолекулярные неорганические соединения (глины); высокомолекулярные органические соединения с цепеобразной формой макромолекулы (полиэлектролиты, эфиры целлюлозы и т. д.); высокомолекулярные органические соединения с глобулярной формой макромолекул (вещества на основе лигносульфонатов и др.).

Классификация по типу связи между частицами твердой фазы. Связи между песчаными частицами зависят от химической природы мелиоранта и могут быть подразделены на следующие типы.

Жесткий тип связи, когда песчаные частицы лишены возможности взаимного перемещения. Под воздействием внешней нагрузки такой тип связи нарушается и не восстанавливается после снятия внешней нагрузки (фиксация песка цементом, жидким стеклом, а также обжиг и спекание песка) или восстанавливается, но частично, при определенных благоприятных условиях (фиксация песка водными растворами полиакриламида или структурообразователя К-4, К-6 и др.).

Пластичный тип связи, когда песчаные частицы имеют возможность перемещаться без нарушения связей и легко восстанавливают нарушенные связи, если имеется возможность контакта разъединенных мест (мелиорация песка смесями сырой нефти с нефтепродуктами, сландевой смолой и другими минеральными маслами).

Эластичный тип связи, когда песчаные частицы имеют ограниченную возможность перемещения. Такой тип связи под воздействием внешней нагрузки (в пределах

упругой деформации материала мелиорантов) обычно не нарушается, а все покрытие деформируется и частично принимает первоначальную форму после снятия внешней нагрузки (мелиорация песка латексом) [67].

Классификация по типу образовавшейся структуры на поверхности песка. В дисперсиях песка с применением химических мелиорантов возникают кристаллизационная (при использовании вяжущих материалов), коагуляционная (глинистые суспензии без и с применением полимеров), переходящая в конденсационную (при подсушивании, улопнении), конденсационная или конденсационно-кристаллизационная (битумы в зависимости от температуры) структуры. Эта классификация мало применяется из-за трудности определения вида образовавшейся в процессе мелиорации подвижных песков структуры.

Классификация по происхождению является, по-видимому, более эффективной. Каждый препарат определяется значением своей молекулярной массы, растворимостью в каком-либо растворителе, агрегатным состоянием и т. д. По происхождению химические мелиоранты по аналогии классификации, принятой для волокнистых материалов, могут быть разделены на природные, искусственные и синтетические [75].

Природные химические мелиоранты — это такие материалы, которые без каких-либо серьезных химических воздействий на них обладают способностью закреплять подвижные пески (например, нефтяные смолы). Если природные материалы сами не обладают способностью связывать частицы свободнодисперсных систем песка (например, целлюлоза, уголь), а продукты их химической обработки являются прекрасными закрепителями (например, карбоксиметилцеллюлоза, жидкое стекло и др.), то их следует называть искусственными. Химические мелиоранты, приготовленные путем синтеза из мономеров, или полученные на основе синтетических полимеров, являются синтетическими. К ним относятся водорастворимые полимеры, поверхностно-активные вещества и др.

Предложенные варианты классификации мелиорантов не являются окончательными. Дальнейшие исследования в этом направлении помогут выбрать тот вариант классификации, который наилучшим образом отсчитывает поставленным задачам.

Природные мелиоранты песков

Природные мелиоранты — это такие природные химические соединения, которые в естественном виде обладают способностью переводить свобододисперсную систему песка в связанодисперсную, после чего песок теряет свойственную ему флюидизацию.

Вода

Мелиорация подвижных песков водой — это смачивание поверхности зерен песка. При слипании таких частиц они взаимодерживаются капиллярными силами, возникающими между контактирующими песчинками (капиллярная теория структурообразования в почвах) [22, 76]. При заполнении пор водой в местах соприкосновения — «контактах» частиц — возникают мениски, имеющие вогнутую форму. Под вогнутой поверхностью давление жидкости понижается [77], и частицы песка могут в определенных условиях испытывать избыток внешнего давления, которое сжимает и удерживает их.

Вода является уникальным растворителем. Многие методы закрепления песков, связанные с использованием химических мелиорантов, за исключением закрепителей из нефти, основываются на использовании воды в значительном количестве в качестве растворителя или в качестве дисперсионной среды. Рассмотрим более подробно вопросы структуры воды, строения, а также свойства, с которыми связана ее растворяющая способность и предопределяющие в конечном итоге свойства водных дисперсий химических мелиорантов.

Атом кислорода, находящийся в вершине угла пенинейной молекулы $H-O-H$ и определяющий ее геометрию, кроме $2S$ -электронов, не способных к образованию связи, имеет еще три $2P$ -орбиты, из которых одна — P_{σ_x} — уже занята парой электронов с противоположными спинами, в то время как P_{σ_x} и P_{σ_y} — орбиты, составляющие друг с другом прямые углы, которые могут принимать участие в образовании σ -связей [78]. Таким образом, атом кислорода в молекуле воды, имея на внешних $2S$, $2P_x$, $2P_y$ и $2P_z$ орбитах 6 электронов, обладает двумя орбитами, занятыми спаренными электронами и двумя связующими орбитами. В зависимости от степени гибридизации этих орбит взаимное расположение связываю-

щих орбиталей может меняться, образуя углы $90-180^\circ$ [79]. Уже первые рентгеноструктурные исследования [80] показали, что в жидкой и кристаллической фазах молекулам воды свойственна приблизительно тетраэдрическая координация [81], сохраняющаяся при высоких температурах (например, при $473K$) [82, 83], и дополнительно подтвержденная расчетами молекулярных орбит [84].

Два ядра водорода и одно ядро кислорода, из которых состоит молекула воды, окружены десятью электронами. Два электрона движутся вблизи атома кислорода, а остальные восемь — по четырем вытянутым орбиталам. Оси двух из этих орбиталей направлены вдоль связей $O-H$, а двух других, электроны которых не участвуют в образовании химических связей, лежат приблизительно в плоскости, идущей через ядро кислорода и перпендикулярной плоскости HOH . Электроны движутся в пределах орбиталей попарно. С протонами H^+ , находящимися внутри двух орбиталей, связаны два полюса положительных электрических зарядов молекулы воды. Электроны, расположенные в двух других орбиталях, образуют так называемые неподеленные пары. Они определяют сравнительно большую величину электронной плотности в периферической части молекулы, противоположной той ее части, в которой расположены протоны. К этим электронам приурочиваются два полюса отрицательных зарядов молекулы воды [85].

Помещение зарядов, равных сумме зарядов электронов, находящихся на каждой орбите, в центре тяжести этих орбит, привело к появлению точечной модели молекулы воды, хорошо описывающей геометрию и дипольный момент в носящей название точечной модели Денкена-Попля [84]. По этой модели угол между орбиталями спаренных электронов равен $120,2^\circ$, угол между связывающими орбиталями — $104,5^\circ$, а угол между связывающей орбитой и орбитой неподеленной пары электронов — $107,8^\circ$. Расстояние от ядра атома кислорода до центров спаренных и связывающих орбиталей и до протонов соответственно равны $0,0367$, $0,0583$ и $0,0963$ нм.

В газообразном состоянии молекулы воды представляют собой диполи ($\mu=1,78$ Д), в которых протоны находятся на расстоянии $0,0958$ нм от ядра атома кислорода, а угол между направлениями связей кислород-водород составляет $104^\circ 22'$. Жидкая вода обладает высо-

кой теплоемкостью, температурами затвердения и испарения, критической температурой, диэлектрической постоянной и характеризуется многочисленными аномальными свойствами [86, 87].

Вода относится к числу соединений, наиболее подходящих для образования водородной связи между ее молекулами [88]. Наличие в молекулах воды неподеленных электронных пар играет важную роль в образовании водородных связей; за счет этих пар в каждой молекуле воды могут возникнуть два центра для образования межмолекулярных водородных связей. Считается установленной донорная способность OH-групп молекул воды. В этом случае OH-группа с неподеленной парой электронов молекулы воды служит акцептором протонов [89]. Еще две связи обеспечивают два водородных атома. Таким образом, одна молекула воды в состоянии образовать четыре водородные связи и тем самым является основой для тетраэдрического каркаса молекул. Водородные мостики при этом отступают от линейных на $0-7^\circ$, а энергия водородной связи в димере молекул воды составляет 19,75—29,25 кДж/моль. Равновесное расстояние между атомами кислорода двух молекул воды димера равно 0,273—0,300 нм. По мере увеличения числа молекул, входящих в комплексы, расстояние между молекулами сокращается на 0,01—0,04 нм, а длина H-связей увеличивается до 0,090 нм. Угол между OH-связями уменьшается до 100° , а между неподеленными парами—до 116° . Дипольный момент воды при этом остается практически постоянным—1,82—2,19 Д [90, 91].

Водородные связи в воде неаддитивны. Возникновение на атомах кислорода (при образовании подобных связей) протондонорных и протонакцепторных молекул соответственно отрицательных и положительных зарядов приводит к тому, что тримеры более устойчивы, чем димеры, а циклические комплексы (кроме димеров) устойчивее непечечных. При ассоциации трех молекул и более проявляется тенденция к тетраэдрической координации [92].

Изучая молекулярные пучки водных димеров методом электрической резонансной спектроскопии установили, что димерный агрегат является «транс-линейным» комплексом, в котором имеются линейная и тетраэдрически ориентированная водородные связи [91].

Исследованиями межмолекулярного взаимодействия

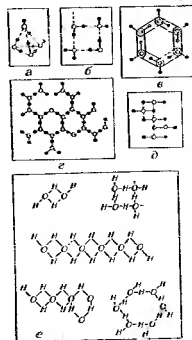


Рис. 3. Предполагаемые типы структур воды: а — тетраэдрическая, $n=4$; $\mu=72$ (Боландер Р. В., Касснер Дж. А., Цупе Дж. Г.); б — кольцевая тетрамеры, $n=4$, $\mu=72$ (Беллави Л. Дж., Осборн А. К., Линнхарт Е. Р., Бэди А. Р.); в — гексагональная, $n=6$, $\mu=108$ (Линнхарт Е. Р., Штримберг Р. Р., Грант В. Т., Коссов Т. А.); г — разветвленная полимерная цепь (те же, что и в в); д — ассоциация возбужденных молекул H_2O (Гуритов Ю. В.); е — молекулярные агрегаты в жидкой воде (Аджан М.).

(методом ЯМР) молекулярного рассеяния света установлено, что в жидкой воде очень сильны близкостоящие и дальнедействующие силы взаимодействия [93, 94]. Процесс сильного межмолекулярного взаимодействия в воде достигает 500 К, а дальнее действие межмолекулярного взаимодействия определяется большой анизотропией поляризуемостью молекул H_2O в жидкой воде [94].

Итак, межмолекулярные взаимодействия в воде определяются водородными связями, что приводит к возникновению различных структур воды (под структурой понимается близкая упорядоченность ее молекул, [88, 95—98] (рис. 3).

Первые представления о структуре воды, основанные на количественной интерпретации рентгенографических исследований, сформулированы Д. Ж. Берналом и Р. Фаулером [80]. По их представлениям, в воде могут осуществляться три основных способа взаимного расположения молекул. При низких температурах преоблада-

ет наиболее ажурная структура типа лед-тридимит (вода I). Основным является тетраэдрическая типа кварца (вода II), переходящая при температурах, близких к критической, к простой симметрической упаковке (вода III). В обычных условиях наблюдается равновесие всех трех структур. С ростом температуры равновесие смещается вправо, в сторону увеличения воды III.

Присутствие в воде ажурных структур с большим числом пустот объясняется взаимодействием ее молекул вследствие направленных водородных связей. Эластичность водородных связей реализует разнообразные структуры, примером которых могут служить различные модификации кристаллического льда (тридимитная, кварцевая и плотно упакованная структуры).

Иногда молекулы воды располагаются в пространстве таким образом, что образуется наибольшее количество водородных связей [79, 99—103]. Наибольшее число Н-связей между молекулами воды наблюдается у льда. При плавлении его часть водородных связей разрывается и некоторые из молекул попадают в октаэдрические пустоты, в результате чего упаковка молекул становится более плотной и удельный объем уменьшается. Повышение температуры сопровождается увеличением количества разорванных водородных связей и заполненных пустот, уменьшением степени агрегации и размеров областей, в которых сохраняется ближний порядок.

Другую модель воды предложил Л. Полинг [104], считавший кварцевоподобную структуру менее стабильной из-за сильного изгиба водородных связей. Он предположил, что вода имеет клатратную структуру типа газовых гидратов, в которых центральная молекула окружена каркасом из молекул воды, образующих пятиугольные додекаэдр. Такая система обладает наименьшим процентом неразорванных связей и, следовательно, более устойчива.

Структуры типа льдоподобного и клатратного каркасов энергетически близки, однако предпочтителен первый тип [79, 105]. Не исключена возможность перехода льдоподобного каркаса (в интервале температур воды 30—60°) в додекаэдрические структуры клатратного типа. Модели О. Я. Самойлова и Л. Полинга представляют «чистые» структуры: молекулы укладываются в единый каркас с частично заполненными пустотами. При надлежащем подборе параметров эти модели позволяют получить хорошее согласие с наблюдаемыми свойствами воды [86].

Двухструктурные модели основаны на гипотезе о существовании в жидкой воде по крайней мере двух структур ближайшего окружения, отличающихся типами упаковок, приписываемых каждой из этих сосуществующих структур, природой теплового движения и взаимодействием молекул в них, например, модель Бернала и Фаулера. Впервые двухструктурная модель использована В. Рентгеном [106] для объяснения аномалии плотности воды.

Образование надмолекулярных структур в жидкой воде объясняется как результат кооперативных эффектов, вызывающих одновременное усиление или ослабление Н-связей для соседствующих групп молекул воды [107]. Следовательно, в воде имеются микроучастки, различающиеся между собой энергией связи молекул, и способные к периодическим (за 10^{-10} — 10^{-11} с) структурным перестройкам. Двухструктурная модель, введенная Н. С. Франком, позволяет рассматривать воду как идеальную смесь микроучастков с различной надмолекулярной структурой. Во многих работах [80, 83, 99, 107—109] применена двухструктурная модель в описании термодинамических свойств воды. В частности некоторые авторы [83] считают, что вода является смесью двух находящихся в равновесии структур: рыхлой, типа льда (плотность $\rho_1 = 0,87$ г/см³), и более компактной ($\rho_2 = 1,32$ г/см³), с частично разорванными водородными связями. В. М. Вдовенко и др. [110] в своих исследованиях использовали двухструктурную модель воды при описании термодинамики этой модели. По их мнению, структура воды состоит из льдоподобного каркаса, в который вкраплены участки с разупорядоченной структурой, где большая часть водородных связей порвана и координационное число увеличено. Такие участки возникают вследствие кооперативных эффектов [107, 111]. Степень разрушения участков льдоподобной структуры снижается при повышении температуры.

До последнего времени не существовало прямых экспериментальных данных, допускавших возможность однозначной интерпретации выбора модели, наиболее приближающейся к действительности. Однако отдельные авторы [108, 112] показали, что диэлектрическая релаксация жидкой воды на высоких частотах дает представление о существовании в жидкой воде двух времен релаксации, отличающихся друг от друга примерно в 2 ра-

ва. Они считают, что эти результаты являются прямым экспериментальным подтверждением двухструктурной модели, приписывая два времени релаксации процессам переориентации молекул воды, по-разному связанных в каждой из существующих структур. В некоторых случаях [113] при объяснении аномального поведения воды допускалось наличие в ней ассоциатов в виде димеров, тримеров, но никаких предположений о существовании упорядоченных надмолекулярных структур высказано не было. Позднее гипотезу развил А. Эйкен [114], который считал возможным присутствие в воде льдоподобных блоков, состоящих из восьми молекул H_2O . Распадом этих блоков и их сосуществованием с ассоциатами меньших размеров (H_2O)₄ и (H_2O)₂, а также с мономерными молекулами он объяснил аномалию теплового расширения воды.

Г. Неметн и Х. Шерага [109, 115] предположили, что вода состоит из еще более крупных ассоциатов «полимеризованной» воды, плавающих среди несвязанных водородными мостиками (но взаимодействующих за счет электростатических и ван-дер-ваальсовых сил) молекул. Ассоциатам приписывали льдоподобную структуру ($\rho_1 = 0,92 \text{ г/см}^3$) и время жизни порядка $10^{-10} - 10^{-12} \text{ с}$. Плотность разупорядоченной структуры (ρ_2) воды принималась $1,12 \text{ г/см}^3$, что соответствует упаковке с координационным числом 8. Отличительной чертой модели является различие энергии связи молекул в центре и на поверхности ассоциатов.

В последнее время развитие представлений о двухструктурной модели жидкой воды идет по пути дальнейшей детализации энергетического состояния ее молекул. Так, Ю. П. Сырников [116] сделал расчеты для модели, учитывающей три возможных энергетических состояния молекул, что позволило объяснить аномалию теплоемкости воды. Расчеты сжимаемости воды привели В. Ю. Гурькова [102] к новой флуктуационной модели с пространственным разделением участков каркаса, занятых гидрофобными и гидрофильными (смещенными) полостными молекулами. Доля гидрофобных молекул (слабо связанных водородной связью с каркасом) по расчетам невелика, в то время как смещенными молекулами (прочно связанными с молекулами каркаса) заполнено более половины пустот, что позволяет отождествить та-

кую структуру с плотноупакованной, разупорядоченной.

На основе двухструктурной модели можно объяснить аномалию вязкости и диэлектрической релаксации, температурные зависимости теплопроводности, теплоемкости и поверхностного натяжения воды, получить правильную оценку энергии активации самодиффузии. Особая роль отводится расположенным в пустотах каркаса слабосвязанным молекулам воды, ответственным за ее аномальное поведение [86, 93, 111, 117].

Квантохимические представления о природе водородной связи привели к качественно новой модели структуры воды [118]. Автор с принципиально новых позиций рассматривает природу межмолекулярных связей в жидкостях вообще и в воде в частности. Основываясь на квантохимических представлениях, он приходит к выводу о существенно ином механизме водородных связей, чем это предполагается всеми существующими теориями, и, соответственно, об ином характере ассоциаций молекул воды.

По мнению М. Аджего, вода представляет не что иное, как смесь различных типов кольцевых агрегатов, образованных несколькими устойчивыми молекулами с помощью водородных мостиков. На каждый протон водородного мостика равнозначно воздействуют соединяемые им молекулы. В кольце водородных мостиков нельзя разорвать даже один из них, не затрагивая состояния других, то есть состояние каждого мостика зависит от смещения электрических зарядов в соседних молекулах, которое происходит одновременно вдоль кольца. Такое положение названо «коллективной связью», подразумевающей, что все водородные мостики кольцевых агрегатов скоррелированы друг с другом. Коллективной связью можно объединить любое число молекул — от 2 до бесконечности. Кольцо замыкается чередующимися одионарными и двойными связями, которые в состоянии обмениваться положениями.

Рассмотрев с этих позиций структуру воды, М. Аджего пришел к выводу, что каждая молекула воды, обладая четырьмя тетраэдрическими электронными орбиталями (двумя валентными и двумя неподеленными), может участвовать не более чем в 2 коллективных связях. Поэтому в структуре воды должны возникать не сложные трехмерные каркасы, а линейные цепи, состоящие

из любого количества молекул воды, которые образуют серию независимых колец. Для воды он рассматривает 5 возможных конфигураций таких кольцевых структур. Простейшим является димер со структурой, подобной структуре диборана (B_2H_6). Можно получить кольцо из 3—6 молекул, причем 6-членное кольцо рассматривается как наиболее близкое к структуре льда.

В воде в один и тот же момент присутствуют все возможные типы агрегатов молекул, причем равновесие между ними будет зависеть от термодинамического состояния системы. При тепловых движениях агрегаты, сталкиваясь между собой, теряют часть своих молекул и преобразуются в другие типы. Однако общее число водородных мостиков при неизменных величинах температуры и давления остается постоянным.

Правильность выдвигаемых М. Аджено концепций нуждается в экспериментальном подтверждении, но предлагаемый автором новый тип коллективной связи из колец коррелированных водородных мостиков позволяет в первом приближении качественно оценить целый ряд явлений, связанных со специфическими свойствами воды.

Как указывает М. А. Блох [119], одним из главных выводов при рассмотрении модели М. Аджено является вывод об анизотропии структуры жидкой воды. Однако ни одна из имеющихся моделей жидкой воды не дает строго научного объяснения ее анизотропии, поскольку все они исходят из трехмерности льдоподобных каркасов жидкой воды. Лишь модель М. Аджено, предлагающая двухмерный характер молекулярных агрегатов, в состоянии теоретически обосновать существование такой анизотропии [120]. Поскольку могут существовать линейные цепи молекулярных колец, становится очевидной возможность их ориентированного расположения под влиянием того или иного внешнего поля, например, слабые магнитные поля воздействуют на воду в том же направлении, что и понижение температуры [121]. Под влиянием названных факторов усиливается степень ориентированности молекул воды и пропорционально этому повышается взаимодействие между ними [122].

В работах [97, 123] сделана попытка классифицировать структурные модели воды. Так, в [123] выделены структурно-однородная модель Попла с тетраэдрически связанными молекулами воды; двухструктурные модели с тетраэдрически связанными и мономерными

молекулами воды; двухструктурные модели с тетраэдрически и нететраэдрически связанными молекулами воды; модели смесей с мелкими ассоциатами нететраэдрически связанных молекул воды; структурно-однородная модель М. Аджено с нететраэдрически связанными молекулами воды. Наиболее вероятной моделью, позволяющей объяснить аномальные свойства воды, по-видимому, является модель О. Я. Самойлова [79], представляющая структуру льда, размытую и искаженную тепловым движением ($S^{\text{мин}}$ -структура [101]), полости которой частично заполнены молекулами воды ($H^{\text{мин}}$ -структура [101]), обладающими трансляционным движением.

Итак, в воде имеются различающиеся по составу и строению ассоциаты, степень упорядоченности которых является функцией температуры: при постоянной температуре они в динамическом равновесии между собой и с молекулами воды. С повышением температуры водородные связи в структурной воде разрываются с увеличением относительной доли H -структуры в результате частичного разрушения льдоподобного каркаса (в S -структуре должна разрушаться часть H -связей). Это положение согласуется с тем, что с температурой либрационные колебания воды (v_L) практически постоянны, а трансляционные колебания воды (v_T) убывают, при температуре 323 К и выше практически исчезают [124]. Изменение относительного количества водородных связей воды с температурой, составленной на основании данных [115], приведено на рис. 4. Значения температуры, при которых имеются изломы, совпадают с величиной температуры при изломах графической зависимости логарифма свойства воды от обратной величины температуры. Экстремумы, перегибы и резкие изломы замечены в плотности, теплоемкости, диэлектрической постоянной, вязкости, самодиффузии, протонной магнитной релаксации, теплопроводности, магнитной восприимчивости, поверхностном натяжении (обзор в [125]).

Установлено, что поляризуемость молекул воды испытывает резкие изменения при 309 и 333 К. У. Дрост Хансен [125] выделил [126] четыре характерные температуры — 288, 303, 318, и 333 К, при которых происходит резкие изменения свойства воды, получившие название «структурные температуры воды». Они обус-

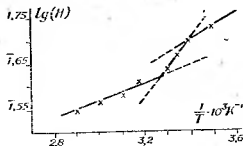


Рис. 4. Зависимость логарифма интенсивности водородных связей $\lg(I)$ в воде от величины обратной абсолютной температуры $10^3/T$

довлени коллективным переходом одной структурной модели в другую, менее упорядоченную, в результате чего увеличивается, как уже отмечалось, доля n -структуры воды.

Равновесие между различными структурами воды нарушается и при введении в воду чужих молекул. Нарушение синхронизации взаимодействия одинаковых молекул происходит при существенно меньших значениях концентрации растворенного вещества. В воде область концентрации установления контакта растворенная молекула — растворенная молекула и область концентрации, определяющих нарушение синхронизации молекулярных колебаний H_2O , не совпадают друг с другом, в то время как в неполярных растворителях, в которые введены неполярные молекулы, нарушение дисперсионного взаимодействия растворителя растворенными молекулами и установление дисперсионного взаимодействия растворенных молекул между собой через растворитель осуществляется приблизительно при одних и тех же концентрациях растворенных молекул. Поэтому в водных растворах неэлектролитов имется область концентраций растворенного вещества, в которой велики флуктуации плотности и сжимаемости растворителя — воды. В [93] отмечается, что нарушение самосогласованной структуры однородной жидкой воды введением чужих молекул уже при очень малых концентрациях ($\sim 10^{-5}$) приводит к изменению характера межмолекулярного взаимодействия в воде. Последнее обстоятельство лежит

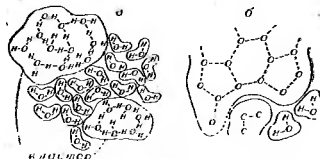


Рис. 5. Схематическое изображение Немеги и Шерага модели чистой (а) и содержащей углеводород (б) воды.

в основе теории гидрофобного взаимодействия, сущность которого заключается во взаимодействии частиц растворенных веществ между собой даже при очень низких концентрациях, когда вероятность столкновения их в водной среде доведена до минимума. Направляющей силой этого процесса является «стремление» воды избавиться от инородных тел [109, 115, 127], то есть увеличение энтропии воды в результате перестройки надмолекулярных структур воды с образованием более рыхлой упаковки (плотность растворителя снижается) (рис. 5). Теория гидрофобных взаимодействий и возможность их регулирования подробно освещены в работах [127—130].

Несколько забегая вперед укажем, что регулирование гидрофобного взаимодействия в водных растворах химических мелиорантов очень важно для снижения расхода мелиоранта, не снижая при этом его эффективность.

Итак, вода — продукт соединения водорода и кислорода; такая вода (назовем ее идеально чистой) представляет бесцветную (в тонком слое) или голубовато-зеленую (в толстом слое) прозрачную жидкость, не имеющую ни запаха, ни вкуса. Поскольку и кислород, и водород имеют по несколько изотопов, то природная вода является смесью различных видов молекул состава: $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, $H^{16}DO$, $H^{18}DO$, $D_2^{16}O$, $D_2^{17}O$, $D_2^{18}O$. Вода, отвечающая формулам $D_2^{16}O$, $D_2^{17}O$, $D_2^{18}O$, называется тяжелой, а вода, в состав которой входит три-

тий, называется сверхтяжелой — Т_жО. Таким образом, вода — это смесь девяти различных видов молекул, в зависимости от количественного соотношения которых все свойства ее, особенно плотность, не являются строго постоянными. Ниже в качестве примера приведены значения плотности воды [131], взятые из различных источников.

Вода	Плотность при 4°
снеговая	0,9999977
дождевая	0,9999990
речная	1,0
океанская	1,0000015
извлеченная из животного орга-	1,0000012
низма	
извлеченная из растительного	1,0000017
организма	
кристаллизационная вода мч-	1,0000024
керолоп	

Вода — реакционно-способное вещество. Она взаимодействует почти со всеми имеющимися в природе и созданными человеком веществами. Этим и обусловлено, что вода является уникальным растворителем. В ней растворяются и газы, и соли, и окислы, и белки, и т. п. Общеизвестно, что в природе идеально чистая вода не встречается. Даже атмосферные осадки содержат, как отмечено в [132], до 100 мг/л примесей.

Вода в природе в той или иной степени минерализована. Первостепенным солей в природных водах являются вещества, образующиеся при химическом выветривании изверженных пород, и вещества, выделяющиеся на протяжении всей истории земли из ее недр [133]. От разнообразия состава этих веществ и условий, в которых происходило их взаимодействие, зависит степень минерализации воды.

По степени минерализации и с учетом классификации [132] вода делится на маломинерализованную (до 200 мг/л солей), среднеминерализованную (200—500 мг/л), повышенной минерализации (500—1000 мг/л) и воду высокой минерализации (свыше 1000 мг/л). Содержание солей в морской воде — в среднем 35 г/л. Содержание солей в речной воде изменяется в течение года. Природные воды содержат коллоидные, мелкодисперсные и грубодисперсные примеси. Имеются гумусовые

вещества (до 150 мг/л), микроорганизмы, простейшие организмы, водоросли, растворенные газы — кислород, двуокись углерода и т. д. Все это указывает на то, что при использовании природных, в частности морских [134] вод в качестве растворителя при приготовлении водных дисперсий химических закрепителей, необходимо учитывать возможное влияние солей и других присутствующих в ней веществ на свойства реагента, с помощью которого осуществляется химическая мелиорация подвижных песков.

Нефть

Нефть — горючее ископаемое, представляющее смесь углеводородов с сернистыми, азотистыми, кислородными, органическими и другими соединениями. Содержание углерода в нефтях колеблется в пределах 82—87%, водорода — 11—14%, серы — 0,1—5%. Содержание азота и кислорода у большинства нефтей, как правило, не превышает десятых долей процента [135, 136]. Наличие полярных молекул в нефти, по-видимому, способствует появлению и усилению адгезионных взаимодействий между нефтью и песком, а ее высокая вязкость, обусловленная сильными молекулярными взаимодействиями между составляющими веществами, благоприятствует заполнению пор песка и замедлению течения ее в толще песка. Все это говорит о том, что нефть можно использовать для закрепления подвижных песков. Следует отметить, что в СССР и за рубежом сырая нефть как готовый к употреблению природный продукт нашла широкое применение при закреплении песков. Для этой цели в основном используются высокосмолистые нефти. Так, в Ливии закрепление песков нефтью и нефтепродуктами осуществляется с 1961 г. Сначала производится посадка саженцев белой акации и эвкалипта, затем песчаная поверхность вокруг них обрабатывается нефтью с целью защиты саженцев от выдувания. Покрытие сохраняется, как минимум, в течение одного года. Оно не препятствует проникновению атмосферных осадков и задерживает испарение [137].

В Западной Сахаре песчаные дюны закрепляют сырой нефтью, расход которой составляет 2,5 т на 1 га. Испытания показали, что такое покрытие не разрушается силой ветра в 30 м/с [138].

В Западной Австралии прибрежные дюны также затрещиваются нефтью с одновременным посевом злаковых культур [139].

В 1971 г. в Астраханской области и Ставропольском крае были осуществлены мелиоративные работы на площади около 59 га с использованием арланской нефти и посадкой песоколюбивых культур. Нефть наносили на поверхность песка при температуре воздуха от +2 до +45°. На третий год после нанесения нефти почти вся поверхность участка была покрыта хорошо прижившимся кустарником, в результате чего движение песка было приостановлено [140]. В начале 60-х годов производственные организации нефтепромыслов Небит-Дага по рекомендации Института пустынь АН СССР произвели работы по закреплению подвижных песков с помощью нефти на линиях электропередачи и линиях связи. Закреплялись опоры высоковольтных линий Джейл—Котурдасе и Котурдасе—Барсакальмес. Радиус закрепленной площади вокруг опоры составлял 6—9 м [141], норма расхода нефти — 3 л/м², сроки сохранности покрытия — 10—15 лет.

Нефть Мангышлакская, тяжелая и высокосмолистая, использовалась для закрепления песков на 1,3 км трассы исптспровода Узсин—Гурьев. Перед нанесением нефти были посажены черенки различных кустарников.

Лучше всего прижились кандымы. Вся закрепленная песчаная поверхность покрылась дикорастущими травами (самосев) [142].

Битум

Битум как твердое или жидкое органическое вещество и продукт его переработки растворяется в органических растворителях — спирто-бензольной смеси, хлороформе, сероуглероде и др.

Состоит из углеводородов и их кислородных, азотистых и сернистых производных. Различают природные и искусственные битумы. Природные битумы — это составные части каустобиолитов (сланцевые, угольные, торфяные и нефтяные). Искусственные битумы получают в результате переработки нефти и каменного угля. Битумы состоят из масел, смол, асфальтенов, карбондов и карбенов. Искусственные битумы от природных отличаются большим содержанием масел и меньшим содержанием асфальтенов [143].

Нефтяная промышленность вырабатывает широкий ассортимент битумов. Сырьем этого служат нефтяные остатки, получаемые при перегонке смолистых нефтей, а также экстракты, получаемые в процессе очистки масел и содержащие большое количество смолистых веществ [144].

Для химической мелиорации подвижных песков представляют интерес жидкие битумы, применяемые в дорожном строительстве в холодном виде. Вследствие частичного испарения, окисления и адсорбции каменными материалами жидкие битумы увеличивают свою вязкость, что ведет к увеличению прочностных свойств дорожных покрытий [145]. Практика показывает, что при правильном подборе растворителя твердые битумы могут с успехом применяться для закрепления подвижных песков [28, 146]. Снижение расхода битума как связывающего агента песка в процессе образования связнодисперсной системы может быть достигнуто путем улучшения адгезионных взаимодействий между зернами песка и битумом. В связи с этим представляет интерес работа [147], в которой достигнуто значительное увеличение адгезии битума к поверхности кварцевых частиц песка путем добавления в битум незначительного количества катионных поверхностно-активных веществ (1-этилдимины, дитильтриамин).

Иногда для мелиорации подвижных песков битум применяется в виде водной эмульсии. При этом используется способность битума к самозмульгированию [148] с добавкой едкого натра и сульфит-бардианого концентрата — продукта бумажно-целлюлозной промышленности.

Закрепление песков (грунта) битумной эмульсией возможно горячим и холодным способами. Горячая битумная эмульсия применяется для водонепроницаемости трещиноватым породам, а холодная — для нагнетания в поры песка, в результате из свободнодисперсного состояния он переходит в связнодисперсное [21, 145, 146, 149—151].

Битумная эмульсия применялась для борьбы с эрозией почв в США, в штатах Огайо, Минчиган, Массачусетс, и для укрепления песчаного земляного полотна железных и автомобильных дорог, в ФРГ и ГДР — для закрепления песков, в Иране — вокруг различных объектов и т. д. [152, 153]. В 30-х годах сотрудники Приаральской опытной станции и Агрофизического научно-иссле-

довательского института (г. Ленинград) использовали битумную эмульсию как фиксатор в Юго-Восточных Каракумах на Репетекской песчано-пустынной станции [154, 155].

В результате последующих исследований (1951—1953 гг.) на каракумских (в районе ж.-д. станции Джебел, Репетек) и нижнеднепровских песках (Лешкинские пески) было выявлено, что битумизация возможна по всей поверхности песка, независимо от рельефа. Битумная корка не препятствует проникновению атмосферных осадков, выравнивает температурный режим песка под коркой, предотвращает процессы дефляции, уменьшает испарение влаги [155—159], повышает процент всхожести семян и улучшает приживаемость пустынных растений [157].

В 70-х годах в Ташкентском институте инженеров железнодорожного транспорта (ТашИИТ) сконструирован специальный полновозный поезд [160], на платформах которого смонтированы агрегаты, позволяющие готовить битумную эмульсию и распылять ее вдоль полотна железной дороги на расстояние до 75 м. Выносные шланги позволяли расширить обрабатываемую полосу в каждую сторону до 200 м. Состав эмульсии: битум марки БН-IV—50%, эмульгатор ОП-7—4,5, каустическая сода — 0,3, вода — 45,2%. Перед нанесением на песок эмульсия разбавлялась водой в соотношении 1:7.

Закрепление песков с помощью такого поезда проводилось по железной дороге Мака́т—Акта́у, где норма расхода битума составляла 100—150 г и воды — 2—3 л/м² [161]. При указанных дозах толщина корки достигала 30 мм и выдерживала нагрузку на продавливание 3—5 кг/см². В летнее время днем температура под коркой на глубине 8 см была на 8—12° ниже, чем на незакрепленном песке. В дальнейшем производственные опыты проводились по железнодорожным линиям Мака́т—Мангышла́к—Узе́н, Бейлау—Кунгра́д и Гу́рьев—Астраха́н [161—163], в которых использовалась битумная эмульсия 18—23%-ной концентрации с расходом 2—3 л/м². Такая доза приемлема при закреплении отдельных песков на расстоянии до 200 м от железнодорожного пути. При строительстве автомобильной дороги Алма-Ата — Копчай, Чарджоу—Мары и железной дороги в Гурьевской области для закрепления придорожных песков использована битумная эмульсия

по рецепту ТашИИТ и получены надежные результаты.

Анализ отечественных и зарубежных исследований по битумизации песчаных грунтов показал целесообразность применения битума в практике закрепления подвижных песков в сочетании с приемами фитомелiorации. Содержание парафиновых веществ в битумах должно быть минимальным, так как они затрудняют получение нерасплавающихся эмульсий. Содержание воды в битуме не допускается. Вода, применяемая для приготовления эмульсии, не должна содержать солей и щелочей.

Готовую битумную эмульсию разбавляют водой до нужной консистенции. Хорошо приготовленная эмульсия проникает в песок на глубину 5—7 мм. Расход битума составляет 1 т/га площади [159]. После испарения воды частицы битума скрепляют песчинки, образуя на поверхности песка твердую корку. Срок службы такой корки в полевых условиях — 2—3 года, достаточных для прорастания семян и укрепления корневой системы пустынных растений.

Мазут

Мазут — жидкий продукт, остаток после отгона из нефти топливных фракций (бензина, керосина, лигрои́на, дизельного топлива), сырье для производства масел, топочных мазутов и битума. Путем крекинга и коксования значительная часть мазута перерабатывается на легкие топлива и смазочные масла. Мазут применяется в качестве топлива для паровых котлов, промышленных печей различного назначения и газовых турбин [164].

Смесь мазута с нефтью рекомендована для закрепления подвижных песков [25, 165]. Для защиты Небитдагского йодного завода от песчаных заносов была использована смесь из 70% нефти и 30% мазута с расходом 4—5 л/м² [166]. Хорошие результаты дают смеси, приготовленные по следующим рецептам: нефть (50—60%)—мазут топочный (30—40%)—битум дорожный (5—10%); нефть (50—70%)—мазут (30—50%); нефть (80—90%)—битум (10—20%); нефть (90%)—мазут (8%)—битум (2%).

Во всех смесях мазут является пластификатором, придавая смесям текучесть, а нефть — растворителем и разбавителем.

Отработанные минеральные масла

Минеральные масла получают из нефти, используя дистилляты вакуумной перегонки мазутов и тяжелые остатки от перегонки [135, 164, 167]. Товарный ассортимент насчитывает более 130 наименований различных масел, изменяющихся при эксплуатации физико-химические свойства. Степень и характер изменений, происходящих в маслах, зависят от условий их работы. Например, для моторных масел — это термическое разложение, полимеризация и разбавление топливом; для промышленных — засорение механическими примесями; для электроизоляционных — накопление продуктов окисления и т. д. Такие масла подвергают регенерации, то есть восстановлению эксплуатационных свойств с целью повторного их использования [168, 169]. Отработанные масла, непригодные для дальнейшей регенерации, могут быть использованы для закрепления подвижных песков с добавкой в них высокосмолистых веществ (мазута и битума).

По данным Туркменглавнефтебита, в республике в течение года собирается значительное количество отработанных, не пригодных к регенерации масел. Как отмечено в [170], регулируя соотношение битума и отработанного масла, можно приготовить гомогенную смесь такой консистенции, которая позволит получить связно-дисперсную систему песка [171], то есть противозолистную корку.

Глины

Возможность использования глин для мелiorации песков обусловлена их высокой дисперсностью; увеличение глинистой фракции в песках при надлежащей влажности делает их неподвижными.

Глина — горная порода, состоящая из различных высокодисперсных минеральных частей. По генетическому происхождению глины подразделяются на осадочные, вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы. Свойства глин обусловлены входящими в их состав глинистыми и неглинистыми минералами, органическими веществами, количеством и свойством обмешанных ионов, солями, распределением компонентов породы по гранулометрическому составу, формой частиц и их пространственным расположением. Благодаря сво-

им разнообразным свойствам глины широко применяются в различных отраслях промышленности и народного хозяйства [34, 36, 172, 173]. Они состоят в основном из глинистых минералов, по которым определяется их принадлежность к определенным классам [174]. Специалисты, изучающие физико-химические и коллоидные свойства глин, используют главным образом классификацию Р. Грима [36], который выделил аморфные и кристаллические фазы. Аморфная фаза состоит из геля, оксидов кремния, алюминия и других веществ.

Кристаллическая фаза представляет алюмосиликаты либо со слоистыми решетками, либо с решетками, состоящими из питей кремнийкислородных тетраэдров, образующих гексагены, соединенные с алюмоокислородными октаэдрами. Различная совокупность слоев, сложенных из структуры элементов, обуславливает образование минералов с различной кристаллической структурой. Двухслойный тип кристаллической решетки (1:1), состоящий из пакетов, содержащих слой кремнийкислородных тетраэдров и слой алюмоокислородных октаэдров, характерен для глинистых минералов каолиновой группы (каолинит, галлузит и т. д.). К трехслойному типу решетки (2:1), образованному двумя слоями кремнийкислородных тетраэдров и расположенным между ними слоем алюмоокислородных октаэдров, относятся монтмориллонитовые (монтмориллонит, вермикулит, саконит, контронит и т. п.) и иллитовые (иллит и т. п.) группы.

Глины в природе сложены несколькими глинистыми минералами. Ассоциация их может состоять из отдельных минералов, благодаря которым возникает механическая смесь, где каждый кристалл сложен одинаковыми слоями, либо из смешанослойных структур, в которых отдельные кристаллы состоят из элементарных слоев двух или более типов. Смешанослойные системы могут образоваться благодаря структурному подобию глинистых минералов, а также в результате изменения степени гидратации отдельных минералов, частичного замещения одного межслоевого катиона другими, неполного формирования органоминеральных глин.

Запасы глин в Средней Азии очень большие. Некоторые из них, представляющие особый интерес, детально изучаются, определяются рациональные области их применения, разрабатываются научные основы направленно-

го изменения химии поверхности их частиц и пористой структуры [116, 175—179]. В Туркменистане за последние годы открыто немало месторождений глини, в частности Огланлинское месторождение бенитонитовых глин [180], имеющие всеобщее значение [181].

Встречаются глины юрского отложения, представленные континентальными, морскими и лагунами образованиями (Туаркыр, Большой Балхан, Кутитанг и др.) [182], меловых (Центральная часть Каракумов) [183] и палеогеновых отложений (Заунгузские, Низменные и Юго-Восточные Каракумы, Красноводский полуостров, Прикарабагазы, Гуардак, вдоль Амударьи, Капланкыр, Сарыкамыш и др.) [184]. Кроме того, во всех районах республики поверхностные горизонты такыров содержат значительный процент глины [185].

Глины Туркменистана изучаются в связи с выяснением их роли в формировании нефтегазопорных отложений, исследуются закономерности образования ассоциаций глинистых минералов в морских осадках, а также их антифильтрационные и отбеливающие свойства. Комплекс исследований включает определение минералогического, гранулометрического, химического и солевого составов глин и глинистых отложений, а также их пригодность для производства керамзита и приготовления глинистых растворов. Наряду с этим изучаются адсорбционные, каталитические и другие физико-химические свойства местных глин [186]. В отдельных работах [128, 45, 187] указывается на применение глин некоторых месторождений Туркменистана для закрепления подвижных песков. Установлено, что успешная мелiorация песков зависит от гидрофильности, структурно-сорбционных и других свойств применяемых глин. Сведения о минералогических и коллоидно-химических свойствах глин Туркменистана, используемых для закрепления песков, отсутствуют. В связи с этим нами исследованы свойства глин Аннауского, Барсакельмского, Вышкинского и Огланлинского (трепеловидная) месторождений. В изученных пробах глин обнаружены гидрослюда, калишит, сульфаты и др.

Отмеченный на кривых ДТА первый эндотермический эффект с максимумом 110—160° обусловлен поглощением тепла при удалении адсорбированной воды без разрушения кристаллической решетки. Вторая эндотермическая остановка наблюдается вблизи 570° и связана

с поглощением тепла при дегидратации каолина. Третий, еще менее выраженный, эндотермический эффект с максимумом 725—920° соответствует затрате энергии на разрушение карбонатов кальция.

Таблица 17

Удельный вес и пористость глин некоторых месторождений Туркменистана

Место отбора образцов	Удельный вес (г/см ³) по				Порозность, %	Пористость, %	Суммарный объем пор, см ³ /г
	воздуху	воде	бензолу	ртути			
Котурдепе	1,72	2,76	3,25	1,59	33,0	57,2	0,41
Барсакельмес	1,70	2,86	3,37	1,35	41,0	59,8	0,44
Вышка	1,82	2,98	2,97	1,58	39,0	46,8	0,30
Огланлы	—	—	3,24	1,58	—	64,3	0,55
Аннау	1,67	2,68	—	—	36,7	44,4	0,27

Анализ термограмм образцов глин и их сравнение с эталонными позволили установить преобладающий минерал в глинах монтмориллонит-гидрослюда типа смешанослойных образований, что характерно для эоценовых глин [178].

Потери в весе при прокаливании глин свидетельствуют о значительной связи глины с водой. Количество адсорбированной и конституционной воды больше в глинах монтмориллонитового состава (глины Огланлы). При температурах первого эндотермического эффекта выделяется 7—10% воды, а во втором — 2—10%. Суммарное значение ГПП для глин Котурдепе, Барсакельмес, Вышка и Огланлы составляет соответственно 12,89; 11,10; 11,1 и 13,96%.

В табл. 18 приведен валовый химический состав исследованных образцов глин. Величина емкости поглощения глин Котурдепе, Барсакельмес, Вышка и Аннау составляет соответственно * 8,68; 10,70; 13,29 и 10,58 $\frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{100}$. В составе поглощенных оснований преобладают щелочно-земельные катионы по сравнению со щелочными, причем катионы магния в глинах больше, чем катионов кальция.

Таблица 18

Результаты химического анализа глин Туркменистана, %

Химический состав	Месторождение			
	Барсакельмес	Котурдепе	Вышка	Аннау
SiO ₂	48,0	46,35	47,20	45,98
Al ₂ O ₃	8,70	7,17	5,62	12,10
Fe ₂ O ₃	2,69	3,96	1,89	2,35
FeO	1,59	1,69	2,83	1,93
CaO	6,52	11,89	12,98	9,40
MgO	3,02	3,59	3,97	4,23
MnO	0,07	0,04	0,06	0,10
TiO ₂	0,08	0,20	0,56	0,44
K ₂ O	1,98	1,76	1,69	1,70
Na ₂ O	2,75	2,09	2,12	2,26
CO ₂	7,65	7,60	5,94	6,92
P ₂ O ₅	0,03	0,06	0,05	0,09
S _{общ}	0,46	0,89	0,86	0,11
ППП	15,80	12,65	13,20	12,35
SiO ₂				
R ₂ O ₃	7,82	8,28	11,81	34,28
Сумма	99,4	100,0	99,96	99,96

Из данных табл. 19 видно, что в солевом составе карбонаты отсутствуют, но есть бикарбонаты, сульфаты и преобладают хлориды. Водная вытяжка всегда щелочная (рН > 7). Содержание гумуса в глинах Барсакельмес, Котурдепе, Вышки и Аннау составляет 1,09, 1,09, 0,67 и 1,29%, а общего азота в пересчете на NO₃—0,036; 0,031; 0,018 и 0,04% соответственно. Содержание Р₂O₅ в них — 66,0; 68,0 и 69,7 мг/кг.

Ниже приведены значения удельного веса проб по воздуху (V), воде (γ), бензолу (d) и ртути (σ); порозность $P = \frac{V-V}{V} \cdot 100$, пористость $P = \frac{d-\sigma}{d} \cdot 100$ и

суммарный объем пор $V_e = \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{d}$.

Кривые, описывающие кинетику поглощения воды глинами, получены с помощью торсионных весов. В начале процесса поглощение очень быстрое—кривые «Поглощение—время» (H—τ) круто поднимаются вверх, за-

Таблица 19

Результаты химического анализа водных вытяжек некоторых глин Туркменистана, %

Химический состав	Месторождение			
	Котурдепе	Барсакельмес	Вышка	Огланлы
Сухой остаток, %	4,460	0,689	2,203	6,676
CO ₃ ²⁻	Нет	Нет	Нет	Нет
HCO ₃ ¹⁻	0,014	0,022	0,034	0,083
	0,72	0,36	0,56	1,04
Cl ¹⁻	2,100	0,210	1,330	2,380
	60,00	6,0	38,0	68,0
SO ₄ ²⁻	0,189	0,019	0,113	1,335
	4,62	0,39	2,37	32,58
Ca ²⁺	0,800	0,020	0,030	0,400
	40,0	1,0	3,0	23,0
Mg ²⁺	0,072	0,036	0,250	0,232
	6,0	3,0	28,0	21,0
Na ¹⁺ + K ¹⁺	0,674	0,033	0,205	1,825
	29,34	2,75	8,43	57,62
Сумма солей, %	3,897	0,361	1,989	5,795

тем поглощение замедляется и по мере насыщения проб жидкостью кривые становятся параллельными оси абсцисс — оси времени (рис. 6).

Такая же закономерность установлена и при изучении кинетики поглощения воды, растворов или электролитов исходными или обработанными полимерами ПВС, ПАА, К-4 образцами почвы, бентонита, глауконита [188, 189]. Отличие в значениях n_1 и n_2 определяемых из уравнения $\lg H = \lg K + n_1 \tau$ [176] для быстрой (начальной) и медленной (конечной) части кривых H—τ, то есть коэффициентов, характеризующих интенсивность протекающих процессов.

В первый момент контакта проб с водой происходит смачивание и капиллярное насыщение образца. Этот процесс протекает интенсивно, ему соответствует начальный участок кривой H—τ с n_1 , затем начинается процесс набухания — увеличение объема образца в во-

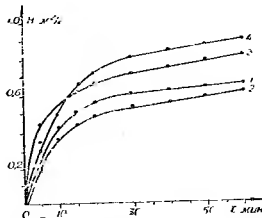


Рис. 6. Кинетика поглощения воды глинами Котурдепе (1), Барсакельмес (2), Вышки (3) и Огланлы (4).

донасыщенном состоянии в результате проникновения воды в межплоскостное пространство кристаллической решетки глинистых минералов [16, 34, 188, 190]. Этому медленно протекающему процессу соответствует конечный участок кривых $H-t$.

Из-за отсутствия в пробах глинистого минерала с расширяющейся решеткой (монтмориллонит) процесс заканчивается быстро, в течение 1 ч. Сопоставление этих величин с P , P глины показало, что с пористостью глины n_2 имеет прямую, а n_1 — обратную зависимость; те образцы, для которых характерна меньшая пористость, быстро капиллярно насыщаются — n_1 для них самая высокая. С ростом пористости замедляется не только капиллярное насыщение, но и полное, в результате n_2 уменьшается. Следовательно, n_2 связано с пористостью образца, хотя в [191] утверждается, что значение n_2 коррелирует с гидрофильностью и пористостью образцов, а связано с величиной их набухания. По-видимому, и в нашем случае это высказывание имеет место для проб глины, у которых содержанию глинистых минералов монтмориллонитовой группы наибольшее (кривые 3 и 4, рис. 6).

Приготовленные методом пластифицирования суспензии глин в большинстве случаев ближе к полидисперсным — кривая распределения радиусов уже и выше её максимума (рис. 7). Размеры наиболее вероятных частиц для глин Котурдепе, Барсакельмес, Вышки и Огланлы — соответственно 3,4, 3,2; 4,0 и 4,8 мк.

Из рис. 7 видно, что размер частиц суспензии трепеловидной глины Огланлы на 20% больше, чем размер частиц суспензии песка. Как известно, глина обладает большей пористостью, чем песок [28].

Если учитывать влияние солей на формирование вторичных агрегатов в глинах по описанному в [68] способу, то соли, имеющиеся, например, в глин Котурдепе, оказывают пептизирующее действие, а в глин Вышки, наоборот, коагулирующее, так как размер частиц суспензии последней глины на 15% больше, чем размер частиц глины из Котурдепе, а сухой остаток в два раза больше в глинах Котурдепе.

Пептизация частиц глин Котурдепе под влиянием присутствующих солей в процессе приготовления водной суспензии способствовала увеличению объема осадка 16%-вой суспензии на 130%, в то время как эта величина для глин Барсакельмес, Вышки, Огланлы — соответственно 70; 70 и 68%. Увеличение объема осадка 16%-вой суспензии — 65, 41, 41 и 27%. Отношение величин объемов осадка суспензий в воде и бензоле, которое рассматривают как меру гидрофильности, изменяется — 2,1, 1,7 и 2,5.

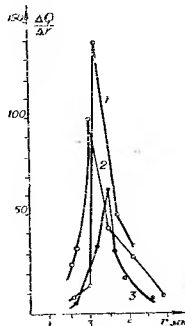


Рис. 7. Кривые распределения частиц по радиусам 2%-вой суспензии глины Котурдепе (1), Барсакельмес (2), Вышки (3).

Значения теплоты смачивания водой проб, предварительно откавакумированных до остаточных давлений 10^{-6} мм рт. ст. при $160-170^\circ$, несколько выше, чем температура 1 эндоэффекта на кривых ДТА. Исследованные пробы гидрофильны, так как значения теплового эффекта

смачивания пород на 1 г связанной воды $\frac{Q}{A} \cdot 100$

близки к данным [16, 177, 178, 192, 193] для гидрофильных образцов. Ниже приведены характеристики изученных глин по теплотам смачивания водой (табл. 20).

Таблица 20

Теплота смачивания (по воде), удельная поверхность и связанная вода изученных глин Туркменистана

Место взятия образца	Теплота смачивания, Q , дж/г	Удельная поверхность, M^2/g	Связанная вода, % (At)	$\frac{0,24 \cdot Q}{A} - 100$
Котурдепе	23,45	202	7,25	77,4
Барсакельмес	17,6	151	5,42	77,6
Вышка	21,62	188	6,74	77,4
Огланлы	59,9	516	18,5	77,4

Удельная поверхность частиц проб, рассчитанная по теплотам смачивания, и количество связанной воды (A) для проб находятся в корреляции с их дисперсностью, установленной методом седиментометрии.

Изотермы адсорбции паров воды на глинах, снятые на высоковакуумной установке с нагреванием при $170-171^\circ$ [194], имеют S-образную форму с сорбционным гистерезисом, простирающимся до очень малых значений p/P_s (рис. 8) [195]. Наличие гистерезисной петли связано с необратимостью процесса адсорбции [196]. Согласно классификации А. В. Киселева [197], эти изотермы следует отнести к четвертому типу, который является характерным для изотерм сорбции паров воды природными минеральными сорбентами [16, 17, 177, 178, 192, 198].

Необратимость сорбции паров воды на изученных образцах обусловлена, по-видимому, хемосорбцией молекул воды. Это обосновывается простираемостью области необратимости до очень малых давлений, что характер-

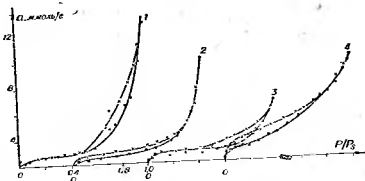


Рис. 8. Изотермы адсорбции паров на глинах Котурдепе (1) Барсакельмес (2), Вышка (3) и Огланлы (4).

но для многих природных минеральных сорбентов [16, 17, 192, 198, 199]; началом капиллярной конденсации при относительно низких значениях p/P_s , когда заполняются поры с радиусом, меньшим, чем радиус пор, в которых, согласно [200, 201], происходит капиллярная конденсация. При высоких значениях p/P_s адсорбционные и десорбционные кривые для исследованных проб совпадают, что свидетельствует о полной смачиваемости проб водой.

Величина предельной сорбции колеблется от 9,4 до 22,4 ммоль/г; емкость монослоя a_m изменяется от 0,76 до 1,28 ммоль/г; удельная поверхность, рассчитанная по $S = a_m N \cdot \omega_m$, — от 48 до 81 M^2/g (табл. 21). Отметим, что внутренняя поверхность проб тем сильнее развита, чем меньше содержание соли в ней (глины Огланлы); развитая внешняя поверхность у глин Вышки обусловлена коагулирующим действием соли. Следовательно, внешняя удельная поверхность глин тем больше, чем больше у нее степень естественной скоагулированности. Для проб с максимальным содержанием первичных частиц, наоборот, развитая внутренняя поверхность, что подтверждается величиной пор и кривыми распределения их по эффективным радиусам.

Сопоставление результатов, полученных для глин Туркменистана по поглонительной способности, с данными по свойствам для щелочных (монтмориллонитовых) и щелочно-земельных (монтмориллонит-гидрослюда-

Таблица 21

Структурно-сорбционные характеристики изученных
глин Туркменистана

Характеристика	Месторождение			
	Котур- дипе	Барса- кельмес	Выпка	Отгазлы
$a_{\text{пл}}$, ммоль/г	1,12	0,97	0,76	1,28
S , м ² /г	71	61	48	81
$a_{\text{с}}$, ммоль/г	22,4	16,2	9,4	15,6
$V_{\text{с}}$, см ³ /г	0,39	0,25	0,15	0,24
$\gamma_{\text{аф}}$, нм	8,2	6,1	4,7	4,4
Адсорбция, ммоль/г при $P/P_{\text{с}}$				
• 0,1	0,8	0,6	1,0	1,6
• 0,4	1,6	1,4	1,2	3,8
• 0,9	11,0	6,0	4,8	11,6

тых) глин Узбекистана [16, 177], показало много общего в их свойствах, обусловленных, по-видимому, сложностью условий формирования месторождений глин в этих регионах с резко континентальным климатом. Эта общность позволяет предопределять возможные области применения глин Туркменистана.

Изучение пластической прочности концентрированных суспензий глин показывает, что структурообразование в водных суспензиях глин в сильной степени зависит от концентрации твердой фазы. Так, при увеличении содержания твердой фазы на 10% (50–60%) прочность структуры увеличивается почти в 15–20 раз, а при последующем увеличении еще на 10% (60–70%) прочность структуры увеличивается почти в 40 раз (рис. 9). Структурообразование в суспензии барсакельмесской глины протекает более полно, чем в суспензии аннаууской глины. Это объясняется различием в их дисперсности и составе обменного комплекса. Глина барсакельмесского месторождения содержит больше иона натрия (см. табл. 19), чем глина аннаууского месторождения. Ион натрия в поглощающем комплексе способствует самопроизвольному диспергированию с образованием большого числа коагуляционных центров.

Определение пластичности по Ф. Д. Овчаренко [192] показывает, что константа l в уравнении Ф. Д. Овча-

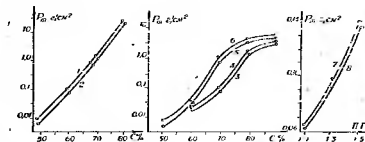


Рис. 9. Изменение предельного напряжения сдвига барсакельмесской (1) и аннаууской (2) глин; котурделинского (3) и аннаууского (4) песков; смеси котурделинского песка с барсакельмесской глиной при 1:1 (5) и аннаууского песка с аннаууской глиной при 1:1 (6) от концентрации твердой фазы и 60%-ной суспензии смеси котурделинского песка с барсакельмесской (7) и аннаууской глиной (8) от соотношения песка и глины.

ренко для глин аннаууского и барсакельмесского месторождений равна соответственно 0,54 и 0,71.

Если принять за основу $l=0,35$ для пластичной глины, например, Жабельского (Украина) монтмориллонита [192], то глины Туркменистана обладают меньшей пластичностью. Пластичность аннаууской глины больше барсакельмесской, что обусловлено различным соевым составом. Работы по изучению структурно-механических свойств глинистых пород юга Туркменистана позволили выявить влияние присутствующих в глинах солей на прочностные характеристики концентрированных суспензий этих глин. Приемлемость выбранной методики исследования для этой цели показана на примере поверхностных и глубинных глин месторождений Западного Туркменистана [202].

Повышенное содержание песка в глине приводит к ослаблению пластической прочности концентрированной суспензии глин. Заметнее P_m увеличивается при 60%-ной суспензии, а при 80%-ной P_m снижается, что не отмечено для смеси глин с водой. При изменении соотношения смеси песок+глина от 1:1 до 1:5 P_m пасты увеличивается в 3 раза. Значение P_m для 70%-ной суспензии аннаууского песка равно 0,1 г/см², для глин этого же месторождения — 3,6, а величина пластической прочности смеси глины с песком при соотношении 1:1—1,9 г/см² [45]. Разумеется, чем пластичнее глина, тем больше и

величина пластической прочности суспензии песка с глиной.

Таким образом, комплексный метод анализа выявленные физико-химические свойства глин юга Туркменистана, а также установил некоторые особенности, отличные от аналогичных им пород других регионов Советского Союза. Полученные результаты не только решают проблему использования глины при мелиорации подвижных песков, но и предопределяют возможность их использования в качестве адсорбента при очистке технически важных продуктов, а также для приготовления глинистых растворов и т. д.

Водные суспензии излученных глин, в которых преобладают непбухающие глинистые минералы, из-за полиминеральности и засоленности являются неустойчивыми. Для приготовления буровых растворов и мелiorации подвижных песков требуются устойчивые, переслаивающиеся глинистые суспензии. В настоящее время разрабатываются научные основы направленного регулирования устойчивости водных суспензий глин, отличающихся кристаллической структурой, путем воздействия на них внешних сил (ультразвук, гидротермальная обработка и др.) и солей низко- и высокомолекулярных поверхностно-активных веществ [17]. 192, 203–212].

Изучение механизма взаимодействия глин Туркменистана с полиэлектролитами серии К и ПАА П6, 213—217 позволило разработать рецептуру по приготовлению глино-полимерных суспензий, обладающих достаточной устойчивостью на период их использования, и успешно осуществить мелиоративные работы в полевых условиях [171, 187, 218].

Искусственные химические мелниоранты подвижных песков

К искусственным химическим меллирантам относят водорастворимые эфиры целлюлозы, сульфит-спиртовую барду, химические вещества на основе гуминовых кислот, сланцевые смолы, латексы, жидкое стекло и другие, полученные путем химической обработки природного сырья, в естественном виде не используемые в качестве химического меллиранта при переводе свободной дисперсной системы песка в связнодисперсную.

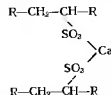
Сульфит-спиртовая барда и продукты ее конденсации

(ССБ, КССБ, ХССБ, ФХЛС)

Сульфит-спиртовая барда (ССБ) — отход производства спирта на базе сульфитных щелоков, являющихся отходами целлюлозного и гидролизного производства.

Сульфит-целлюлозный экстракт — ЦЦЭ (целок) — образуется при парке древесины в растворе бисульфитного кальция со свободной серной кислотой. Основные составные части древесины, кроме целлюлозы, переходят в раствор (целок), который нейтрализуется известью. Нейтрализованный и сконцентрированный целок, содержащий лигносульфонные кислоты разной степени сульфирования и полимеризации, а также сахар, называется сульфит-целлюлозным экстрактом, или лигнейным концентратом. После сбрасывания сахаров сульфитного целока и отгонки спирта остается сульфитно-спиртовая барда.

По Е. А. Сапотинскому [219], после сульфитной варки целлюлозы получают лигносульфиновые кислоты, связанные между собой через сульфогруппы двухвалентным атомом кальция по схеме:



сульфатов [220]. Для проведения реакции в емкость, снабженную мешалкой и подогревом, загружают 1100 л ССБ, 192 л формалина, 48 л фенола, 72 л концентрированной серной кислоты и около 1 м³ воды. Смесь нагревают и перемешивают в течение нескольких часов, затем нейтрализуют щелочью до pH 7—8 и разбавляют водой до 4 м³. Готовая КССБ содержит 18—20% сухих веществ, вязкость ее около 100 СПЗ, удельный вес 1,12 г/см³.

ХССБ — хлорированная сульфит-спиртовая барда. При окислении ССБ хлором укрепляют молекулы лигносульфонатов комплекса, образуя соляную кислоту, которая затем нейтрализуется щелочью до pH 7—8. ХССБ может быть изготовлена в виде порошка, легко растворимого в воде [221].

ФХЛС — лигносульфонаты хрома и железа — получают путем обработки сульфит-спиртовой барды сернокислыми солями трехвалентных хрома и железа. Для этого концентрацию ССБ повышают до 50%, добавляя 7—10% $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ и 1,5—2,0% $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$.

Этот препарат интересен наличием катионов, которые могут быть заменены на катионы калия или другие элементы, способные образовывать питательные вещества, что повышает их ценность при сочетании химической мелiorации с фитомелiorацией.

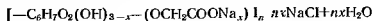
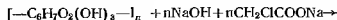
Сульфат целлюлозы (СЦ)

Сульфат целлюлозы получают путем этерификации целлюлозы, представляющей естественный полимер с высокой степенью полимеризации, серной кислоты, или серного ангидрида хлорсульфоновой кислотой [222, 223] с последующей нейтрализацией кислого сернокислого эфира едким натром. Следовательно, СЦ — натриевая соль кислого сернокислого эфира целлюлозы, который должен иметь степень замещения в пределах 50—70, содержание Na_2SO_4 не более 45%.

Сырьем для получения СЦ могут служить хлопковое волокно, гузапая, солома и др. По методу З. А. Роговина и Д. Л. Мирюса [224], Э. А. Ариповым и С. Алимовой выделен сульфат целлюлозы из хлопкового волокна. Полученный продукт обладал растворимостью в воде [225].

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и продукты ее модификации (КМЦ-5, КМЦ-7, КМЦ-8, ССР-КМЦ).

Карбоксиметилцеллюлозу получают путем взаимодействия щелочной целлюлозы с натриевой солью монохлоруксусной кислоты.



Параллельно протекает реакция омыления натриевой соли монохлоруксусной кислоты щелочью: $\text{CH}_2\text{ClCOONa} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOONa} + \text{NaCl}$.

Формулу КМЦ иногда выражают в виде $R(\text{OCH}_2\text{COONa})_x$, где R — антидройдлюкозидное звено в молекуле целлюлозы; x — степень замещения, то есть натрий карбоксиметильных групп, приходящихся на одно звено антидройдулозы.

Из приведенных формул видно, что КМЦ — простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты. При карбоксиметилировании реакционная способность гидроксильных групп элементарного звена целлюлозы находится в соотношении $\text{C}_2:\text{C}_3:\text{C}_6 = 2:1:2,5$. Даже небольшое количество карбоксильных групп в целлюлозе повышает ее водорастворимость и способность вступать в разнообразные реакции, особенно с эпокси соединениями [226]. Разработку методов получения КМЦ в СССР осуществлял К. Ф. Жигач с сотрудниками [227]. Известны традиционный, в одном аппарате, суспензионный и непрерывный способы промышленного получения КМЦ.

По традиционному способу вискозную целлюлозу в виде листов замачивают в течение 1—1,5 ч в щелочном растворе, содержащем 225—235 г/л NaOH при 18—20°, затем отжимают от избытка щелочи до 2,6—2,8-кратного веса и измельчают. Реакционная смесь состоит из 30—32% алкалцеллюлозы, 15—16% NaOH и 52—55% воды. При температуре 15—25° в нее вводят твердый монохлорацетат натрия, после чего смесь перемешивают в течение 2,5 ч при температуре 40—45°, затем пересыпают во вращающийся барабан, где в течение 6 ч продолжается реакция этерификации.

При традиционном способе получения КМЦ недостаточно эффективно используется этерифицирующий

реагент, что повышает стоимость КМЦ. Более перспективны в этом отношении суспензионный и особенно непрерывный методы получения КМЦ.

КМЦ—белая или желтовато-волокистая (ватобразная) масса влажностью 11—12%. С химической точки зрения, КМЦ характеризуется степенью этерификации (СЭ), степенью замещения (СЗ) и степенью полимеризации (СП). СЭ влияет на растворимость КМЦ в воде. Чем больше значение СЭ, тем лучше растворяется КМЦ. Хорошо растворимыми являются препараты, у которых $СЭ > 40$.

Сырьем для производства КМЦ является целлюлоза, полученная из древесины. Промышленную КМЦ можно производить из делнита, для снятия которого с семян хлопчатника уже внедрены в хлопкоочистительную промышленность сеяногидрильные машины [228]. Из богатых (отход сахарного тростника) изготавливают высококачественную целлюлозу, из которой можно получать КМЦ с высокими показателями [229]. КМЦ отличается способностью соединяться с некоторыми химическими реагентами. Исходя из этого, на основе КМЦ получены продукты модификации — КМЦ-5, КМЦ-7, СФ-КМЦ, КМЦ-8 [230—234].

КМЦ-5 — цианэтированная карбоксиметилцеллюлоза — получена омылением сополимеров КМЦ и нитрила акриловой кислоты в растворах едкого натра ($NaOH$, $K_2S_2O_8$) при 90—95° в течение 2 ч при соотношении реагентов 1:2. КМЦ-5 — пастообразная масса кремового цвета с запахом аммиака. Хорошо растворима в воде: содержание полимера в пасте 5% но действующему началу. СФ-КМЦ — сульфометилированная фенолкарбоксиметилцеллюлоза — может быть синтезирована: 23 г расплавленного фенола растворяют в 40%-ном растворе $NaOH$ (20 мл) с добавлением 10%-ного раствора $NaHSO_3$; температуру полученного раствора постепенно повышают до 90°, поддерживая в течение 1 ч.

КМЦ-7 получена на основании мочевины, формальдегида и карбоксиметилцеллюлозы; КМЦ-8 синтезирована на основе КМЦ и малеинового ангидрида. Модифицированные производные КМЦ осаждали этиловым спиртом. Полученные препараты хорошо растворяются в воде.

КМЦ способна к ионообменным реакциям, действие которых заключается главным образом в обмене ионов

карбоксилатных групп макромолекул целлюлозы с ионами металлов среды, окружающей КМЦ. Это свойство очень важно при использовании КМЦ или продуктов ее модификации для мелiorации подвижных песков. В результате обмена ионов натрия КМЦ на поглощенные песком катионы поливалентных металлов образуются нерастворимые соли КМЦ, которые могут играть роль мостика при контактных взаимодействиях (сцепления) зерен песка друг с другом.

Химические мелiorанты на основе гуминовых кислот (УЩР, ТЩР, ГН, Сунак)

Гуминовые кислоты извлекают из природного сырья выщелачиванием. Так, разработана технология торфяно-щелочного реагента (ТЩР) из торфа, учитывающая при этом состав и влажность исходного сырья [235]. УЩР — углещелочной реагент, являющийся продуктом взаимодействия расчетного количества бурого угля и щелочи. Качество УЩР зависит от содержания гуминовых и других (например, желатинозных) веществ, а его действие — от гумусовых веществ в угле [236]. Отмечено, что с увеличением содержания гуминовых веществ вязкость системы глина — УЩР сначала снижается, а затем повышается [205]. Последнее небезразлично при проведении работ по закреплению барханных песков в сочетании с фитомелiorацией. Гумусовые вещества в этой смеси являются связующими для песка и источником питания для растений.

Содержание гуминовых кислот в УЩР и ТЩР зависит от исходного содержания их в угле, торфе и условий приготовления щелочных реагентов: количества и тонкости помола исходного сырья, количества щелочи, времени проведения выщелачивания и температуры. Угли Средней Азии отличаются низким содержанием гуминовых кислот [237]. Разработаны окислительные и восстановительные способы деструкции углей, вследствие чего не только увеличивается выход гуминовых веществ, но и облегчается процесс их получения [237—240]. На основе гуминовых кислот и акрилонитрила проведены реакции полимеризации с последующим омылением их едким натром, в результате получен водорастворимый препарат ГУ [241]. Спектроскопическими исследованиями установлено, что в их инфракрасных спектрах наряду с полосами поглощения, характерными для кислородсодержащего конденсированного ароматическо-

то ядра, имеются полосы поглощения с максимумом на частотах, соответствующих тем или иным видам колебаний гидроксильных, амидных, карбоксильных и других групп. Причем интенсивность полосы поглощения тем меньше, чем больше время омыления. Группа ОН при частотах 3115 см^{-1} интерпретируется как гидроксил, осуществляющий межмолекулярную связь между карбоксилатами, полоса при частотах 2395 см^{-1} относится к димерам кислот. На основании полос поглощения при частотах 1643, 1544, 1380 см^{-1} сделано предположение о наличии вторичного амида в препаратах [242].

Из гуминовых кислот бурых углей, выделенных окислением, получены аммониевые, нитро- и сульфометилные и их производные. В результате реакции полимеризации с нитрилом акриловой кислоты с последующим омылением получены водорастворимые полимеры под названием Сунак, Сунак-1, Сунак-2, Сунак-3 [243]. Данные, полученные термографическим и термogravиметрическим методами исследования препаратов, полученных на основе гуминовых кислот, свидетельствуют о их большой термической устойчивости. Результаты исследования могут быть интерпретированы как устойчивость их в аридных условиях (табл. 22).

Таблица 22

Термическая устойчивость образцов некоторых полимеров

Образец	Температура экзотермической реакции, °C	Энергия активации, дж/моль	Потери веса, %
Гуминовые кислоты	478	496,6	60
Гуматы аммония	470	541,8	58
Нитропроизводные гуминовых кислот	380	901,4	53
Сульфометилные производные гуминовых кислот	476	481,1	58
Полиэлектродиты на их основе с акрилонитрилом			
Сунак	752	1894,0	65
Сунак-1	637	1766,4	60
Сунак-2	665	1653,2	60
Сунак-3	646	1724,4	63

Сунак получают по методу, описанному в работе [244]. В круглодонную четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой, загружают 6 г гуминовых кислот, 120 мл воды, в которой растворяют 0,04 г сернистого железа (моногодрата) и 1,4 мл концентрированной серной кислоты. После включения мешалки вводят 12 г акрилонитрила. Через 1 мин добавляют 130 мл воды, в которой растворяют 2 мл 30%-ной перекиси водорода. Колбу с реакционной смесью погружают в водяную баню и нагревают до 78° . После окончания реакции (1 ч) продукт полимеризации медленно омыляют 40%-ным едким натром (22 мл) при температуре $95-97^\circ$ в течение 1 ч.

Полученные полимеры ЛПС-1 и Сунак представляют пастообразную массу темно-коричневого цвета, хорошо растворимую в воде. Физико-химические свойства полимеров ЛПС-1 и Сунак изучали ИК-спектроскопическим, вискозиметрическим, потенциометрическим и химическим методами.

ИК-спектроскопическим и химическим методами анализа установлен функциональный состав полученных полимеров.

Выявлено, что в молекулах ЛПС-1 и Сунак содержатся реакционноспособные группы OCH_3 , OH , COONa , CONH_2 , а в молекулах ЛПС-1 — еще и NO_2 -группа. Вискозиметрическим и потенциометрическим методами установлен их полиэлектролитный характер.

Химические мелиоранты на основе лигнина (ГН, ЛПС, Суннл)

В зависимости от сырья получают щелочной сульфатный лигнин — продукт от сульфатной варки целлюлозы; талловый лигнин — отход от производства таллового масла; шлам лигнина — отход от биохимической очистки сточных вод сульфатно-целлюлозного производства и т. д. Лигнин в естественном виде не является мелиоратором песка. Но в результате химической обработки в цепи макромолекул возникают активные функциональные группы по отношению к минералам, в результате лигнин приобретает способность растворяться в воде, то есть становится пригодным для мелиоративных работ на подвижных песках.

Например, использование продуктов обработки лигнина едким калием, едким натром и аммиаком для пексозадержания дало положительные результаты [245]. Установлено, что препараты на основе лигнина существенно не влияют на микробиологическую активность субстрата, на всхожесть и развитие растений (люцерна, житняк) [246, 247].

В работе [225] отмечено, что на основе гидролизного лигнина и акрилонитрила получены водорастворимые полимеры серии ГН. ИК-спектры этих препаратов отличаются от ГУ тем, что в них имеются полосы поглощения в области частот, характерные для нитрогруппы [242]. Препараты серии ГН и ГУ имеют в большом количестве кислотные группы (табл. 23).

Таблица 23

Элементарный и функциональный состав препарата

Наименование препарата	Na	Ac	На органическую массу, %						Функциональные груп- пы, м.экв		
	%	Сг	Нг	Ng	Сг	Ог	Сумма кис- лых групп	ОН-фе- нольный	—COOH		
Нижняя часть угля Кызыл-Кия	4,4	9,4	63,8	5,3	0,40	—	5,9	—	—		
Водорастворимые кислоты угля Кызыл-Кия	20,8	8,3	47,2	5,2	1,8	11,0	44,8	11,52	9,63	1,89	
ГУ-а (1:1,5)	14,3	22,5	48,2	7,3	10,1	10,37	34,0	18,7	18,36	0,34	
ГУ-а (1:1)	11,8	25,0	50,4	—	8,6	6,5	29,8	10,9	10,51	0,39	
ГУ-К (1:1,5)	12,0	27,0	47,7	7,7	11,2	6,35	32,0	15,6	15,41	0,19	
ГУ-К (1:1)	20,0	27,5	46,6	7,3	10,6	9,19	35,3	17,45	17,29	0,16	
Лигнин	7,5	6,5	50,0	4,9	0,7	—	44,3	4,45	3,55	0,9	
Нитролигнин	—	—	40,0	4,3	2,9	—	—	10,8	5,35	5,45	
ГН-а (1:1,5)	4,45	15,0	43,5	6,2	8,1	—	41,2	18,7	18,36	0,34	
ГН-а (1:1)	13,65	16,0	43,5	7,7	7,9	—	40,9	4,7	4,42	0,28	
ГН-К (1:1,5)	11,7	17,4	45,6	6,7	10,9	—	34,4	8,4	8,03	0,37	
ГН-К (1:1)	12,29	18,4	41,0	6,5	6,6	—	45,9	18,8	17,79	1,01	

Кислотные группы полимеров серии ГН, ГУ реакционноспособны по отношению к окисным пленкам на поверхности зерен песка, поэтому могут способствовать переходу свобододисперсной системы песка в связанно-дисперсную. Нитролигнин гидролизных заводов служит

сырьем для получения препаратов, применяемых не только при бурении скважин, но и используются в качестве химических мелнирантов песка. Осуществляя реакцию полимеризации акрилонитрила в присутствии нитролигнина, и, взяв в качестве гидролизующего агента персульфат калия, Л. Е. Кушева получила препарат ЛПС [248] и отнесла его к графит-сополимерам, получаемым по механизму радикальной привитой сополимеризации.

Кратко опишем методику получения этого препарата, заимствованную из [244]. В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 10 г нитролигнина и 160 мл дистиллированной воды. Через 5—10 мин интенсивного перемешивания добавляют 12 мл (10 г) акрилонитрила и 0,5 г персульфата калия ($K_2S_2O_8$). Колбу с реакционной смесью при интенсивном перемешивании нагревают в течение 1,5 ч на водяной бане (до температуры 95—98°), после чего продукт полимеризации омыляют 15 мл 40%-ного раствора едкого натра. Процесс омыления длится 1,5—2 ч и сопровождается бурным выделением аммиака.

Для сополимера ЛПС изучены функциональный состав и физико-химические свойства. Функциональный состав представлен группами: $—NO_2$, $—COOH$, $—OH$ (фенольного и спиртового характера), $—CONH_2$ и $—(CO)_2NH$. Молекулярная масса сополимера нитролигнина и нитрила акриловой кислоты составляет 250—280 тыс., величина энергии активизации destruction — 20,1 ккал/моль — позволяет отнести его к термостойким полимерам, кроме того, он обладает ярко выраженным полиэлектролитным характером.

Сульфированием нитролигнина солями серной кислоты (бисульфит или пиросульфит натрия и др.) в нейтральной среде получают сульфированный нитролигнин — сунил. Первая его промышленная партия выпущена в 1963 г. на Андижанском гидролизном заводе [206]. Сунил представляет собой полимер, имеющий глобулярную форму и хорошо растворимый в воде. Среда нейтральная и удобна для работы.

Набухаемость глины в растворах сунила значительно ниже, чем в воде [249]. Это дает основание предположить, что сунил можно применять в качестве мелниранта для песчаных грунтов, на поверхности ко-

торых часто имеется глинистая фракция, содержащая глинистые минералы с расширяющейся кристаллической решеткой.

Латексы синтетические

Синтетические латексы — водные дисперсии каучукоподобных сополимеров, получаемые эмульсионной полимеризацией или сополимеризацией. К латексам относят и дисперсии каучуков, получаемые поликонденсацией диспергированных в воде полимеров (бутилкаучука и т. д.), а также дисперсии пластических клеев, образующихся при эмульсионной и суспензионной полимеризации (например, дисперсии поливинилцеллюлозы) [250]. Обычно получают латексы, содержащие 20—35% каучука. Латексы с высоким содержанием полимера могут концентрироваться путем упаривания, сливкоотделения или другими методами. Вязкость 20—40% латексов мало отличается от вязкости воды. Вязкость латексов можно повысить введением казеинов, полиакрилатов, альгинеров, производных целлюлозы и других загустителей.

Латексы (синтетические и натуральные — млечный сок каучуконосных растений) — типичный пример коллоидного состояния полимеров, частицы которых, как правило, имеют сферическую форму диаметром 10^{-6} — 10^{-5} см [251]. Агрегативная устойчивость синтетических латексов обусловлена адсорбционным слоем поверхностно-активного вещества (ПАВ) на поверхности частиц. Этот слой возникает в процессе эмульсионной полимеризации. Средство дифильных молекул ПАВ к полимерной поверхности латексных частиц велико.

К синтетическим латексам относят дивинилстирольные (продукт сополимеризации дивинила и стирола), дивинилнитрильные (продукты сополимеризации дивинила с акрилонитрилом), дивинилакрилатные и дивинилметаакрилатные (сополимеры дивинила с мет- или метилметаакрилатом), дивинилвинилпиридиновые и дивинилметилпиридиновые (сополимеры дивинила с небольшим количеством винилпиридинов) и т. д. Синтетические латексы с небольшими добавками широко применяют в различных отраслях промышленности.

В исследованиях нас интересовало использование латексов в качестве склеивающего агента при переводе свобододисперсных систем песков и грунтов в связнодисперсные. Так, Кулендинская сельскохозяйственная

опытная станция проводила обработку дефлируемых почв водным раствором латекса СКС-65 ГП; доза 75—150 кг/га предохраняет почву от дефляции в течение 3—4 месяцев. Латекс наносили на поверхность почвы в виде 2,5—5%-ного водного раствора. В результате уменьшился расход воды на испарение с поверхности обработанной почвы [252].

Для мелiorации подвижных песков рекомендуется водный раствор латекса с концентрацией 2—16% при расходе 2,5—3,0 л/м². Глубина проникновения раствора — 7—18 мм [253]. Рекомендована также смесь латекса с веретенным или вазелиновым маслом в соотношении 1:5—1:10. При расходе 100—150 кг/га такой смеси получается защитное покрытие, противостоящее действию ветра даже при скорости 20 м/с [254].

За рубежом практикуется закрепление песчаных дюн синтетическим каучуком (Израиль). Раствор готовится в виде эмульсии каучука, нефти и воды в соотношении 1:5:25. Расход каучука на 1 м² составляет 46—92 г. Рост растений из-под такой корки не отличается от контроля [225].

Смолы. Нэрозин

Вещества, выделяемые растениями при физиологическом обмене, а также при их хранении, относят к природным смолам. Синтетические смолы — это продукты поликонденсации фенолов с альдетидами (фенолоальдегидные); многоатомных спиртов с многоосновными кислотами (алкидные); анилина с формальдегидом (анилиноформальдегидные); желатина с формальдегидом (желатиноформальдегидные); мочевины с формальдегидом (мочевиноформальдегидные); фенола с формальдегидом (фенолоформальдегидные), а также полимеры, которые содержат в своей структуре фурановые циклы (фурановые), олигомеры и полимеры, содержащие в макромолекуле эпоксидные группы — оксирановый цикл (эпоксидные) и др. К смолам относят нефтяные — высокомолекулярные углеводородные компоненты нефти, госсиполовые высоковязкие масла, получаемые при дистилляции жирных кислот, выделенных из сопловок хлопкового масла, и т. д.

Использование смол для целей мелiorации песков является новой областью их применения. Так, алкилоароматическая смола, получаемая из отходов нефти в

виде водной эмульсии концентрацией 20—80%, используется при закреплении подвижных песков. Расход смолы составляет 300 г/м². Прочность на продавливание оструктуренной системы песка (корки) достигает 4 кг/см² [256].

Известно, что введение небольшого количества продуктов гидролиза полиакрилонитрила в фулуролианилиновую смолу резко повышает механическую прочность изделий из песка, хотя при этом несколько удлиняется время, по истечении которого связнодисперсная система песка приобретает максимальную прочность [257].

В дорожном строительстве госсиполовая смола используется в качестве поверхностно-активной добавки с целью улучшения адгезии битумов к влажным минеральным материалам, что позволяет производить асфальтоукладочные работы в любую погоду [258]. Следовательно, добавление небольшого количества поверхностно-активных добавок к битумам способствует увеличению адгезии последних к песчаным частицам и позволяет проводить мелiorативные работы даже в увлажненные периоды года.

Среди смол, используемых для закрепления подвижных песков, особое место занимает сланцевая смола полукоксования (ССП, или нэрозин), получаемая на предприятиях сланцехимической промышленности. Нэрозин представляет смесь средней и тяжелой фракций генераторного масла, получаемую при термическом разложении горючих сланцев в мягком режиме.

Состав нэрозина сложный. Азотистые основания составляют 0,3%, карбоновые кислоты — 0,3, фенолы — 21,4, кислые асфальтены — 13,3, нейтральные масла, углеводороды и нитрильные кислотные соединения — 64,0% [259]. Он представляет сложную смесь взаиморастворимых, преимущественно кислородных производных различных классов углеводородов-кетонов, эфиров и алкилфенолов. В меньшей мере представлены в нем углеводороды (от алифатических до ароматических включительно) и менее 1% азотных оснований и карбоновых кислот.

Техническая характеристика нэрозина следующая: удельный вес — 0,985—1,045; содержание воды — не больше 2,5%, влажность — 1,1%; температура вспышки — 113°; содержание золы — 0,2%. Вязкость зависит от температуры [260]. В качестве мелiorанта песка

нэрозин использован для создания связнодисперсной структуры песка вдоль железной дороги Гурьев—Астрахань [261], на газопроводах Бухара—Урал, Средняя Азия—Центр [262], оснований опор линий электропередачи [263] и т. д.

Нэрозин относят к группам малотоксичных соединений [264]. Однако требуется большая осторожность при его применении. В условиях аридной зоны созданная структура песка быстро разрушается и не может самовосстанавливаться как при использовании нефтяных материалов в летний период [263—265].

Жидкое стекло, хлористый калий и другие химические соединения

Реакционноспособные вещества, в присутствии которых образуются нерастворимые соединения на поверхности зерен песка или в его порах, применяются при закреплении подвижных песков. Способ, в котором для этой цели используется жидкое стекло, назван силикатизацией песчаных грунтов [266, 267]. Сущность этого способа состоит в том, что в песчаный грунт инъектором нагнетаются под давлением поочередно жидкое стекло и хлористый калий. В результате протекающей между ними химической реакции выделяется студнеобразная масса кремниевой кислоты, которая, удерживаясь на поверхности песчаных зерен, связывает их в прочный монокристаллический массив. Впервые метод применен при строительстве первой очереди Московского метрополитена, затем при креплении ряда общественных зданий (Большой театр и музей Калинин в Москве, Оперный театр в Одессе). Метод применялся также при строительстве Асуанской плотины [268].

Жидкое стекло — целочной силикат непосредственно стехиометрического состава, выражается формулой $R_2O \cdot nSiO_2$, где R_2O — окись К или Na; n — количество SiO_2 .

Отношение SiO_2 называется силикатным модулем. При закреплении грунта важное значение имеет вязкость жидкого стекла.

Сочетание метода осаждения на поверхности зерен песка скрепляющего химического соединения с фитомелiorацией возможно тогда, когда под влиянием химических веществ образуется не монокристаллический массив, а структура (связнодисперсная система) песка с проч-

ностью, достаточной противостоять силе ветра в естественных условиях и не препятствующая росту пустынных растений. С этой целью нами в лабораторных, а затем в полевых условиях апробированы соли органических кислот, нерастворимые в воде. В результате установлена зависимость прочности созданной структуры от расхода реагентов, температуры и влажности воздуха. Оказалось, что структура тем прочнее, чем выше температура воздуха. Для этих опытов использовалась морская вода и вода, содержащая ионы поливалентных металлов, а также мылонафт (технический продукт натриевой соли нефтяных кислот), получаемый при щелочной очистке керосиновых и газойлевых дистиллятов нефти.

Мылонафт — мазеобразный продукт от соломенно-желтого до темно-коричневого цвета, с неприятным запахом, содержащий не менее 43% нафтенатов (в пересчете на кислоты), 9—15% неомыляемых веществ, 4—6% минеральных солей, а также воду.

Асидол-мылонафт, также содержащий свободные нафтеновые кислоты, получают обработкой мылонафта серной кислотой. Мылонафт и асидол-мылонафт применяют в качестве эмульгаторов, заменителей жиров в мылонаваренном производстве. Мылонафт иногда используют как моющее и дезинфицирующее средство [269].

Предложенный Е. С. Останним [155] метод применения на песках окрестностей Кара-Богаз-Гола рапы (концентрированный раствор солей) для закрепления поверхности песков от раздувания не может быть использован при лесоводческом и растениеводческом освоении песков вследствие вредного воздействия вносимых солей на растения.

Синтетические мелиоранты подвижных песков

К синтетическим мелиорантам подвижных песков относят низко- и высокомолекулярные поверхностно-активные вещества анионного, неионного и катионного типов. Эти вещества, растворяясь в воде, понижают ее поверхностное натяжение и обладают способностью проводить электрический ток. Поэтому высокомолекулярные поверхностно-активные вещества относятся к типу полиэлектролитов.

К полиэлектролитам относят такие полимеры, в молекулах которых имеются группы, обладающие кислот-

ными или основными свойствами: COONH_2 ; SO_2OH ; $\text{PO}(\text{OH})_2$; NH_2 ; NOH и др. В зависимости от характера групп полиэлектролиты представляют сильные или слабые кислоты, основания или их соли.

Синтетические мелиоранты для песка можно получить из мономеров или путем переработки ряда технических продуктов, а также из природных и синтетических полимерных материалов.

Поверхностно-активные вещества

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) можно применять при мелиорации подвижных песков как склеивающие агенты получения связнодисперсной системы песка. Например, создание структуры песка на основе Э-1 [28] или в качестве добавок для повышения эффективности действия других мелиорантов (например, повышение адгезии битума к песчаным частицам) [147].

Молекулы поверхностно-активных веществ, способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая избыток межфазной поверхностной энергии, являются дифильными и состоят из гидрофобной и гидрофильной частей. Гидрофобная часть всегда неполярна и состоит из алкильной или алкиларильной группы. Гидрофильная часть молекулы ПАВ полярна и вследствие дипольного взаимодействия с молекулами воды определяет растворимость ПАВ в ней. Гидрофильной частью являются карбоксильная, сульфатная, сульфонатная и другие группы, а также группы $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ или группы, содержащие азот либо фосфор. В зависимости от заряда (это определяется природой и структурой гидрофильной части молекул) поверхностно-активные вещества делятся на анионоактивные, катионоактивные, амфолитные (амфотерные) и неионные [270—273]. Если органический ион заряжен отрицательно, то это анионоактивное вещество, если положительно — катионоактивное. Амфотерные ПАВ в кислом растворе проявляют катионоактивные свойства, а в щелочном — анионоактивные. Неионные ПАВ в воде не образуют типичных ионов. Препараты по каждому из этих классов ПАВ, выпускаемые промышленностью в Советском Союзе и за рубежом, приведены в [130, 274].

Наиболее известные анионоактивные ПАВ — карбоновые кислоты (например, олеиновая кислота) и их производные (мыло, олеат натрия). Промышленное производство их по своему экономическому значению превосходит производство других анионоактивных ПАВ [275]. Алкиларилсульфонаты относятся к наиболее распространенным во всем мире анионоактивным ПАВ.

Анионоактивными ПАВ являются синтетические алкилсульфаты (обычно натриевые соли алкилсульфокислот, которые в США составляют 1/4 часть производства алкиларилсульфокислот), органические соединения, содержащие фосфор (например, фосфоаминовая кислота и ее соль), серу с тремя атомами кислорода (алкилсульфонаты) или с двумя атомами кислорода (сульфоаминовая кислота и другие аналогичные соединения). К алкилсульфонатам относят препарат «Прогресс» — натриевая соль синтетических сульфоспиртов, ДНС — дипатриевая соль моноалкилсульфонотарной кислоты, а также сульфонат, изготавливаемый из керосина. Алкиларилсульфонатами являются сульфонол НП-1 — додецилсульфонат на основе тетраметров пропильена с разветвленной боковой цепью, сульфонол НП-3 — додецилбензосульфонат на основе альфалолефинов с прямой боковой цепью, хлорный сульфонол (керилбензосульфонат), смачиватель НБ — сульфированный продукт конденсации нафталина с бутановым спиртом, диспергатор НФ — натриевая соль метилбензанафталин сульфокислоты, препарат БМС-8 — композиция из 22—25% сульфонола НП-1 или хлорного сульфонола, триполифосфата, метасиликата натрия, карбоксиметилцеллюлозы и алкилолемида, азолаты А и Б, детергент ДС, некал и т. д. Сюда же относят и препараты ГСК — Na — натривой соли алкиларилсульфокислот, получаемые сульфированием ароматических углеводородов газоконденсата серным ангидридом в токе воздуха [276]. Коммерческие названия анионных ПАВ и композиций из них весьма разнообразны: НДС, ωО, Е, хилолин ОВ, метавупон, фантарен, синтапон СР и α, дуопон 30 и 40, сульфоселен СК, вомуни МГ, вотамол ωS, молатин Р и многие другие.

Большинство катионоактивных ПАВ — четвертичные аммониевые или нечетвертичные (нитрилы, амины) основания. К катионным ПАВ, не содержащим азот, относят производные сульфония. Препараты, имеющие коммерческие названия — бетаноле, синтегал 20, синтегал

U-7, марвелан FT и SF, марвелан SFL, КХ сиктомин КХ, тетрамон С являются катионоактивными ПАВ и их композициями. В СССР из катионных ПАВ широко применяют алкомоны ОС-2 и ОС-2Н (четвертичные соли дэтиламмонийметилдигликолевого эфира высших жирных кислот), выравниватель АХ (четвертичная соль дэтиламинометилдигликолевого эфира алкилфенолбензолсульфокислоты), катомин А (триэтилкалбензилдммонийхлорид), катанин А (параалкилбензилпиридиний хлорид с 16—18 атомами углерода в алкильной цепи), арквад S-50 и арквад Т-50 (производные моноалкилтриметилчетвертичного аммония), S-производные на основе соевого масла и Т-производные на основе таллового масла, карбозолон О м С (четвертичная аммониевая соль 1-оксизтил-2-гептадецилпимидазолин), сульфамиды ОЭ-10, ОЭ-5 — оксизтиллированные сульфамиды, карбозол О (диметилдоксиэтилтриазол), аламин О (смесь ди- и триметилстеариламида), препарат 101 (стеариламинометилпиридиний хлорид), АНП-2 (солянокислые первичные амины), препарат Э-1 (смесь алкилбензонафтил, антрацил-пиридиний хлоридов) [277], также являющиеся катионоактивными ПАВ.

К амфотерным ПАВ относят вещества, в цепи молекул которых имеются функциональные группы, обладающие основными и кислотными свойствами. В кислой среде за счет высокой степени диссоциации аминогрупп амфотерные ПАВ проявляют катионоактивные свойства. В щелочной среде карбоксильные группы, имеющиеся в этих соединениях, наделяют их анионоактивными свойствами. Промышленность пока выпускает пробные партии амфотерных ПАВ, которые еще не получили широкого применения в народном хозяйстве.

Ненонногенные ПАВ занимают второе место среди всех выпускаемых промышленностью и используемых в народном хозяйстве. Это связано со снижением стоимости их производства за последнее время из-за доступности сырья и возможности регулирования свойств и числа химических инертных гидрофильных групп, а также длины гидрофобной части молекул, что расширяет область применения этого класса ПАВ.

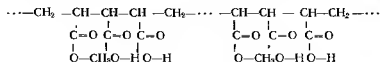
Производные в СССР ненонногенные ПАВ (ОН 4, ОП-7, ОП-10 и др.) являются продуктами взаимодействия алкилфенолов с окисью этилена [270, 273]. Препараты ОП обладают универсальным действием и представ-

ляют полиэтиленгликолевые эфиры изооктилфенола (содержащие различные количества оксигетиленовых групп); нафтенокси — смеси полиэтиленовых эфиров нафтеновых кислот; проксополи и проксамины — блок сополимеры оксигетилена и пропилен; синтанолы — оксигетилированные спирты; стеарокс-6 — полиглицерольный эфир стеариновой кислоты; препарат ОС-20 — продукт реакции 20 молей окиси этилена и смеси жирных кислот; препарат ОФ — полиоксигетилированный фенол, содержащий 25—30 молей окиси этилена; препарат АРС-295 — блокполимер окиси этилена и пропилен на основе алкилрезорцинов; препарат ФПК-295 — блок-полимер окиси этилена и пропилен на основе двухатомных фенолов; препарат НЛС-145 — алкилфенольный блок-полимер окиси этилена и пропилен.

К коммерческим импортным пеногенным ПАВ относятся превоцелл W-ON-100; сапаль OF; превоцелл W-OF-400; превоцелл E-O (бутилаль O); лисаноль Nv, кококс Ж-109, полилфенол-этоксилат, бероль ЕМН, торгитрол-NPv, нонген ЕА-120 и ЕА-130, акрополь NX-100, вофалаповая соль ЕМ, словген SMK, марвалон, словавин SR-100, словасол — O и др.

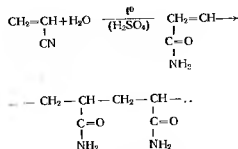
Полиэлектролиты на основе мономеров

Опубликовано большое количество патентов с описанием методов получения водорастворимых полиэлектролитов из мономеров. Последние должны иметь функциональные группы, обладающие большой гидрофильностью и способностью к полимеризации. В качестве таких мономеров сравнительно часто используют акрилонитрил, акриловую и метакриловую кислоты, фуран и др. [225, 226]. Синтез полиэлектролитов осуществляется проведением реакции полимеризации одного мономера или сополимеризации (сополиконденсации) двух мономеров при различных их соотношениях. Так, американский препарат CRD-186, выпускаемый в виде белого порошка, представляет сополимер винилацетата и малеиновой кислоты [225]:



Кальциевая соль этого полимера носит название VAMA.

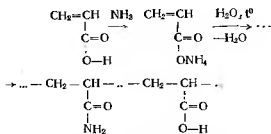
Продукты полимеризации амидных мономеров известны под названием полиакриламидных полиэлектролитов. Для их получения используют акриловую кислоту или ее производные. Последние можно получить непосредственно в реакционном сосуде, где осуществляется полимеризация. При этом может иметь место реакция полимеризации или сополиконденсации. М. Н. Савицкая [278] получила препарат ПАА из нитрила акриловой кислоты, заменив нитрильную группу на амидную с последующей полимеризацией в присутствии окислительно-восстановительной смеси по реакции



Очистка от серной кислоты продуктов реакции производится пропусканием аммиака или извести. В технике такой способ очистки носит название аммиачный или известковый [279]. В случае нейтрализации известью образуется известковый ПАА, представляющий собой сополимер акриламида ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$) и акрилата кальция ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOCaOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$)

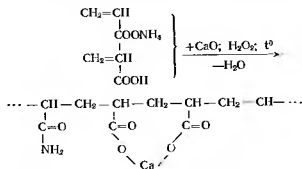
Известковый ПАА содержит обычно 5—9% полимера, не более 5% кальция и представляет собой густую массу. Содержание полимера в аммиачном ПАА составляет 4—6%, сульфата аммония — не более 13% [132]. Благодаря наличию карбоксильных групп в молекуле, ПАА является анионным полиэлектролитом, диссоциирующим в водных растворах.

К. С. Ахмедов и К. В. Погорельский [280] на основе мономера акриловой кислоты и сухого аммиака получили аналогичный полимер, названный ими ПАА-1:



В результате реакции полимеризации, сопровождающейся выделением большого количества тепла, получается пористый продукт. Затвердевшая губчатая масса легко растирается в порошок. ИК-спектроскопическими исследованиями ПАА-1 [281] выявлены характерные полосы поглощения карбонильной группы с частотой 1675 см^{-1} и симметричных деформационных колебаний группы $-\text{NH}_2$ [282] с частотой 1520 см^{-1} . На основании этих данных сделан вывод, что в цепи макромолекулы полимера присутствует функциональная группа CONH_2 , характерная для полиакриламидных препаратов [283]. При хранении ПАА-1 или его водных растворов происходит гидролиз группы $-\text{CONH}_2$ с образованием COONH_4 [284].

Насыщением акриловой кислоты окисью кальция в сухом аммиаке в присутствии перекиси водорода получен полимер Ca — ПАА [280, 285]. Реакция идет по схеме.



Са—ПАА—порошок белого цвета, хорошо растворимый в воде.

Анализ спектров поглощения инфракрасных лучей показывает, что для всех рассматриваемых полимеров

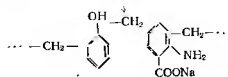
характерны свободные гидроксильных групп и также карбонильных групп в области частот 3200–3600 см⁻¹. При замене сила на аминогруппу (—NH₂) происходит смещение полосы поглощения карбонильной группы в сторону низкой частоты [225, 284].

Алкиларильные полиэлектролиты получаютсоясополи-
конденсацией антрилиевой кислоты и сополимеризацией
акриламида и акриловой кислоты [286].

Сополикондесацию антралиновой кислоты и фенола с формальдегидом проводили стандартным способом синтеза фенолформальдегидных полимеров в присутствии кислых катализаторов. Исследовано влияние соотношений антралиновой кислоты и фенола на выход и физико-химические свойства полученных полимеров. При этом соотношение суммы антралиновой кислоты и фенола к формальдегиду составило 1:1. Выход полимера увеличивается по мере роста содержания фенола и достигает максимального значения при молекулярном соотношении $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ к антралиновой кислоте 2:1, и далее остается постоянной. Реакция идет через образование метилольных соединений путем замещения атома водорода, находящегося в орто- или паразоложных к амину в антралиновой кислоте и к гидроксилу в феноле и дальнейшей конденсации с образованием макромолекулярной цепи.

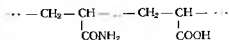
Полученные образцы очищали от возможных, не вступивших в реакцию сополиконденсации мономеров, путем подбора растворителя и осадителя. ИК-спектроскопические исследования показали наличие полос 3400—3200 и 1360 см⁻¹, характерных для —ОН-группы, 2930, 1700 см⁻¹ — валентным и деформационным колебаниям —СН₂ и —СН-групп, 1610—1600, 1175 см⁻¹ — колебаниям ароматического ядра, 1520, 1450 — деформационным колебаниям.

Элементарное звено полнэлектrolита можно предста-
вить в виде

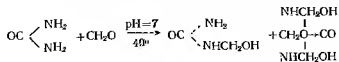


Сополимеризация акриламида и акриловой кислоты проведена в массе и водных растворах в присутствии инициаторов радикальной полимеризации. Сополимеризация мономеров в массе — реакция экзотермическая, сопровождается выделением углекислого газа и аммиака и вспениванием массы, что, по-видимому, связано с окислением акриламида и циклизацией функциональных групп мономеров.

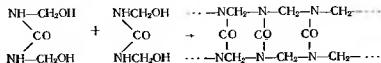
На ИК-спектрах сополимера акриламида с акриловой кислотой имеются полосы поглощения при 3355—3420, 3215 см^{-1} , характерные для амидных групп, 2950 см^{-1} — валентным колебаниям — CH -групп, 1720, 1420, 1460 см^{-1} — валентным и деформационным колебаниям — C=O -групп в COOH , 1670, 1620 см^{-1} — валентным колебаниям — C=O -групп в амидных. По-видимому, продукт полимеризации акриламида с акриловой кислотой в водном растворе является полимером, обладающим линейной структурой. Стронием элементарного злема можно представить в следующем виде



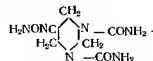
Мочевиноформальдегидные конденсаты. Как сообщается в некоторых источниках [287], МФ содержат определенный процент различной степени конденсации мочевины, формальдегида, фурфурола или аммиака.



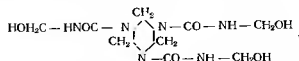
МФ-смолы под действием таких факторов, как старение pH или дисперсионная среда могут циклизироваться в виде трехмерной или сетчатой структуры с линейным размещением активных групп



В силу свойств первичных аминов циклизация протекает с образованием тримера, сходного с меламином

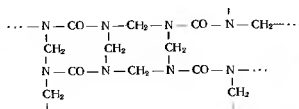


Боковые группы — CONH_2 ведут себя как амидные радикалы, образуя соединение



которое обладает повышенной реакционной способностью, в результате чего возможно образование межмолекулярной связи.

Можно допустить, что в предельно идеальной структуре основным звеном является остаток диметиленоченины



Внутри сетки остается небольшое количество метиленовых радикалов, некоторые из них свободные. Эти радикалы оказывают влияние на стойкость препарата к воде и химическим реагентам, так как представлены гидрофильными и химически активными группами, богатыми водородными связями.

Изучаемые мочевиноформальдегидные конденсаты представлены марками МФ-17, МФФ и МФН-155, а также винопластом. Эти смолы промышленного производства (модифицированные системы) представляют вязкие жидкости от молочно-белого до желтого цвета, с запахом формальдегида, хорошо растворимы в воде в любых соотношениях: содержание сухих веществ 40—60%, азота—30—50, свободного формальдегида — 2,5%, общего

азота в аминопласте с наполнителем — гидросульфита целлюлозы — 39,1%.

Полиэлектролиты на основе винилацетона, акриловой и метакриловой кислот (при мольном соотношении 1:4) являются продуктами сополимеризации этих реагентов в присутствии инициаторов — перекиси водорода, персульфата калия с бисульфатом натрия и динитрилизомасляной кислоты [288]. В этих реакциях сополимеризацию во всех случаях проводят при $67 \pm 1^\circ$ в течение 2 ч, затем к раствору сополимеров в воде постепенно добавляют однонормальный водный раствор едкого калия.

ИК-спектры полученных полиэлектролитов показывают, что полоса поглощения валентных колебаний гидроксильной группы присутствует в области 3450 см^{-1} , и к валентному колебанию СН-групп можно отнести полосу поглощения 2940 см^{-1} . Полосы вблизи 1410 , 1460 см^{-1} свидетельствуют о наличии в данном полиэлектролите CH_2 -групп. В спектре имеется характерная полоса поглощения в области 1740 см^{-1} , свидетельствующая о наличии в сополимере карбонильной группы, и полоса поглощения карбоксильного иона в области 1580 см^{-1} .

Работа А. Асанова [289] посвящена получению сополимеров фумаровой (ФК) и малеиновой кислот (МК) с акриламидом (АА) и диэфира фумаровой кислоты (ДЭФК) с акриловой (АК) в водных растворах термическим и фотохимическим методами иницирования радикальной полимеризации в присутствии персульфата и метабисульфата калия. Варьированием соотношения мономеров, pH и добавлением мочевины выяснены оптимальные условия сополимеризации.

Сополимеризация ФК и МК с АА при термическом методе иницирования идет не полностью. Установлено, что выход сополимеров и их состав зависят от pH среды. Наибольший выход сополимеров при pH 8. Это, видимо, связано с тем, что при данном pH комплексы, образующиеся в кислой среде между мономерами, разрушаются и процесс сополимеризации несколько облегчается.

Еще более высокий выход сополимеров (до 94%) при оптимальных соотношениях мономеров — ФК:АА и МК:АА, 1:4 и 1:5 — наблюдается соответственно, если в систему введена мочевина, роль которой сводится, согласно Каргину, к образованию комплексов мочевины с

мономером, что способствует радикальной сополимеризации. Фотохимический метод иницирования радикальной полимеризации этих сополимеров повышает выход их до 99—100%.

При сополимеризации ДЭФК с АК выход и состав сополимеров также зависят от соотношения мономеров и условий проведения реакции. Амидирование сополимеров ДЭФК с АК, полученное при установленных оптимальных условиях, проводили в 25%-ном растворе аммиака при температуре 60° в течение 6 ч.

Реакция амидирования в этих условиях проходит вполне удовлетворительно, на что указывают содержание азота, кислотных и эфирных чисел сополимеров. Образцы полимеров, полученных термическим методом в оптимальных условиях сополимеризации, — ФК с АА (1:4) и МК с АА (1:5), — условно названы ФААТ и МААТ, а полимеры, полученные при тех же соотношениях фотохимическим методом, — ФАА и МАА. Сополимер ДЭФК с АК назван ДЭФАК, продукт амидирования последнего — АФАК. Ниже приведены характеристики этих полиэлектролитов (табл. 24).

Таблица 24
Некоторые физико-химические характеристики полиэлектролитов

Показатель характеристики	Образец						
	ФАА	ФААТ	МАА	МААТ	ДЭФАК	АФАК	ПАА
Содержание азота, %	14,9	15,1	15,4	15,6	—	6,0	14,6
Кислотное число в Н-форме, мг КОН г	268	238	230	222	521	523	204
Плотность, г/см ³	1,38	1,37	1,36	1,36	1,40	1,39	—
Молекулярный вес, М · 10 ⁻⁶	4,78	0,62	4,10	1,80	—	—	4,56

Химическая природа функциональных групп, наличие внутри- и межмолекулярных водородных связей в образцах синтезированных сополимеров установлены по поглощению ИК-спектров.

ИК-спектры для образцов ФАА, МАА, ФААТ, МААТ мало отличаются от спектра промышленного образца

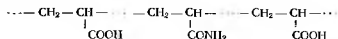
ПАА. Они показывают интенсивное поглощение при 1670 см^{-1} с небольшим сателлитом при 1620 см^{-1} , характерное для валентных колебаний СО-групп в амидах, связанных водородными с карбоксильными группами, что приводит к поглощению в широкой области $3000-3450 \text{ см}^{-1}$ и небольшому поглощению в области 1230 см^{-1} . Имеются полосы поглощения средней интенсивности в области 2940 см^{-1} , характерные для валентных колебаний карбоксильных групп.

Сравнение ИК-спектров поглощения ДЭФАК с продуктами его амидирования АФАК показывает существенное изменение в спектре поглощения. В области $1180-1280 \text{ см}^{-1}$ интенсивность пика, характерного для поглощения сложнэфирных групп, значительно уменьшается в результате амидирования и появляется новая область в спектре поглощения $2820-2860 \text{ см}^{-1}$, относимая к поглощению протонизированного амида.

Полиэлектролит на основе акриловой кислоты, углекислого и двузамещенного фосфорнокислого аммония [2901]. Для этой цели полимеризацию акриловой кислоты (АК) проводили при $78-80^\circ$ в массе при $0,01-0,5$ моль/л перекиси водорода с одновременным амидированием карбоксильных групп АК углекислым аммонием в одну стадию. Полимеризация начиналась через $5-20$ мин с выделением углекислого газа, незначительного количества аммиака, паров воды; температура реакционной массы самопроизвольно поднималась до $110-125^\circ$. При этом образовывалась мягкая пористая масса, которая после затвердения легко измельчалась в порошок. Исследовано влияние соотношения количества акриловой кислоты и углекислого аммония на выход полученных порошкообразных ВРП, условно названных ПАУ. Установлено, что выход полиэлектролита ПАУ зависит от соотношения акриловой кислоты и углекислого аммония в бинарной смеси компонентов и достигает максимального значения при молярном соотношении АК к углекислому аммонiu 2:1.

ИК-спектроскопические исследования показали наличие полос $3345-3420, 3210 \text{ см}^{-1}$, характерных для амидных групп, 2950 см^{-1} — валентных колебаний — СН-групп; $1720, 1620, 1460 \text{ см}^{-1}$ — валентных и деформационных колебаний — СО в — COOH-группах; $1670, 1620 \text{ см}^{-1}$ — валентных колебаний — СО-групп в амидах и 1560 см^{-1} колебаний — COO⁻ и NH₃⁺-карбоксилат-

ной группы. На основании химических, потенциометрических, ИК-спектроскопических анализов, элементарное звено водорастворимого полиэлектролита ПАУ можно представить в виде

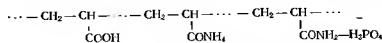


Полимеризацией акриловой кислоты в массе в присутствии двузамещенного фосфорнокислого аммония получены также порошкообразные ВРП, условно названные ПАФ. Условия получения водорастворимого полиэлектролита ПАФ идентичны условиям получения ПАУ, описанным выше. В этом случае инициатором выбрана перекись водорода в количестве $0,06$ моль/л и температура 80° . Установлено, что с ростом температуры выход полиэлектролита увеличивается. Выход водорастворимых полиэлектролитов серии ПАФ с ростом содержания акриловой кислоты увеличивается и достигает максимального значения при молярном соотношении акриловой кислоты и двузамещенного фосфорнокислого аммония как 2:1. При дальнейшем росте содержания акриловой кислоты выход снижается, так как реакция принимает все более выраженный экзотермический характер и усиливается процесс деструкции цепи при высоких концентрациях мономера. Процесс полимеризации идет с одновременным амидированием — COOH-групп двузамещенным фосфорнокислым аммонием и образованием —COONH₄—CONH₂-групп за счет взаимодействия NH₄⁺ с карбоксильными группами, а остающаяся H₃PO₄ образует водородную связь с амидной группой.

Присутствие фосфоросодержащей группы в составе полиэлектролита ПАФ установлено элементарными химическими, ИК-спектроскопическими анализами, а функциональный состав рассчитан по выведенным нами уравнениям на основе данных потенциометрического титрования. ИК-спектроскопические исследования указывают на наличие полос поглощения $3345, 3220 \text{ см}^{-1}$, характерных для амидных групп, 2950 см^{-1} — валентных колебаний — СН-групп, $1720, 1420, 1460 \text{ см}^{-1}$ — валентных и деформационных колебаний — СО в — COOH-группах, $1670, 1620$ — валентных колебаний — СО в амидах, 1560 — колебаний — COO⁻ и — NH₃⁺-карбоксилатной группы и

980 см^{-1} относится к колебаниям связи —P—N в группе —CONH₂·H₂PO₄.

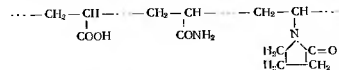
Формула элементарного звена этого полиэлектролита



Полиэлектролит на основе реакции сополимеризации акриловой кислоты и винилпирролидона в присутствии мочевины. Продукты сополимеризации, проведенной при 70—75°, набухают, но не растворяются в воде.

С целью амидирования карбоксильных групп и получения водорастворимых полиэлектролитов сополимеризация винилпирролидона (ВП) и акриловой кислоты (АК) проведена в присутствии мочевины (М). Водорастворимые полиэлектролиты на основе винилпирролидона, акриловой кислоты и мочевины (условно названные СВМ) получены при различной концентрации воды и соотношений компонентов реакции. Максимальный выход наблюдается при концентрации воды 30—40% и мольном соотношении мономеров ВП:АК:М=1:1:1. Сополимер СВМ желтоватого цвета, растворяется в воде. Полиэлектролиты очищаются от не вступивших в реакцию сополимеризации мономеров путем селективного подбора осадителя.

ИК-спектроскопическим исследованием установлены полосы поглощения, характерные для 3450, 3200 см^{-1} — амидных групп, 2950, 2050 см^{-1} — колебания СН-групп, 1725, 1460 — валентные и деформационные колебания —C=O в неконъюгированных —COOH-группах, 1660 — колебания —CO в кольце, связанном с азотом, характерны для лактамного кольца. Строение элементарного звена водорастворимого полиэлектролита СВМ можно представить в виде



Получению водорастворимого полиэлектролита из очищенной акриловой кислоты и метасиликата натрия посвящена работа [291]. Опыты проводились при различных

соотношениях реагирующих компонентов и количества инициатора, варьировались температура и время реакции. Выяснено, что реакция полимеризации акриловой кислоты в присутствии метасиликата натрия и инициатора — перекиси водорода — протекает как в кислой, так и щелочной средах, и получаемые продукты реакции отличаются физико-химическими свойствами. Это позволило проводить реакцию полимеризации акриловой кислоты целенаправленно, получая полиэлектролиты, обладающие определенными химическими свойствами. Навеска метасиликата натрия (С) и количества акриловой кислоты (АК) взяты в весовых соотношениях С:АК — 8:1, 4:1, 2:1. Опыты, проведенные без введения инициатора, показали, что до 100° и более полимеризация акриловой кислоты при метасиликате натрия не идет.

Поэтому ввели инициатор — перекись водорода. Одну серию опытов провели при различных концентрациях инициатора, а другую — с 1%-ной перекисью водорода (от веса АК). Температура внутри реакционной колбы во всех случаях поддерживалась в пределах 78—80°. Смесь исходных реагентов нагревали в незамкнутой системе в течение 25—30 мин. Во всех вариантах опытов через 20 мин образовался густой однородный расплав с исчезновением запаха акриловой кислоты, а затем через 5—10 мин мгновенно всплывалась расплавленная масса, при этом температура внутри реакционной колбы самопроизвольно поднималась до 120°.

При весовых соотношениях С:АК—4:1, 2:1 получена вспучившаяся рыхлая масса белого цвета, легко истирающаяся в порошок, а при 8:1 — клейкая тягучая масса. Полученные полиэлектролиты хорошо растворяются в воде. В случае проведения реакции полимеризации с возвращением выделяющейся воды в реакционную среду смесь акриловой кислоты и метасиликата натрия при весовых соотношениях С:АК—8:1, 4:1, 2:1 в присутствии 1% H₂O₂ (к весу АК) нагревалась в течение 120 мин. Изучена кинетика реакции в интервалах 30, 60 и 120 мин по изменению удельной вязкости водных растворов продуктов реакции. Результаты экспериментов показали, что реакция получения полиэлектролитов в основном заканчивается через 30 мин. Дальнейшее продолжение процесса полимеризации (до 120 мин) незначительно повышает вязкость водных растворов полиэлектролитов. Во всех опытах, проведенных в замкнутом цикле, получены вязкие, клей-

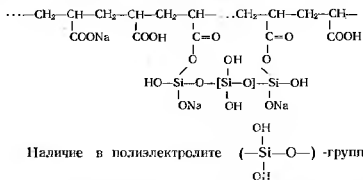
кие, прозрачные массы, хорошо растворимые в воде. Полученные полиэлектролиты условно названы препаратами серии «АКС-1». Выход препаратов по акриловой кислоте составляет 95–98% (табл. 25).

Таблица 25

Содержание основных компонентов в полиэлектролитах, %

Метасиликат натрия	Акриловая кислота	SiO ₂										В полиэлектролите	
	H ₂ O ₂	Выход продукта	Потери в виде воды	в исходной смеси						NaOH	Своб. акриловая к-та	C	H
				в поли-электролите связанного	свободного	NaOH	Своб. акриловая к-та						
66,7	33,0	0,30	83,8	16,0	14,03	14,0	13,7	—	—	0,6	12,04	5,20	
79,8	20,0	0,20	85,4	14,0	16,9	16,8	8,3	8,2	1,70	3,8	11,8	5,37	
88,9	11,0	0,10	83,7	6,0	18,77	18,7	6,1	13,3	2,8	0,22	11,7	5,68	

Предположительно элементарное звено полиэлектролита можно представить следующим образом:



указывает на то, что этот полимер наряду со склеивающей способностью должен обладать и эффектом силикатизации при наличии солей, всегда имеющихся в песках.

Катионными полиэлектролитами являются четвертичные аммониевые соли на основе полистирола и поливинилтолуола [278]. Полиэлектролит — N-бензидиметиламмонийхлорид $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NC}_2\text{Cl}_4]$,

или ВА-2 с молекулярной массой $5 \cdot 10^4 - 10^5$. Есть и другие катионные полиэлектролиты — ВА-102, Ва-212 — соли четвертичных пиридиновых оснований на основе полиметилвинилпиридина и др.

Катионные водорастворимые полиэлектролиты получены на основе полистирола и полифенилэтилена хлорметилированием полимеров с последующим аминированием КВРП [292]. Хлорметилирование полимеров проводится в присутствии монохлордиметилового эфира, одновременно являющегося хорошим растворителем для использованных полимеров.

Во избежание структурирования исходных полимеров реакцию хлорметилирования осуществляют при большом избытке хлорметилирующего агента и в присутствии катализатора хлористого цинка. Синтезированный хлорметилированный полистирол и полифенилэтилен — белые порошкообразные продукты, растворимые в бензоле, диоксане, диметилформамиде и других органических растворителях. Поливинилбензилхлорид синтезирован блочной полимеризацией винилбензилхлорида, синтезированного хлорметилированием этилбензола, последующим бромированием этилбензилхлорида и дегидробромированием продукта бромирования.

Аминирование хлорметилированного полистирола, полифенилэтилена, поливинилбензилхлорида проведено в растворе диоксана. При синтезе КВРП в качестве аминующих агентов применены триметиламин, триэтиламин, пиридин. Реакцию аминирования проводили при 40°. При использовании триметилamina процесс аминирования завершается быстрее по сравнению с аминированием триэтиламином. Это объясняется тем, что с увеличением количества и размера алкильных заместителей у азота в алифатических аминах скорость и степень аминирования постепенно понижаются. Реакция взаимодействия между хлорметилированным полимером и алифатическими аминами протекает быстрее и глубже, чем выше основность амина. Однако результаты аминирования хлорметилированного полистирола триметиламином и триэтиламином показывают обратную зависимость. Это объясняется более высокой основностью триэтилamina по сравнению с триметиламином, что значительно понижает скорость реакции и снижает степень замещения хлора.

Последнее обусловлено влиянием пространственного

эффекта на реакцию нуклеофильного замещения хлор-метилированного полимера аминсоединением. Ниже приведены свойства синтезированных водорастворимых полиэлектролитов катионного типа на основе полистирила, полифенилэтила и поливинилбензилхлорида (табл. 26).

Таблица 26

Характерные свойства водорастворимых
полиэлектролитов катионного типа

Полимер	Молекулярный вес исходного полиме- ра, ед. изм.	Содержание в хлор- метил-полимере, %	Аминизиру- ющий агент	Степень превра- щения, %	Содержание в амин- ированном поли- мере, %	Емкость по Cl^- и AgNO_3 , мг/экв 0,1 н NaCl
Поливинил-бензил- хлорид	55000	23,2	Пиридин- триметила- мин	97,6	5,4	3,9 0,44
				95,0	5,9	4,2 0,55
Полистирол	44000 19000	20,3 20,3	Пиридин- тримети- ламин	92,4	4,9	3,5 0,58
				90,1	5,2	3,7 0,64
Полифенилэтил	15000 6000	20,1 15,5	Триэтила- мин	78,9	2,1	1,5 —
			Триметила- мин	86,7	5,3	3,80 0,03
			Пиридин	89,5	5,6	4,30 0,01
			Триэтила- мин	61,0	2,46	1,70 —

Примечание. Продукты аминирования триэтиламинем не растворяются в воде.

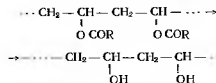
Поскольку молекула этих полиэлектролитов в водном растворе заряжается положительно, то можно надеяться на использование их в качестве мелиоранта для дисперсии песка, частицы которого в водной среде из-за поверхностного растворения заряжаются отрицательно. Благодаря взаимному притяжению разноименно заряженных частиц оструктурирование песка осуществляется при незначительных количествах полимера [293]. Сле-

довательно, полиэлектролиты этого типа являются хорошими мелиорантами для подвижных песков. Для получения связнодисперсной системы песка использован полиакриламид [294—296] при концентрации раствора 0,25—1,0% и 50—200 г/м² сухого вещества. Наблюдения велись в течение 3 лет. Прочность такой структуры достигала 800 г/см². При создании структуры в сочетании с фитомелиорацией получены положительные результаты.

Полиэлектролиты на основе синтетических полимеров

Получение водорастворимых полимеров из синтетических связано в основном с химическим изменением функциональных групп макромолекулы при сохранении степени полимеризации исходного полимера. Эти реакции, названные Штаудингером «полимераналогичными превращениями» [297], проводят с природными (целлюлоза, крахмал, каучук, полистирол, полиметилметакрилат, поливинилацетат), а также с другими высокомолекулярными соединениями.

Применение реакции полимераналогичных превращений или, как ее часто называют химических превращений полимеров [298] — единственный способ получения полимеров, для которых отсутствуют мономеры. Например, получение поливинилового спирта полимеризацией невозможно, так как мономер винильный спирт в момент его образования немедленно изомеризуется в ацетальдегид [299]. Поливинильный спирт получают гидролизом сложных поливинильных эфиров:



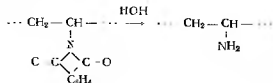
В большинстве случаев исходным веществом для синтеза поливинилового спирта служит поливинилацетат. Высокомолекулярный ПВС возможно получить иницированием триалкилбораном реакцией полимеризации поливинилацетата с последующим метанолизом [300]

Другой пример полимера, получаемого только методом полимераналогичных превращений, — поливинилмер-

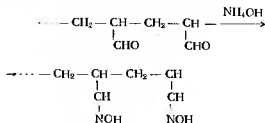
капан [30]), являющийся моделью для изучения окислительно-восстановительных свойств энзимов, содержащих тиольные группы.

Анализ литературных данных показывает, что реакцию химических превращений можно вести с полимерами, имеющими реакционно-активные функциональные группы. К таким можно отнести полиальдегиды, поликетолы, полиакролен, полиакрилинитрил, поливинилсульфохлориды, поливинилсульфотрифториды и др.

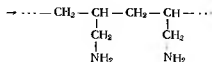
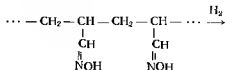
Водорастворимый поливинилиламин, представляющий собой твердое аморфное вещество, не может быть получен полимеризацией мономера. Его получают на основе реакции полимераналогичного превращения поливинилфталимида, поли-N-винилкарбонатов, поливинилсукцинимида [302]:



Исходным сырьем для получения полиакролдесниксина служит полимер полиакролеин [303]

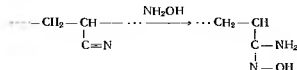


Если гидрировать полученные продукты, образуется полналлиламин по схеме



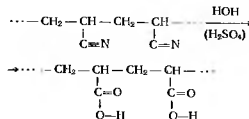
Другим продуктом для получения водорастворимых полимеров может служить полиакриламид.

Полиакрилонитрил (ПАН) также относится к полимерам, на которых осуществляется реакция полимер-аналогичных превращений. Ряд исследователей, используя эти реакции, подвергли кислотному и щелочному омылению полиакрилонитрил, растворенный в диметилформальдегиде, растворах сульфата или хлорида гидроксиланамина. В результате получили аминпроизводные по схеме



Эта реакция использована для улучшения механических свойств и окрашиваемости полиакрилонитрильного волокна [285].

При нагревании полиакрилонитрила в растворе серной кислоты (до 50% H_2SO_4) нитрильные группы полимера превращаются в карбоксильные [225, 299]:



При этом ПАН утрачивает растворимость в диметилсульфамиде и становится растворимым в воде.

Гидролиз полиакрилонитрила в растворе 75%-ной серной кислоты при непрерывном введении в раствор спирта сопровождается одновременно этерификацией образовавшихся карбоксильных групп.

F

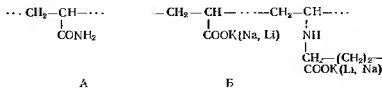


Полиакрилонитрил служит основным источником получения водорастворимых полиэлектролитов [309]. При проведении реакции полимераналогичных превращений получены полиэлектролиты серии К. В случае использования в качестве омыляющего агента NaOH по-

Таблица 27

Функциональный состав звеньев полиэлектролитов

Содержание, %			Содержание, вес. %				
N	C	H	K	-COOK	-CONH ₂	Звено А	Звено Б
12,3	47,5	6,8	9,3	20,7	19,2	30,9	69,0



А

Б

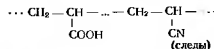
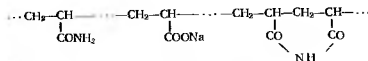
лучают K-4, Na₂SiO₃ — K-6, Na₂S — K-7; K₃PO₄ — K-7 и т. д. [310].

Таким образом, полиэлектролит K-4 является продуктом неполного омыления ПАНa NaOH при соотношении реагентов 1:0,4 при 90—95° в течение 2 ч. Препарат выпускается на опытно-промышленной установке в виде 10%-ной густой пасты [311, 312].

При взаимодействии ПАНa с раствором моносилката (соотношение реагентов 1:5) в тех же условиях получают препарат K-6 в виде 16%-ной густой массы, легко осаждаемой спиртами из водного раствора. Оба препарата хорошо растворяются в воде. По элементарному составу K-4 и K-6 существенно различаются содержанием азота и углерода.

Состав K-6 [313], высушенного при 100—150° и пересажженного, отличается от исходного только содержанием углерода, что, возможно, связано с адсорбцией метанола препаратом во время его пересаживания. В основном оба образца K-6 почти не отличаются по своему элементарному составу.

Подробные исследования этих полимеров, в частности K-4, ИК-спектроскопическими [314] и другими методами, позволили отнести K-4 к амфотерным полиэлектролитам, в цепи макромолекул которых содержатся функциональные группы:



Сырьем для получения полиэлектролитов серии K служат не только промывленный полиакрилонитрил, но и отходы нитронных волокон, кубовый остаток производства ПАН-волокна и др. На базе их получены полиэлектролиты K-9 и серии KO [315, 316].

Для получения водорастворимого полимера K-9 из отходов волокна нитрона в лабораторных условиях в трехгорлую круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 100 г таких отходов, предварительно размельченных до 10—50 мм длины и омыляют 4%-ным раствором едкого натрия при 95—98° в течение 2,5—3,0 ч. Полученный продукт, условно названный препаратом K-9, представляет 10%-ную однородную пасту желтоватого цвета и является водорастворимым полимераналогом; он обладает также свойствами полиэлектролитов.

Полимер K-9 хорошо растворяется в воде, это объясняется наличием в нем метоксильных, карбоксильных, амидных, имидных и нитрильных групп.

Физико-химические свойства водных растворов полимера показали, что повышение концентрации дисперсной фазы приводит к увеличению удельной электропроводности, связанной с наличием структурных связей между цепями полимера. Содержание азота с увеличением времени обработки уменьшается (табл. 28).

При изучении кинетики омыления ПАН установлено, что уже через 90 мин омыление проходит на 50,4%, однако препарат еще не полностью переходит в водорастворимое состояние, частицы полимера ОНВ набухают, вероятно, за счет адсорбции щелочи на поверхности и частичной внутренней циклизации в макромолекуле волокна (см. табл. 28).

При дальнейшем омылении (через 150, 180 мин) получается легкоподвижная густая масса кремового цве-

Таблица 28

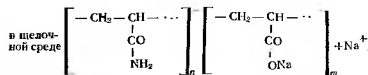
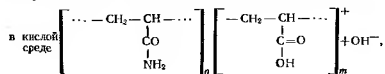
Содержание азота (определяемого по Кьельдалю),
время и степень омыления полимера К-9

Время омыления, г	Содержание азота, %	Степень омыления, %	Цвет
0,00	24,2	0,00	Слабо-розовый в нерастворенном виде Слабо-оранжевый в слабо-растворенном виде Темно-оранжевый в полурасстворенном виде Красно-оранжевый в растворенном виде Оранжево-кремовый в растворенном виде Желтоватый в растворенном виде Бледно-желтоватый в растворенном виде
0,50	20,5	15,30	
1,00	15,2	37,20	
1,50	12,0	50,40	
2,00	11,3	53,90	
2,50	10,1	59,00	
3,00	8,24	66,00	
4,00	7,30	70,00	
6,00	7,10	70,70	
8,00	6,60	72,70	
10,00	6,20	74,40	
12,00	5,80	76,00	
24,00	4,2	32,60	
48,00	3,1	97,20	

та, хорошо растворимая в воде. Функциональные группы К-9 те же, что и у полимера К-4.

В настоящее время в промышленном масштабе освоен процесс гидролиза технического полиакриламида. Гидролиз осуществляется при 50–80°. Соотношение ПАА и щелочи в растворе поддерживают равным 2,5–3,1. Содержание карбоксильных групп в гидролизованном полиакриламиде (ГПАА) составляет 20–40% [226].

Являясь амфотерным полиэлектролитом, ГПАА может диссоциировать в зависимости от pH-среды по основному и кислотному механизмам:



При значениях pH, соответствующих изоэлектрическому состоянию макромолекулы ГПАА, оставаясь в целом электронейтральными, сворачиваются в клубок. В кислой и щелочной среде макромолекулы вытягиваются в цепочки.

В практике химической мелиорации песков из вышеприведенных полиэлектролитов, полученных на основе синтетических полимеров, широкую известность завоевали полимеры К-4 и К-9, выпуск которых освоен промышленностью. Работы по переводу свободной дисперсной системы песка в связнодисперсную проводятся с 1965 г. при защите от заносов автомобильных и железных дорог, а также при защите от выдувания песка у оснований опор ЛЭП [28, 45, 171, 187, 218, 317].

ГЛАВА III

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКОЙ МЕЛИОРАЦИИ ПЕСКОВ

Научные основы химической закрепления подвижных песков

Химическую мелиорацию подвижных песков, согласно [318], следует отнести к поверхностным способам закрепления. Сущность химической мелиорации подвижных песков состоит в нанесении на поверхность песка расплавов или растворов мелиорантов-реактивов, в результате чего возникает многокомпонентная система типа песок—дисперсионная (жидкая) среда—химический мелиорант. Между компонентами этой системы могут действовать различные по природе силы отталкивания, обуславливающие стабилизацию системы, и силы притяжения, определяющие процессы агрегации на близких и далеких расстояниях. Преобладающие силы притяжения над силами отталкивания приводят к тому, что песок из свободной дисперсной системы,

в котором частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и способны независимо перемещаться, переходит в связнодисперсное, где между частицами твердой фазы действуют межмолекулярные силы, образуя своеобразные пространственные каркасы. Такие структуры песка являются носителями специфических механических свойств. Они изучаются разделом науки, возникшим на базе коллоидной химии, механики и физики твердого тела и физико-химической механики, основоположником которой является П. А. Ребиндер [5, 6, 319—322].

Физико-химическая механика — наука о влиянии поверхностных явлений на сопротивление деформации и разрушение дисперсных структур, структурных тел и материалов, другими словами, — о вкладе поверхностных сил в эти процессы.

Она возникла в результате изучения поверхностных явлений, включая исследования свойств дисперсных систем и поверхностно-активных веществ, механизма диспергирования твердых тел, а также их поверхностных слоев и влияние на эти поверхности адсорбционно-активной среды.

Физико-химическая механика выдвигает две основные задачи: первая — выяснение закономерностей и механизма физико-химических процессов получения твердых тел, структурированных дисперсных систем строительных и конструктивных материалов с заданными механическими свойствами и структурой; вторая — установление зависимости механических свойств твердых тел и структурированных систем, т. е. особенностей протекающих в них процессов деформации и разрушения от совокупности механических факторов, температуры, состава и структуры исследуемого тела и его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. В конечном счете физико-химическая механика рассматривает вопросы, связанные с проблемой прочности и синтеза высокопрочных материалов и получения дисперсных структур с заданными свойствами.

Эта новая пограничная область науки охватывает широкий круг вопросов — исследование природы и прочности материалов механизмов деформации дисперсных систем, факторов, влияющих на твердость и другие механические свойства твердых тел, но в своей основе

она относится к физико-химическим наукам. Одна из центральных проблем — изучение и регулирование влияния адсорбционно-активной среды на механические свойства кристаллов аморфных и поликристаллических тел в дисперсных системах.

П. А. Ребиндер предложил и обосновал общепринятую в настоящее время классификацию дисперсных структур, основанную на природе связи частиц, что в свою очередь определяет реологические свойства оструктуренной системы. Согласно этой классификации, структуры делятся на коагуляционные, кристаллизационные и конденсационные. Кристаллизационные структуры образуются за счет химических связей главных валентностей. При этом между частицами возникают кристаллические «мостики». Последние могут состоять из вещества самих частиц, но часто возникают при кристаллизации других компонентов системы, в особенности нерастворимых продуктов реакции в дисперсионной среде, концентрирующихся в зазоре между частицами. Кристаллизационные структуры отличаются высокой прочностью, твердостью и хрупкостью.

Коагуляционные структуры представляют подвижные пространственные сетки, образованные за счет ван-дер-ваальсовых сил и разделенные в местах связи тонкими прослойками жидкой дисперсионной среды. Такой характер связи обуславливает невысокую прочность и одновременно тиксотропность этих структур, т. е. при наложении внешней силы структура разрушается, а после снятия силы самопроизвольно восстанавливается под влиянием теплового движения.

Конденсационные структуры сходны с кристаллизационными, но различаются природой связи частиц. Роль «мостиков» играют некристаллические продукты химических реакций, например, продукты поликонденсации. Соответственно конденсационные структуры более эластичны, чем кристаллизационные.

П. А. Ребиндер [6] отмечает, что этими типами структур исчерпываются все пространственные структуры грунтов, вяжущих материалов в строительных растворах и бетонах, включая грунтовые и битумные материалы, в полимерах, керамике, стекло- и металло-керамике, металлах и сплавах. Таким образом, структура, возникающая при закреплении, а, следовательно, и химической мелиорации подвижных песков,

целиком охватывается этой классификацией структур.

Итак, научной основой получения из свободной дисперсной системы песка связнодисперсной является физико-химическая механика, а, следовательно, межмолекулярные взаимодействия между поверхностями частиц песка и структурно-кинетическими единицами (ионы, молекулы, их ассоциаты, надмолекулярные структуры) растворов (или расплавов) меллирантов, вследствие чего в зависимости от вида меллиранта образуются различающиеся по природе и прочности структуры.

Из предыдущего раздела ясно, что к дисперсиям меллирантов подвижных песков относятся истинные растворы солей, кислот, оснований, поверхностно-активные вещества, полиэлектролиты, коллоидные растворы полимеров, поверхностно-активных веществ выше концентрации мицеллообразования, водные суспензии глин без и со стабилизаторами, водная эмульсия латекса, растворы битума в нефти и маслах, расплавы битума, мазута, цементные растворы и многие другие. Нанесением дисперсии меллирантов на поверхность подвижных песков создается дисперсная система песок—дисперсионная среда—меллирант. В ней между частицами дисперсной фазы через прослойку дисперсионной среды, содержащей меллирант, протекают процессы структурообразования; механическая прочность этой структуры возрастает с удалением (испарением) дисперсионной среды. Уплотнение благоприятствует увеличению прочности структур. Природа этой структуры зависит от вида химического меллиранта. По этому поводу П. А. Ребиндер отмечает, что цементные растворы, бетоны на основе разнообразных вяжущих материалов дают типичные кристаллизационные структуры. Глинистые суспензии, сырые керамические массы способствуют образованию коагуляционной структуры, переходящей в конденсационную при подсушивании и уплотнении. Если происходит выкристаллизовывание новообразований (солей), то образующаяся кристаллизационная структура упрочняет коагуляционную (конденсационную) структуру. Битумы и материалы, изготовленные на их основе, при достаточно низкой температуре (ниже температуры плавления) являются конденсационными или конденсационно-кристаллизационными структурами за счет кристаллизации углево-

дорода, а при повышенных температурах — коагуляционными структурами, текучесть которых при достаточно высокой температуре переходит в ньютоновскую вязкость высоковязких жидкостей. Типично конденсационными являются структуры, образующиеся в оводненных студиях кремнекислоты, в полимерах. Конденсационными структурами являются и структуры отверженных смол. Связи в таких пространственных конденсационных структурах химические [6].

Естественно, при поверхностном закреплении подвижных песков с применением того или иного меллиранта возникает одна из этих структур. Прочность контакта между зернами песка в связнодисперсной системе, а, следовательно, прочность поверхностной песчаной корки определяются природой поверхности частиц твердой фазы, видом и степенью оструктуренности дисперсии меллиранта. Кинетика образования структуры связана со скоростью процессов взаимодействия меллирантов с субстратами, в частности адсорбцией, адгезией и т. д. Отсюда следует, что эффективность проводимого мероприятия по меллирации подвижных песков во многом зависит от размера и формы частиц меллирантов в их дисперсиях, возможных изменений форм и размеров этих частиц, концентрации раствора, содержания присутствующих посторонних веществ, ионной силы раствора и т. д.

Современные теории неводных и водных растворов, растворов полимеров и поверхностно-активных веществ позволяют предопределять необходимые при меллирации подвижных песков свойства растворов (дисперсии) меллирантов. Так, для растворов электролитов — это возможность растворения поверхности песка в них, образование нерастворимых поверхностных соединений, обладающих свойством выкристаллизовываться и тем самым способствующих образованию кристаллизационных структур. В случае нефтей или битума, надо полагать, эффект меллирации максимален при адгезионном взаимодействии всей поверхности зерен песка с меллирантом и когезионном взаимодействии между молекулами меллиранта, находящегося в порах песка. Концентрация дисперсии меллиранта или его текучесть должны обеспечить адгезионные и когезионные процессы и предохранить от растекания меллиранта в глубь песка. Выкристаллизовывание твердых углеводородов —

парафинов, церезинов — способствует образованию конденсационно-кристаллизационных структур.

В случае полиэлектролитов и поверхностно-активных веществ мелиорация успешно протекает при условии, когда вероятность столкновения молекул растворенных веществ в растворе доведена до минимума. Растекание дисперсий этих мелиорантов в песок уменьшается добавлением в них коллоидной глины. При этом происходит взаимодействие между частицами глины и мелиоранта, между мелиорантом и песком и т. д. В системе песок — глина — мелиорант возникают коагуляционные структуры, прочность которых возрастает с удалением (испарением) дисперсионной среды.

Наличие углеводородных радикалов в молекулах поверхностно-активных веществ, полиэлектролитов ограничивает их растворимость в воде вследствие межмолекулярных взаимодействий между углеводородными радикалами в растворах поверхностно-активных веществ или между функциональными группами в дисперсиях полиэлектролитов. Это усиливает возникновение мицелл в растворах поверхностно-активных веществ и глобулизацию макромолекул полиэлектролитов. Нам установлено, что прочность связи между частицами твердой фазы в образовавшихся коагуляционных структурах меньше, если надмолекулярная структура полиэлектролита нефибриллярная [16, 20, 214, 225].

Поверхностно-активные вещества и полиэлектролиты в сочетании с солью, цементом можно применять в качестве закрепителя подвижных песков [323]. По-видимому, органические вещества являются добавками к минеральным вяжущим и играют существенную роль при модификации поверхности твердой фазы, реагируя прочностью возникшей при этом структуры.

Изучение процессов, протекающих в дисперсиях химических мелиорантов, важно при определении рационального расхода и условий осуществления мероприятий, связанных с закреплением подвижных песков. В связи с этим необходимо исследовать физико-химические свойства химических мелиорантов, определить зависимости свойств от концентрации, температуры, содержания посторонних веществ и т. д. Так, для растворов полиэлектролитов целесообразно определить

значение концентраций растворов, в которых протекают процессы, связанные с образованием ассоциатов макромолекул (образование фибрилл), ассоциированием фибрилл, образованием агрегатов из этих ассоциатов, возникновением объемной структуры.

Свойства растворов, суспензий и других дисперсий химических мелиорантов, а также процессов, протекающих в них и в дисперсных песках, изучаются самыми разнообразными методами исследований. Интерес представляют те из них, с помощью которых определяют макросвойства систем, являющихся чувствительными к изменениям, происходящим на молекулярном уровне. К ним относят методы электропроводности и вязкости [324].

Структурно-механические константы, необходимые для количественной оценки структурированных систем, нахождения оптимальных вариантов материалов различного состава определяются главным образом на приборах Вейлера-Рейндера (для разбавленных суспензий) и Толстого (для концентрированных дисперсий). Результаты, полученные на этих приборах, а также данные по адсорбции, адгезии и др. позволяют исследовать процессы структурообразования в дисперсных системах.

Накопленный опыт по методам закрепления подвижных песков позволяет подразделить их на «жесткие» и «мягкие». К «жестким» методам относятся способы, сочетающие закрепление с уплотнением или другими методами, вследствие чего поверхность песка приобретает определенную прочность. Такие способы закрепления, по определению С. С. Морозова [318], должны базироваться на всестороннем и глубоком изучении поверхностных, химических и физико-химических явлений, возникающих и протекающих на границе раздела частиц грунта (песка) и мелиорантов. При «мягком» закреплении подвижных песков меры по химической мелиорации должны сопровождаться агро-мелиоративными приемами, как при закреплении подвижных песков водорастворимыми полиэлектролитами [28, 45, 187]. Отметим, что при таком способе закрепления поверхностная песчаная корка, обладая достаточной устойчивостью против ветровой эрозии, имеет пористость, благоприятствующую появлению молодых побегов пу-

Зависимость времени истечения (с) через капилляр
вискозиметра 200 мл в смеси масло—битум от температуры

TK	Соотношение масло—битум			
	масло	100:1	100:5	100:10
273	280	289	565	684
283	205	222	373	518
293	140	162	233	240
303	95	103	138	200
313	88	98	105	120
323	82	90	100	115
333	70	72	74	85
343	64	69	71	78
353	60	64	66	73
363	52	62	63	65
373	52	60	60	62

Структурообразование в дисперсиях некоторых химических мелиорантов

Влияние содержания битума и температуры на вязкость отработанного трансформаторного масла

При эксплуатации трансформаторных масел, как известно [168,169], они окисляются, увеличивается содержание воды в них, повышается зольность. В процессе старения увеличиваются карбоксильные и другие кислородосодержащие группы в молекуле углеводорода; это вызвано повышением кислотного числа масла. Поэтому есть основание полагать, что между молекулами окисленного масла и поверхностью зерен песка протекает донорно-акцепторное взаимодействие, это свидетельствует об усилении склеивающей способности масел по сравнению с энергетическими маслами, между молекулами которых и частицами песка только дисперсионное взаимодействие.

С ростом температуры вязкость отработанного масла меняется: до 40° она снижается сильно, а при дальнейшем повышении — незначительно. Вязкость при 100° в 4,5 раза меньше, чем при 0° [169].

Масло является растворителем для битума. Сравнительно небольшие молекулы отработанных масел, разделяясь между более крупными, связанными между собой силами межмолекулярных взаимодействий молекулами битума, способствуют свободному перемещению молекул битума относительно друг друга. Все это приводит к разрушению конденсационной структуры битума: битум из хрупкого состояния переходит в вязкое, а затем в текучее и, наконец, растворится (табл. 29).

С ростом температуры в системе масло—битум протекает несколько процессов: ослабляются молекулярные силы взаимодействия между молекулами компонентов смеси, повышается интенсивность броуновского движения, увеличивается скорость проникновения молекул растворителя в межмолекулярное пространство битума. При повышении температуры до 40° вязкость смеси масло—битум в соотношении 100:10 уменьшается в 5—7 раз, а у смеси 100:1 — всего в 3 раза.

Зависимость логарифма вязкости изученных систем от обратных величин температуры по шкале Кельвина выражается прямыми линиями. Угол наклона их до температуры 40° более, чем таковой выше этой температуры (рис. 10). По-видимому, 40° следует считать критической температурой, выше которой скорость изменения вязкости протекает медленнее, чем при температуре ниже 40°. Переход от быстрого изменения вязкости с температурой к медленной с ростом содержания битума в отработанном масле смещается в сторону повышения температуры (пунктирная линия на рис. 10).

Энергию активации вязкого течения (ΔE) определяли по формуле $\eta = A(\tau) \cdot e^{\Delta E/RT}$. Расчеты показали, что искомая величина до 40° равна 11,03; 13,23; 15,10 и 16,17 дж/г·моль для масла и масла, содержащего битум, — в 1,5 и 10 вес. частях соответственно. Энергия

Сорбции битума различными материалами
(время взаимодействия 15 суток)

Наименование материала	Содержание битума в % от веса сухого вещества при обработке					
	10%-ным р-ром		25%-ным р-ром		40%-ным р-ром	
	сорбц.	вт. ч. адсорбц.	сорбц.	вт. ч. адсорбц.	сорбц.	вт. ч. адсорбц.
Песок	—	—	—	—	7,9	1,7
Сульф	4,9	1,9	6,5	1,6	—	—
Глина	5,0	4,7	11,3	6,0	9,5	4,7
Известь	—	—	—	—	14,0	11,7
Портланд-Цемент	75	2,2	11,7	5,8	17,6	15,6

Примечание. Сорбционный битум определяется по разности потерь при промывании обработанного битума и исходного материала. Адсорбционный битум — это разность потерь при промывании битумизированного материала после обработки органическим растворителем и исходного материала.

времени разные виды сорбированного битума претерпевают изменения: адгезионный битум частично переходит в адгезионно-адсорбционный, а последний — в адсорбционный. В результате количество адсорбированного битума увеличивается, адгезионный битум соответственно уменьшается. В связи с этим возрастает степень эффективности мелниорации подвижных песков. Адсорбционно-адгезионный битум благоприятно воздействует на образование кристаллизационно-конденсационного типа структуры, прочность которой, как учит физико-химическая механика, гораздо больше, чем прочность конденсационной и коагуляционной структур. Этим и объясняется, по-видимому, получение эластично-песчаной корки [67, 141] с использованием битума или жидкости, содержащей битум.

Структурообразование в водных растворах полиэлектролитов

К полиэлектролитам относятся такие полимеры, в молекулах которых имеются группы, обладающие кислот-

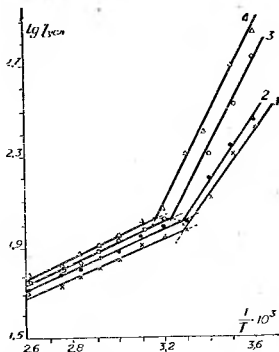


Рис. 10 Зависимость $\lg \eta_{ср} - 1/T$ обработанного масла (1) и 100:1 (2), 100,5 (3), 100,10 (4)-ной смеси масло—битум.

активации этих жидкостей выше 40° составляет 3,21; 3,62; 3,74 и 3,84 дж/г·моль. Следовательно, работы по мелниорации подвижных песков с использованием обработанной смеси—масло—битум—следует проводить при условиях, когда температура воздуха не превышает $40-45^\circ$ (см. рис. 10).

При перемещении смеси масло—битум в порах песка происходит взаимодействие не только между молекулами масла и поверхностью песка, но и между битумом и песком [327] (табл. 30).

Видно, что битум сорбируется не только глиной или глинистой фракцией грунтов, но и песком. С течением

ными или основными свойствами: — COONH_3 ; — SO_3OH ; — $\text{PO}(\text{OH})_2$; — CONH_2 ; — NH_2 ; — NOH и т. д. В зависимости от характера этих групп полиэлектролиты представляют сильные или слабые кислоты и основания или их соли. Растворение полиэлектролитов в воде, как растворение высокомолекулярных веществ в хорошем растворителе, протекает медленно. Вначале полимеры набухают, а затем в результате взаимной диффузии молекул воды и макромолекул полимера образуется однородный раствор. По современным представлениям [328, 333], водные растворы высокомолекулярных водорастворимых полимеров являются термодинамически устойчивыми системами [16, 214, 225, 334].

Макромолекулы полиэлектролитов могут диссоциировать в той или иной степени на ионы. При этом образуются высокомолекулярные и простые низковалентные ионы. По знаку заряда высокомолекулярных ионов различают анионные, катионные полиэлектролиты, макроионы которых заряжены соответственно отрицательно и положительно. Некоторые полиэлектролиты имеют в макромолекуле чередующиеся кислые и основные группы (их называют полнамфолитами — амфотерными полиэлектролитами). Полнамфолиты могут заряжаться в зависимости от pH положительно и отрицательно, а в некоторой области pH несут примерно равное количество зарядов обоих знаков.

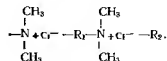
Макромолекулы полиэлектролитов, как и молекулы всех высокомолекулярных веществ, обладают достаточной гибкостью и, находясь в воде, принимают различную форму в зависимости от химической структуры полимера, его молекулярной массы, наличия в цепочке тех или иных полярных групп, содержания в воде низковалентных катионов и анионов, а также от расстояния между отдельными макромолекулами и их взаимной ориентацией. Вследствие движения и вращения отдельных звеньев форма и размер макромолекул (конформация) непрерывно изменяются, поэтому говорят только об их наиболее вероятной статистической характеристике.

В растворах водорастворимых полиэлектролитов около заряженных макроионов, вне макромолекул и внутри их концентрируются ионы противоположного знака. Таким образом, в водных растворах полиэлектро-

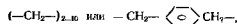
литы имеются ионы, макроионы, расположенные в углеводородной цепи макромолекул.

Сильно разбавленный раствор полиэлектролитов с гибкими цепями состоит из небольших участков, в которых полиионы с высокой плотностью зарядов создают высокие локальные электростатические потенциалы, где притяжение противоионов велико, а их концентрация в смежных участках низка. Отсюда вывод, что фиксированные заряды, несомые цепью полииона, размазаны до сферически симметричных зарядов. Однако длина цепи возрастает быстрее, чем объем, занимаемый клубком полииона, поэтому плотность фиксированных зарядов должна увеличиваться вдоль цепи, а последняя выпрямляется из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных ионов, хотя заряды их нейтрализованы противоионами. В последнем случае стремление к выпрямлению цепи макромолекул полиэлектролита обусловлено увеличением объема, занимаемого ионами. Таким образом, область, занятая полиионом, представляет не сферический объем; окружающий свернутый в клубок полион [330], а внутреннюю область, охватывающую молекулы [335].

В том случае, когда электростатические заряды находятся в главной цепи макромолекул полиэлектролита, как, например, у полиэлектролита 1-анилино-8-нафталинсульфоната натрия — ANS, элементарное звено которого



где R_1 и R_2 могут быть



то в водном растворе углеводородные радикалы стремятся друг к другу и свертываются в клубки, размер которых меняется в зависимости от длины радикала [336]. Надо полагать, что между контактирующимися радикалами будут находиться «кластеры» воды, возникающие в результате гидрофобных взаимодействий углеводородов с молекулами воды [127, 130]. Другими

словами, полиэлектролиты, у которых есть гидрофобные и гидрофильные участки, проявляют не только гидрофильную (ионную) атмосферу, но и гидрофобное окружение.

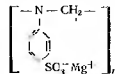
Введение обычных солей оказывает сравнительно малое влияние на атмосферу из противоионов в непосредственной близости от сильно заряженной полимерной цепи [127, 330, 332], концентрация противоионов увеличивается также с повышением содержания полиэлектролита в единице объема раствора. Это приводит к росту ионной силы раствора, в результате заряды вдоль цепи макромолекул экранируются противоионами. Все это снижает вязкость растворов полиэлектролитов с ростом концентрации [337] (разумеется до определенного предела роста концентрации) полиэлектролитов, имеющих сильно основные или кислотные свойства.

При рассмотрении свойств растворов наряду с электростатическими взаимодействиями необходимо принимать во внимание не только особенности структуры и строение воды, макромолекул полиэлектролита, а также взаимодействия между ними, которые описываются термодинамикой малых систем [338].

Раствор макромолекул полиэлектролитов можно рассматривать как ансамбль малых систем, каждую макромолекулу — как малую систему. Системы могут находиться в различных состояниях, между которыми совершаются переходы. Переходы можно рассматривать как внутримолекулярное плавление (или плавление малой системы). Наиболее известны переходы типа спираль-клубок для биополимеров [127] или фибрилл-глобул в растворах полиэлектролитов [331; 332]. Одной из характерных черт фазовых переходов в малых системах является плавность перехода, отсутствие резкого скачка в термодинамических функциях. Если малые системы погружены в растворитель, то условия фазового перехода определяются не только температурой и давлением, как и все термодинамические функции, но и зависят существенно от состава и структуры растворителя, то есть от характера окружения. Если, в свою очередь, свойства растворителя зависят от состояния макромолекул, то могут возникнуть весьма большие флуктуации конформации макромолекул. Особенно легко такие ситуации должны возникать в водных растворах, так как растворенное

вещество влияет на структуру воды, причем это влияние захватывает большие объемы.

Поскольку функциональные группы полиэлектролитов строго через определенное число углеродных атомов чередуются, то образованная структура вокруг функциональных групп создает определенную рыхлость («частокол»), затормаживающую движения молекул в объеме раствора. Гидрофобные взаимодействия в радикалах от одной иононейной группировки к другой способствуют оструктуриванию воды, создавая тем самым вдоль макромолекулы единую оструктуренную водную оболочку, которая при перемещении в объеме не испытывает большого сопротивления со стороны растворителя. Текучесть таких систем может стать даже меньше, чем текучесть самого растворителя. Так, относительная текучесть водного раствора полиэлектролита, элементарное звено которого состоит из



больше, чем текучесть растворителя до концентрации 0,50 мг/100 гр; при этом значение удельной электропроводности тем больше, чем больше концентрация раствора [339] до значений $C = 5 \times 10^{-2}$ г/100. Происходят два процесса: разрушение под влиянием макромолекул надмолекулярной структуры воды, интенсивно протекающее с ростом содержания полиэлектролита в единице объема раствора; гидратация структурно-кинетических единиц раствора вследствие взаимодействия их с несвязанными между собой водородной связью молекулами воды.

С повышением в воде доли полиэлектролита увеличивается число гидратированных по функциональным группам и углеводородным частям макромолекул полимера, взаимодействия между которыми осуществляются через молекулы воды [340]. Образование ассоциатов типа полиэлектролит — вода — полиэлектролит для растворов щелочных солей карбоксил-содержащих полиэлектролитов начинается с концентрации для К-6 — $1,0 \cdot 10^{-3}$; Сувак-2 — $2,0 \cdot 10^{-2}$; ВРП-1 — Li, ВРП-1 —

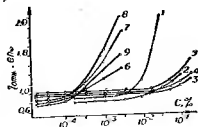


Рис. 11. Зависимость $\eta_{отн}$ от C для растворов полиэлектролитов: К-6(1), сунак-2(2), BPP-1-Li(3), BPP-1-Na(4), BPP-1-K(5), САВ-Li(6), САВ-Na(7), САВ-K(8) и СААВ-K(9).

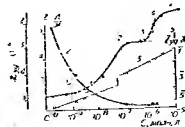


Рис. 12. Зависимость $\lambda(1)$, λ/M (2) и $\lambda(3)$ от концентрации растворов полиэлектролитов К-4.

Na, BPP-1 — К $4,25 \cdot 10^{-2}$; $4,0 \cdot 10^{-2}$; $3,75 \cdot 10^{-2}$; САВ — Li, САВ — Na, САВ — К — $8,25 \cdot 10^{-4}$; $8,0 \cdot 10^{-4}$; $7,75 \cdot 10^{-4}$, для СААВ — К — $8,25 \cdot 10^{-4}$ г полимера в 100 воды; при этом кривая $\eta_{отн}$ — C пересекает линию вязкости растворителя [341] (рис. 11).

Эти эффекты характерны для разбавленных растворов, когда молекулы (или макроионы) полиэлектролитов самостоятельны и вероятность их столкновения чрезвычайно мала. С ростом концентрации раствора силы внутримолекулярного взаимодействия уступают силам межмолекулярного взаимодействия; образуются ассоциаты, вторичные надмолекулярные структуры. Эти структуры возникают за счет дополнительных связей (водородных, электростатических сил), полярными группами различных молекулярных цепочек, а также за счет ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия между неполярными группами. Та концентрация, с которой начинается ассоциирование, называется критической концентрацией структурообразования, введенной Штаудингером в 1935 г. [297].

Известны два типа надмолекулярных структур для полиэлектролитов (обзор в [16, 331]): фибриллы (пачки молекулярных цепочек), длина которых может превосходить длину отдельных макромолекул, и глобулы, состоящие из нескольких свернутых макромолекул. В растворах полиэлектролитов возможно несколько значений

критических концентраций структурообразования. Так, в [334] установлены четыре таких значения (рис. 12, кривая 1): C_1 — соответствующая началу фибриллообразования; C_2 — ассоциирование фибрилл; агрегирование этих ассоциатов начинается с C_3 , а образование объемной структуры — с C_4 (табл. 31).

Таблица 31

Значение критических концентраций (%) для растворов ряда полиэлектролитов

Полиэлектролит	C_1	C_2	C_3	C_4	Литература
К-4	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	342
Сополимер акриламида с акриловой кислотой	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	286
Амидированный стирол	—	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^0$	286
Амид-маллеинат формальдегидный	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	—	$3,0 \cdot 10^0$	286
Антропил фенил-формальдегидный	—	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^0$	286
К-9	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	325
К-6	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	325
Сунак-2	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	325
BPP-1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	325
САВ-К	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	$7,5 \cdot 10^{-2}$	343
СААВ-К	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	$7,5 \cdot 10^{-2}$	343

Как видно из табл. 31, уменьшение величины критической концентрации структурообразования более ярко выражено для раствора полиэлектролита с ароматическим ядром в главной цепи макромолекул по сравнению с раствором полиэлектролита, в макромолекуле которого ароматические ядра находятся в боковой цепи [343]. Замена боковой гидрофильной функциональной группы на углеводородный радикал, естественно, приводит к повышению роли гидрофобных взаимодействий в растворах полиэлектролита, что выражается в изменении компактности структуры макромолекул полиэлектролитов в водном растворе. Это показано на примере сополимера стирола и малеинового кислоты, его монометилового и монопропилового эфиров [344]. Увеличение молекулярной массы привело к увеличению вероятности взаимодействия между углеводородными частями и

функциональными группами макромолекул (макроионов) полиэлектролитов, что благоприятно сказывалось на снижении экспериментально определенных значений концентрации растворов, в которых протекают те или иные процессы, связанные со структурообразованием. Переход от одной формы надмолекулярной структуры к другой является непрерывным [334, 342], о чем свидетельствует отсутствие экстремальных точек на кривой зависимости $\frac{\lambda}{M} - C$ (рис. 12, кривая 2).

Электропроводность растворов полиэлектролитов определяется числом, удельным зарядом и подвижностью макроионов и их ассоциатов, а также противоионов (мицеллярная проводимость [345]) и проводимостью объемной жидкости с имеющимися в ней ионами (интермицеллярная проводимость).

Проводимость электрического тока растворами, содержащими обычный (низкомолекулярный) электролит, следует рассматривать как сумму вкладов, вносимых малыми ионами и макроионами. Согласно Г. Фудзиту и Дж. Германсу [346], которые показали аналогичность электрофоретического поведения полииона поведению свободно передвигающегося клубка, можно допустить, что подвижность малых ионов в растворе полиэлектролитов и в растворе с другой ионной силой одинакова. Однако для этого необходимо, чтобы экранирующая длина полииона была меньше по сравнению с гидродинамической экранирующей длиной. Это условие, по сообщениям Г. Моравца [332], соблюдается даже при средних концентрациях растворов соли.

Переход интермицеллярной проводимости в мицеллярную является резким, так как подвижность переносчиков электрического тока, разбавленных растворов полиэлектролитов резко отличается от подвижности переносчиков электричества концентрированных растворов полиэлектролитов. Этот переход, по [214, 347], определяется на основании предложения о том, что внутренняя вязкость системы полиэлектролит — вода благодаря процессу структурообразования в растворах полимера не будет соответствовать макроскопически экспериментально определяемой вязкости. Была вычислена зависимость произведения удельной электропроводности растворов полиэлектролита на их удельную вязкость от

концентрации растворов полимеров (рис. 12, кривая 3). Установлено, что угловой коэффициент зависимости $(\eta_{sp}/C - x)$ — C в области разбавленных растворов отличается от такового в более концентрированных. Значения концентрации этого перехода для раствора К-9 составляют $1,0 \cdot 10^{-2}$; для К-6-5 — $0 \cdot 10^{-2}$; Сунак-2 — $4,5 \cdot 10^{-2}$ и ВРП-1 — $5,5 \cdot 10^{-2}$ грамм полимера в 100 мл воды [325]; К-4 — $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л [334].

В связи с этим растворы меньшей концентрации предложено [214, 334, 342, 348] называть разбавленными, а большей — концентрированными. Переход от разбавленного состояния к концентрированному происходит при той же концентрации, что и агрегирование элементов надмолекулярной структуры. Фибриллы или глобулы полиэлектролитов, по-видимому, можно рассматривать как жидкие нити [349]. Для них характерно наличие участков, плотность электрического заряда которых отличается от составных частей системы. Вследствие этого происходит несимметричное связывание ионов, например, катионов щелочных металлов с сульфогруппой в полимерных жидких сульфоионитах [89]. Воду в концентрированном растворе полиэлектролита можно рассматривать как систему с очень развитой поверхностью, а из термодинамики малых систем известно, что если вклад поверхностной энергии в общую энергию системы достаточно велик, резкий фазовый переход первого рода, как отмечается в [350], исчезает (отсутствие фазового перехода первого рода для систем, состоящих из конечного числа частиц, описано в [351]) и выражается растянутым переходом типа порядок — беспорядок.

На рис. 13 представлено схематическое изображение в воде части надмолекулярной структуры фибриллярного типа полифункционального полиэлектролита [130]. При этом принимались во внимание линейность макромолекул, наличие в ней некоторой эластичности, возможности образования водородной связи между функциональными группами (1), гидратация ионов (2), электростатические взаимодействия между ионами противоположного знака (3) и, наконец, гидрофобные взаимодействия (4) между углеводородными частями макромолекул.

Стрелками, согласно [352], обозначены диполи воды, кольца — это оструктуренная вода, стрелки в кольце —

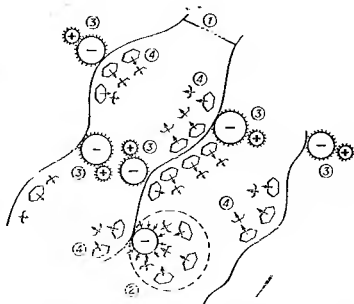


Рис. 13. Схематическое изображение части фибриллярной структуры полиэлектролита.

направление движения оструктуренной воды; в положении (3) черточки — это гипотетический ионный слой.

Если надмолекулярную структуру полиэлектролитов принять за жидкий ионит, то неравноценность зарядов вне и внутри этих структурных единиц обуславливается теми же факторами, что и неравноценности обменных мест ионитов. Ими могут быть химические, связанные с некоторым различием функциональных групп, физические, обусловленные различной доступностью функциональных групп к ионам объемной фазы [3]. Наряду с этим немаловажную роль играет специфическое взаимодействие функциональных групп друг с другом и неспецифическое взаимодействие между углеводородными частями молекул полиэлектролитов. Отсутствием возможности трансмиссионного движения молекулы воды внутри жидких ионитов вся вода оструктурена не только под влиянием ионогенных групп (гидрофобные взаимодействия в электролитах), но и под влиянием углеводородной части макромолекул полиэлектролита (гид-

рофобные взаимодействия в неэлектролитах). Поэтому в таких системах движение ионов будет замедленным.

В настоящее время в литературе накоплено огромное число работ по изучению влияния температуры на систему полиэлектролит — вода. Эти работы частично обобщены в [16, 130, 225]. Температурные зависимости удельной вязкости растворов полиэлектролитов имеют общую закономерность: с ростом температуры до 298°K удельная вязкость растворов повышается, а с дальнейшим ростом температуры эта вязкость падает. Падение вязкости растворов с температурой — явление общее, связанное с повышением кинетических энергий структурно-кинетических единиц раствора; понижение текучести растворов полиэлектролитов до определенной температуры связано с интенсификацией гидрофобных взаимодействий. И в самом деле, с повышением температуры из-за разрушения надмолекулярной структуры воды повышается доля несвязанных между собой Н-связью молекул воды, а последние оструктурируются у цепочек макромолекул таким образом, что вся система приобретает определенную структурную прочность — вязкость повышается.

Изменение удельной вязкости растворов полиэлектролитов с температурой не может быть связано с изменениями градиента скоростей сдвига при уменьшении абсолютной вязкости растворов за счет повышения температуры, так как в этом случае изменение вязкости растворов должно быть велико, а в эксперименте, начиная с определенных значений ($298 \pm 2\text{K}$) температуры, наблюдается уменьшение вязкости растворов полиэлектролитов серии «ПАА», «К» [16, 130, 214, 325, 334, 353, 355] и других, а также полиметакриловой кислоты, поливинилпирридина, сополимера-2, винилпирридина и метакриловой кислоты [356—358]. Оно объясняется довольно резким в очень узком температурном интервале изменением гидродинамических свойств макромолекул, наступающим вследствие коллективного перехода воды от более агрегированного состояния в менее упорядоченное и усилением взаимодействия макромолекул полиэлектролита с молекулами воды, что способствует коллективному переходу макромолекул из более свернутой формы в менее свернутую. Надо полагать, что в данном случае наряду с электростатическими силами отталкивания функциональных групп определенную

роль играют и возникшие у углеводородной части макромолекул полиэлектролита «кластеры» воды. Благодаря этим эффектам глобулярный тип надмолекулярной структуры может переходить в фибриллярную форму и, наоборот, если вышеприведенные эффекты действуют в обратном направлении.

Под влиянием молекул (ионов) полиэлектролита происходят некоторые упрочнения в структурах воды, поэтому с ростом содержания полиэлектролита в воде значения температур, при которых происходит коллективный переход [125] от одной модификации структуры воды в другую, смещаются в сторону высоких температур. Это отмечено в случае растворов К-4, К-9, К-6, Сунак-2, ВРП-1 (рис. 14).

Энергия активации вязкого течения для концентрированных растворов полиэлектролитов на 15–30% больше, чем таковая для разбавленных растворов. Ее величина в низкотемпературной области на $1/2 + 1/3$ меньше, чем в высокотемпературной. Следовательно, с ростом температуры прочность образовавшейся в объеме раствора структуры полимера повышается. Это предположение подтверждается еще и тем, что величина энергии активации вязкого течения при 50–75° на 20–30% больше, чем при 25–40°.

Усиление взаимодействия функциональных групп с водой безразлично для старения полиэлектролита или его раствора, выражающегося в ускорении процесса гидролиза функциональных групп. Например, получасовое нагревание при температуре 333°К 10⁻⁴-ного свежеприготовленного раствора полиакриламида-1 сильно ускоряет процесс фибриллообразования [284]. Это связано с омылением амидной группы и возникновением новых функциональных групп (аммониевой соли COOH), электростатическая диссоциация которых во много раз больше диссоциации амидных групп полиэлектролита ПАА-1 и подтверждается увеличением рН-растворов при хранении (табл. 32).

Таким образом, роль температуры во взаимодействии растворов полиэлектролитов сводится к изменению структуры воды. Понижение температуры действует в направлении стабилизации структуры воды. Следовательно, действие полиэлектролита, если наблюдается стабилизация структуры воды высокомолеку-

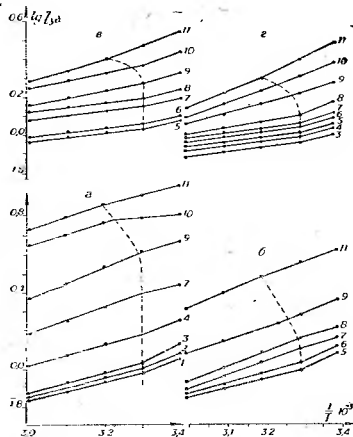


Рис. 14. Зависимость $\lg \eta_{sp}/c$ от $1/T$ для растворов полиэлектролитов К-9 (а), К-6 (б), Сунак-2 (в), ВРП-1 (г), $1-9,7 \cdot 10^{-4}$, $2-1,0 \cdot 10^{-3}$, $3-3,9 \cdot 10^{-3}$, $4-7,5 \cdot 10^{-3}$, $5-1,5 \cdot 10^{-2}$, $6-3 \cdot 10^{-2}$, $7-6,2 \cdot 10^{-2}$, $8-1,2 \cdot 10^{-1}$, $9-2,5 \cdot 10^{-1}$, $10-5,0 \cdot 10^{-1}$, $11-1,0 \cdot 10^{-1}$.

лярным поверхностно-активным веществом, как и в случае сополимеров винилового спирта и винилацетатных эфиров целлюлозы [359], усиливается; магнитное поле оказало такое же действие, как и понижение температуры [117, 360]. Исследованиями влияния рН-среды на форму структурно-кинетических единиц поли-

Таблица 32

Изменение величины pH в зависимости от хранения
полиэлектролита ПАА-1

Концентрация, г/100 мл	pH раствора ПАА-1 после хранения, сутки			
	свежий	4	7	14
10^{-6}	4,65	4,98	4,90	5,10
10^{-4}	5,50	6,52	6,40	6,70
10^{-4}	5,87	6,52	6,85	7,89

электролита в растворе установлено, что полифункциональные полиэлектролиты (например, серии ПАА-1, К) являются слабощелочными, и величина pH увеличивается с ростом содержания полимера в единице объема раствора, например, от 7,05 для раствора К-4 с концентрацией 10^{-5} г/100 мл воды до 8,20 для того же раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ г/100 мл раствора [16, 214, 225, 334, 343, 353, 354]. Изoeлектрическая точка находится в области pH 3–4 (рис. 15). Отношение величины pH и η_{sp} при первом и втором максимумах на кривой η_{sp} — pH составляет примерно 1:10. Другими словами, степень ионизации функциональных групп полимеров серии К в кислой среде в 10 раз меньше, чем в щелочной.

В кислой среде силы внутримолекулярного притяжения преобладают над силами электростатического отталкивания из-за низкой величины константы диссоциации функциональных групп, в результате макромолекулы сворачиваются в статический клубок [16, 334, 361].

Повышение значений pH, соответствующих первому максимуму на кривой η_{sp} — pH, усиливает кислотные свойства функциональных

групп, и в результате донорно-акцепторных процессов образуются соли амидов, которые легко диссоциируют в водном растворе. Таким образом, водорастворимые полиэлектролиты в щелочной среде представляют соли слабых кислот и сильных оснований. Это приводит к увеличению числа заряженных функциональных групп в цепи макромолекул за счет электростатических сил отталкивания. Процесс продолжается до второго максимума на кривой η_{sp} — pH. Дальнейшее повышение значений pH способствует увеличению концентраций низкомолекулярных ионов, способных экранировать заряды цепи макромолекул полимера. При этом макромолекулы частично сворачиваются и следовательно удельная вязкость растворов полиэлектролитов снижается.

Как уже отмечалось, в подвижных песках присутствуют соли. Разумеется, их наличие в момент химической мелиорации подвижных песков растворами полиэлектролитов безразлично для эффективности проводимого мероприятия по борьбе с ветровой эрозией песков [16].

Действие электролитов на водные растворы полиэлектролитов рассматривается со следующих позиций.

Подавление ионизации функциональных групп с целью определения значений приведенной вязкости и вычисления молекулярных весов полимеров. На примере полиэлектролита К-4 и К-6 [362] установлено, что при низких концентрациях полиэлектролита (0,001—0,005%) содержание хлористого натрия (0,001—10,0%) не влияет на приведенную вязкость, так как число ионизированных групп полимера намного меньше числа ионов добавленного электролита. В данном случае вязкость раствора полиэлектролита практически не зависит от содержания в нем электролита. С возрастанием концентрации полиэлектролита число ионизированных групп в нем оказывается одного порядка с числом ионов низкомолекулярного электролита; в этом случае вязкость раствора полиэлектролитов становится очень чувствительной к изменениям концентрации полимера и электролита.

Выяснение механизма взаимодействий полиэлектролитов с электролитами. При внесении электролита в раствор полиэлектролита или, наоборот, происходит сложные взаимодействия между катионами (анионами)

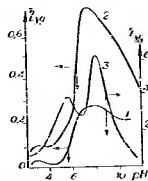


Рис. 15 Зависимость удельной вязкости растворов К-4(1), ПАА-1(2) и сополимера акриламида с акриловой кислотой от pH среды.

солей и функциональными группами полиэлектролита. На примере полиэлектролита К-4 (продукта омыления полиакрилонитрила едким натром в мягких условиях [314]) установлено, что при взаимодействии этого полиэлектролита с катионами происходят ионный обмен [16, 214, 225, 363, 364] и коагуляция [311, 313, 365], наряду с этим возможно образование ассоциатов К-4 с гидратами окислов металлов [366], а также комплексных соединений [366—368].

Исследования зависимости свойств растворов К-4, концентрация которых не превышает $2 \cdot 10^{-4}$ г/100 см³, от дозы добавленных хлоридов цинка, никеля, кобальта, меди с помощью методов нефелометрии, УФ- и ИК-спектроскопии [368, 369] показали, что между ионами цинка и функциональными группами цепи макромолекул К-4 происходит солеобразование с присоединением иона цинка к двум карбоксильным группам; медь, кобальт, никель с азотом групп COONH_2 , —CO—NH—CO— , —CN , находящихся в цепи макромолекул К-4, образуют комплексные соединения.

Из рис. 16 видно, что на УФ-спектрах смеси, содержащей 0,012 мг-ион меди на 1 мг полимера и 38 мг-ион никеля и кобальта на 1 мг К-4, появляются максимумы поглощения, соответствующие максимумам поглощения добавленных электролитов. Наблюдается заметное bathochrome смещение максимумов в сторону коротких волн. Для смеси К-4 + CuCl_2 оно составляет 10 нм, для К-4 + NiCl_2 — 10 и К-4 + CoCl_2 — 45 нм. Можно предположить, что эти смещения указывают на возможность образования соединений типа комплексов между К-4 и ионами меди, никеля, кобальта. По величине этого смещения можно судить о комплексобразующей силе этих ионов. Она наибольшая в случае Cu^{2+} , наименьшая — у Co^{2+} и Ni^{2+} . Этот метод хорошо согласуется с их комплексобразующими эффектами и низкомолекулярными соединениями [370].

Сняты ИК-спектры водных растворов К-4 с электролитами NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 в тяжелой воде [371]. В ИК-спектрах тройной системы D_2O + соль + К-4 увеличиваются интенсивность полосы поглощения $\text{PDO}_{\nu_{1480}}$ и деформационные колебания воды ν_{1650} см⁻¹. Так, ν_{1480} см⁻¹ стала 7,6 для D_2O — К-4 — NaCl , 9,0 — для D_2O — Na_2SO_4 — К-4 и 7,5 — для D_2O — Na_3PO_4 — К-4 против 4,4 для тяжелой воды; интенсивность ν

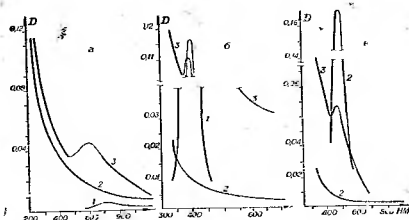
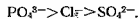


Рис. 16. УФ-спектры поглощения растворов электролитов (1), К-4 (2) и их смесей (3): а — Cu и Cl_2 , б — NiCl_2 и CoCl_2

1650 см⁻¹, которая равна для D_2O — К-4 1,6 стала 3,0; 5,5 и 2,8 соответственно для вышеприведенных систем (рис. 17).

С увеличением количества воды в изучаемых системах, содержащих одинаковое количество катионов, интенсивность полос поглощения ионизированных карбоксильных групп увеличивается с 3,5 для раствора К-4 в D_2O до 5,6; 7,5; 4,0 для растворов К-4, содержащих соответственно NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 . Поскольку увеличение интенсивности полосы поглощения ионизированной группы — COO^- связано с ростом степени диссоциации соли, а содержание катионов в системе одинаково, то наблюдаемые изменения в интенсивности полос поглощения ν_{1585} см⁻¹ следует отнести к влиянию анионов солей на функциональные группы макромолекул полиэлектролита. По влиянию на ионизацию карбоксильных групп К-4 анионы располагаются



В ИК-спектрах изученных тройных систем наблюдается смещение полосы поглощения с максимума при 1480 см⁻¹ частотах в области коротких волн на 5 см⁻¹ для системы D_2O — К-4, 20 см⁻¹ — для К-4 — NaCl —

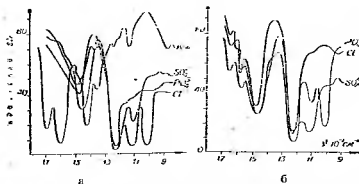


Рис. 17 ИК-спектры: а) — $\text{NaCl} + \text{D}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{D}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{D}_2\text{O}$, $\text{K-4} + \text{D}_2\text{O}$, б) $\text{K-4} + \text{D}_2\text{O}$, NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 .

D_2O 10 см^{-1} для D_2O — K-4 — Na_2SO_4 и на 20 см^{-1} для D_2O — K-4 — Na_3PO_4 , полосы насыщения при 1585 см^{-1} , характерные для $-\text{COO}-$ группы у сухого K-4 в этих системах смещаются в сторону коротких волн соответственно на $5,5$ и 10 см^{-1} . Изменение свидетельствует об образовании водородной связи между растворителем и растворенным веществом. Наблюдаемые смещения в тройной системе объясняются нами как образование связи между функциональной группой макромолекулы полиэлектролита с анионами взятых солей посредством молекул воды.

Таким образом, в растворе K-4 , содержащем различные анионы, имеются взаимодействия между анионами минеральных кислот и активными функциональными группами полиэлектролита через молекулы воды, при которой образуется комплекс типа $\text{ПЭ}-\text{вода}-\text{анион}$. Причина образования соединения подобного типа обусловлена тем, что кислородсодержащие анионы образуют водородную связь с протонами воды посредством неподеленной пары электронов атома кислорода [372]. Величина энергии водородной связи с водой аниона PO_4^{3-} больше по сравнению с SO_4^{2-} , что вытекает из различия степени смещения электронной плотности связи от середины атомного расстояния в сторону одного из партнеров связи $\text{O}-\text{O}$. Этим объясняется большая степень смещения в сторону коротких волн (увеличение энергии связи) полос поглощения с максимумом

1480 см^{-1} под влиянием Na_3PO_4 в системе $\text{D}_2\text{O}-\text{ПЭ}$ — соль по сравнению с сульфатом натрия. Итак, с созданием искусственной структуры в почве подвижность микроэлементов меняется (табл. 33).

Таблица 33

Подвижность микроэлементов в зависимости от содержания K-4 в образце			
Содержание K-4 в структурном образце, %	Элемент		
	Сu	Zn	Mn
Контроль	1,49	1,60	130,3
0,003	1,14	2,20	159,5
0,030	1,66	2,00	121,5
0,300	0,79	2,50	He опр.
1,000	0,59	1,40	111,4

Вегетационными опытами без и с выращиванием растений (хлопчатник) установлены: лучшая усвояемость почвенных фосфатов, регулировка подвижности почвенных микроэлементов [20, 371].

Адсорбция полиэлектролитов из их водных растворов подвижными песками

Адсорбция полимеров, в том числе и полиэлектролитов, твердыми сорбентами рассмотрена в многочисленных работах, которые частично обобщены в [16, 217, 373, 376], где исследованы основные закономерности влияния на величину адсорбции природы полимера, растворителя и сорбента.

Адсорбция из водных растворов полиэлектролитов природными минеральными сорбентами (бентониты, почва, опоки и др.) начинается через определенный индукционный период, зависящий от концентрации раствора полимера. Динамическое равновесие устанавливается в течение месяца [16, 377—379], хотя взаимодействие частиц полиэлектролита с частицами сорбента и присутствию воды наступает довольно быстро [380, 381]. При этом на три четверти адсорбция заканчивается через 24 ч, а подающиеся оценке количества адсорбированного полиэлектролита появляются через

5 ч. Время установления адсорбционного равновесия неодинаково у различных минеральных сорбентов. Так, поглощение полиэлектролита К-4 каолином, алунитом, гипсом, углекислым кальцием равно 48 ч, кварцевым песком — 72, а полевым шпатом — 120 ч. При поглощении полиэлектролита типичным сероземом и щелочно-земельным бентонитом время равновесия периодически возрастает и динамическое равновесие не наступает в течение 240 ч. Сопоставлением этих результатов со степенью дисперсности и его гидрофильностью установлено, что адсорбционное равновесие в системе наступает тем быстрее, чем ниже степень дисперсности и меньше набухаемость в воде сорбента [213]. Скорость адсорбции в воде полиэлектролитов в присутствии электролитов увеличивалась. Это связано с уменьшением ионного облака функциональных групп макромолекулы полимера, в связи с чем облегчается приближение макромолекулы сорбата к поверхности сорбента [382].

Адсорбция полиэлектролитов минеральными сорбентами имеет необратимый характер [16]; неполная десорбция указывает на наличие химического взаимодействия между структурно-кинетическими единицами полимера и активными центрами частиц сорбента. Обнаружен ионный обмен между катионами полиэлектролита и сорбента в случае полиэлектролитов катионного типа [383—385]. Полиэлектролиты при этом адсорбируются по первому или второму типу в зависимости от pH среды [16, 213, 225]. Величина адсорбции полиэлектролитов серии К в соответствии с конформационным превращением в формах структурно-кинетических единиц больше из щелочной среды, чем из кислой, то есть глобулы хуже поглощаются, чем фибриллы [16, 225, 386—388]. На отрицательно заряженных гелях сильнее адсорбируются полиэлектролиты серии полиакриламида, хуже — полиакриловые и др. кислоты; полифункциональные полиэлектролиты при этом занимают промежуточное положение, приближаясь к ПАА или ПАК в зависимости от соотношения функциональных групп в цепи макромолекул. В случае положительно заряженных гелей — обратная картина [389].

На величину адсорбции водорастворимых полиэлектролитов влияет и пористая структура сорбента. Если поры сорбента велики, то диффузия структурно-кинетических единиц в адсорбционный раствор очень

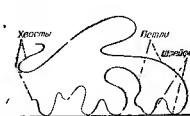


Рис 18 Схематическое изображение макромолекулы, адсорбированной на глянцевой поверхности.

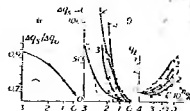


Рис 19 Зависимость $\Delta q_s/\Delta C$ (а), $Aq_s/\Delta C$ (б) и q_e (в) от концентрации К 4 для глуховского каолита (1), аэмамарского серого (2), желесского (3) и Н-формы аэмамарского серого бентонита (4)

велика ($d > 75$ нм), что говорит об адсорбции полимера. Так, когда поры малы, диффузия протекает медленно, есть указания, что в этом случае адсорбируется растворитель [390].

Исследования адсорбции полиэлектролитов из растворов в широком интервале концентрации показали ее различие для разбавленных и концентрированных растворов. Изучение адсорбции из разбавленных растворов позволяет выяснить механизм этого процесса. При этом макромолекулы рассматриваются как свободно сочлененная линейная цепочка с сегментами, имеющими молекулы растворителя. Поверхность адсорбента предполагается плоской с равномерным распределением на ней адсорбционных центров, каждый из которых может адсорбировать либо один сегмент полимера, либо одну молекулу растворителя. Адсорбционное взаимодействие считается короткодействующим, а возможные конформации макромолекулы описываются с помощью решеточной модели в условиях термодинамического равновесия [391]. При этом распределение в пространстве сегментов адсорбированной макромолекулы представляют в виде одного или двух «хвостов» и чередующихся «петель» и «шлейфов» (рис. 18). Под «хвостом» понимают непрерывную последовательность сферических сегментов макромолекулы, находящихся в растворе и «прикрепленных» к адсорбционной поверхности одним из своих концов (одним сегментом).

«Пегли» — такие же последовательности, по «прикрепленные» к поверхности обоими своими концами (у них сорбированы два концевых сегмента). «Шлейфы» — это последовательность сегментов, целиком лежащих на адсорбционной поверхности; у них адсорбированы все сегменты.

Чтобы найти статистическую сумму для адсорбированной макромолекулы следует подсчитать полное число ее конформаций в адсорбированном состоянии. Это можно сделать различными способами, в частности методом множителей логарифма, обобщенных, позволяющих функций, методом цепей Маркова, Монте-Карло и др. [376]. Результаты, полученные математическими методами, в большинстве случаев совпадают с данными эксперимента по изучению адсорбции из разбавленных растворов. При этом толщина адсорбционного слоя, плотность содержащихся в нем сегментов, доля адсорбированных сегментов зависят от длительности эксперимента, качества растворителя, энергии взаимодействия сегментов с поверхностью, концентрации полимерного раствора и связанности с ней стесненности заполнения адсорбционной поверхности и скоростью диффузии макромолекул к поверхности адсорбента.

Для уточнения вопроса о структуре адсорбционных слоев линейных полимеров на непористых адсорбентах в [392] изучена адсорбция полиоксидилена ($M=300, 3000$ и 15000), полистирола ($M=40000, 300000$), поливинилацетата ($M=180000$), полидиметилсилоксана ($M=350000$), полиакриламида ($M=30000$) и полиметилметакрилата ($M=30000, 330000$) на пигментном рутиле ($S=4 \text{ м}^2/\text{г}$), аэросиле ($S=170 \text{ м}^2/\text{г}$) канальной саже, обработанной при 3000° ($S=85 \text{ м}^2/\text{г}$).

Установлено, что максимальные величины адсорбции из разбавленных растворов в H_2O , CCl_4 , C_6H_{14} , CHCl_3 , $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ оказались заключенными в узком интервале $0,3\text{—}0,9 \text{ мг}/\text{м}^2$. Причем более одной трети карбофильных групп макромолекул непосредственно взаимодействуют с гидрофильными группами поверхности аэросила. На этом основании автор делает вывод, что клубки полимеров в поле адсорбента значительно деформируются и вытягиваются вдоль поверхности, имея преимущественно параллельную ориентацию макромолекул в адсорбционном слое.

Решающее влияние на структуру адсорбционного слоя оказывает энергия взаимодействия структурно-кинетических единиц раствора полимера с адсорбционной поверхностью. Наблюдаются два типа структур адсорбционного слоя: при сильных и слабых взаимодействиях. При сильных адсорбционных взаимодействиях, например в случае адсорбции полиэтиленгликоля на SiO_2 , адсорбционное равновесие устанавливается быстро, толщина адсорбционной пленки относительно невелика. При относительно слабых взаимодействиях, например, при адсорбции полистирола на окисной поверхности металлов, адсорбционное равновесие устанавливается медленно. Отмечено, чем больше молекулярная масса полистирола, тем больше толщина адсорбционного раствора.

Энергию адсорбционного взаимодействия глины с полиэлектролитами в их водных растворах вычисляют либо на основе термодинамических уравнений, либо из отношения разности теплоты смачивания сорбента в растворе полиэлектролита к приращению концентрации сорбата [393—395], а также на основе ИК-спектроскопических исследований по смещению полосы поглощения гидроксильных минералов с максимумом при 3660 см^{-1} [378] (табл. 34).

Таблица 34

Теплота раствора сорбата образцов сорбента ($q_s, \text{дж}/\text{г}$) в зависимости от концентрации К-4

Концентрация К-4, г на 100	Глухонский каолин	Азамарский серый бентонит	Кеесский бентонит	Азамарский серый бентонит в Н-форме
0,0	8,7	27,1	33,0	48,4
0,0005	—	—	—	47,6
0,001	10,7	23,2	32,6	47,2
0,005	—	28,4	30,5	—
0,01	6,2	25,9	29,2	40,9
0,10	3,7	25,0	24,2	37,6
0,5	2,5	—	—	—
1,0	1,6	22,1 [*]	22,9	34,7

Теплота, выделяемая при внесении в раствор сорбата образцов сорбента (q_s , дж/г), увеличивается с ростом теплоты смачивания образца водой (q_0) [396]. Другими словами, чем гидрофильнее сорбент, тем больше

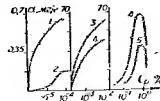
ше и теплота адсорбции $q_0 - q_s - q_0$. На графике (рис. 19) наклон линии $qs/q_0 - C(\Delta qs/\Delta q_0 - C)$ уменьшается с повышением концентрации раствора К-4, причем при малых концентрациях сорбата это уменьшение незначительно, а при высоких — более заметное.

Зависимость отношения $\Delta qs/\Delta C$ от концентрации сорбата (рис. 19) сложная: при низких концентрациях полиэлектролита $\Delta qs/\Delta q$ уменьшается быстрее, чем при относительно высоких концентрациях (свыше $5 \cdot 10^{-3}$ г/л). Различие в изменениях кривых $\Delta qs/\Delta q_0 - C$ и $\Delta qs/\Delta C - C$ объясняется тем, что при внесении сорбента в раствор полиэлектролита в первую очередь происходит смачивание образца водой, а затем адсорбция элементов надмолекулярной структуры полиэлектролита К-4 на уже смоченной водой поверхности частиц твердой фазы. Этим и обусловлено низкое значение теплоты адсорбции полиэлектролитов (0,5—1,5 дж. на 1 г сухого полимера) природными минеральными сорбентами [16, 396]. При этом часть выделяемой энергии ($qs = qa + q_0$) расходуется для оттягива воды из гидратированных структурных единиц полимера гидрофильным глинистым минералом. Надо полагать, что с повышением концентрации раствора сорбата расход энергии должен увеличиваться.

Действительно, если разность теплоты смачивания образцов в воде и в растворе полимера К-4 ($q_0 - qs$) принять за ту энергию (qs), которая необходима для удаления сорбителя—воды—у гидрофильного полимера (теплота дегидрофизации), то при концентрации сорбата К-4 менее 0,001% расход энергии практически отсутствует, а затем с ростом содержания полимера в объеме раствора расход энергии непрерывно увеличивается. Таким образом, уменьшение теплоты смачивания образцов глинистых минералов в растворах полиэлектролитов с повышением концентрации полимера нельзя рассматривать как гидрофобизацию поверхности их частиц, которая является следствием гидрофобизации надмолекулярных структур полиэлектролитов в растворе гидрофильными частицами.

Адсорбция глинами полифункциональных полиэлектролитов из их разбавленных растворов зависит от гидрофильности образца [214]. При теплоте смачивания сорбента водой больше 25—60 дж/г (например, палыгорскит) наблюдается L-тип изотермы адсорб-

Рис. 20. Изотермы адсорбции полиэлектролита К-4 на камышбашском палыгорските (1), ангреском каолине (2), аэкамарском сером бентоните (3), ашгауской (4) и небытдагской (5) глин.



ции (по [397]) полифункциональных полиэлектролитов (рис. 20, кр. 1). На поверхности плохо смачиваемых образцов (каолин, кварц), для которых теплота смачивания меньше 18—16 дж/г, адсорбируются ассоциаты структурно-кинетических единиц (макромолекулы, макроионы) полимера, и изотерма адсорбции в начальной области концентрации раствора сорбата вогнута к оси равновесной концентрации (рис. 20, кр. 2), которая относится к S-типу по [397]. Изотермы адсорбции катионных полиэлектролитов на кварце, по данным [398], сходны с изотермами Н-группы по [397].

В разбавленных водных растворах макромолекулы полиэлектролитов более развернуты. Это и создает благоприятные условия их взаимодействия с поверхностью адсорбента. В случае катионных полиэлектролитов в области концентрации адсорбции макромолекул на кварце имеет необратимый характер.

Процессы, протекающие в растворах полиэлектролитов в зависимости от концентрации, будут влиять и на адсорбцию их сорбентами. Форма изотермы адсорбции полиэлектролитов природными и синтетическими алюмосиликатами из растворов, концентрация которых образует вторичные полимерные структуры, не зависит от типа сорбента, хотя есть количественное различие в величинах адсорбции полимера (рис. 20, кр. 3, 4). Так, получены предельные значения адсорбции на бентонитовой глин: полиакриловой и полиметакриловой кислот — 11,8 и 7,8 мг/г, кальциевой соли полиметакриловой кислоты — 17,5, полиакриламида и полиметакриламида 17,4 и 17,8 мг/г, их кальциевых производных 12,4 и 16,8 мг/г. В поверхностный раствор из объемного переходит надмолекулярные структуры полиэлектролитов. В этом случае коагуляционные силы изменятся незначительно. В растворах с содержанием

растворенного вещества, достаточного для образования пространственной структуры в системе вода — полиэлектролит (выше точки C_d на рис. 12), с ростом концентрации адсорбция резко падает, происходит адсорбция полиэлектролитом частиц твердой фазы — адсорбентов (рис. 20, кр. 4, 5). В данном случае отрицательная адсорбция — это процесс образования пространственной структуры в объеме раствора полимера, поэтому затруднен переход на поверхность не только макромолекул, но и элементов надмолекулярной структуры (табл. 35).

Таблица 35

Значение равновесной концентрации (с. 10—1%) растворов полиэлектролитов, при которых осуществляется переход от одного типа адсорбции к другому

Поли- электро- лит	Глина			Песок		
	котур- депин- ский	барса- кейльм- ский	аниау- ский	котур- депин- ский	барса- кейльм- ский	аниау- ский
К-4	—	8,9	8,7	8,8	—	8,3
К-9	6,4	5,8	5,9	5,2	5,4	5,3
К-6	2,8	3,4	3,6	4,7	3,8	3,5
Сунак-2	3,3	3,0	3,2	2,9	3,4	3,2
ВРП-1	5,0	3,1	2,9	4,8	4,7	4,4
ПАА	—	8,2	9,7	10,8	—	10,5

Переход от одного типа адсорбции к другому зависит от видов сорбента и полиэлектролита.

На рис. 21 приведены изотермы адсорбции при $25 \pm 2^\circ$ полиэлектролитов на песках и глинах. Следует отметить, что значение концентрации растворов полиэлектролитов, к которым добавлялся сорбент, было больше, чем величина концентрации растворов, начиная с которой в системе вода — полиэлектролит происходит образование агрегатов из ассоциатов надмолекулярных структур. Общность форм изотерм адсорбции указывает на то, что адсорбции предшествует смачивание поверхности частиц сорбента водой, и на смоченную водой поверхность частиц твердой фазы диффундируют из объемного раствора структурно-кинетические единицы растворов полиэлектролитов в виде надмолекулярных структур. В этих условиях природа сорбентов

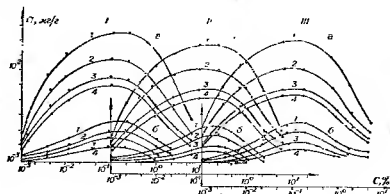


Рис. 21. Изотермы адсорбции полиэлектролитов К-9(1), К-6(2), Сунак-2(3), ВРП-1(4) глинами (а) и песками (б) из Котурдесе (I), Барсакельмсе (II) и Аниау (III).

влияет только на величину адсорбции. Действительно, полиэлектролиты лучше поглощаются на глинах, отличающихся от песка большей гидрофильностью. При одинаковых значениях концентрации раствора полиэлектролиты больше поглощаются, если их растворы лучше оструктурены [28]. Этот механизм вытекает из общего механизма адсорбции из растворов [42]. В случае адсорбции из разбавленных растворов диффундируемыми элементами из объемного раствора в поверхностный слой являются макромолекулы (макроионы).

С удалением дисперсионной среды (выпаривание, сушка) из смеси вода+сорбент+полиэлектролит, что является неотъемлемой частью модифицирования поверхности порошка полиэлектролитами, структурно-кинетические единицы полимера сближаются на поверхности частиц сорбента на такое короткое расстояние, что создаются благоприятные условия для межмолекулярного взаимодействия на коротких расстояниях с образованием водородных связей между функциональными группами полимера и сорбционными центрами (углы, ребра, гидроксилы и др.) частиц твердой фазы. В результате получают глинополимерные комплексы [16, 213, 215, 217]. О возможности Н-связей свидетельствует изменение интенсивности полосы поглощения с

максимумом 3600 см^{-1} (свободные гидроксилы), а увеличение интенсивности полосы поглощения — 3440 см^{-1} — связанные водородной связью гидроксильные группы твердой фазы. Установлено, что интенсивность образования водородной связи (вычисленная по

отношению $\frac{K_1}{K_2} \frac{\ln(T_0/T) \cdot \nu 3440}{\ln(T_0/T) \cdot \nu 3600}$, где T_0 и T — опти-

ческая плотность с 100%-ным пропусканием и при максимумах пропускания) с ростом содержания полиэлектролита в модифицированном сорбенте увеличивается [399] и проходит через максимум при концентрации, когда в местах контакта и на поверхности частиц сорбента выделяется полимерная фаза; с ростом коэффициента поляризуемости катионов в поглощенном основании сорбента интенсивность Н-связи повышается [400]. Изменение интенсивности образования II-связи с рН исходного раствора сорбента симбатно с изменением рН-среды и зависит от величины адсорбции полиэлектролита природными минеральными сорбентами [213, 214].

Изотермы сорбции паров воды на модифицированных полифункциональными полиэлектролитами сорбентах, когда количество полимера достаточно для полного покрытия монослоем поверхности частиц, имеют S-образную форму, то есть относятся ко второму типу изотерм по классификации Брунауэра; при концентрации полиэлектролитов, с которой начинается выделение полимерной фазы, форма изотерм меняется и они относятся к III типу.

Модифицирование полиэлектролитами природных минеральных сорбентов способствовало увеличению статической активности по парам воды на 20—25%; изменению характера адсорбции паров воды на сорбентах (при низких давлениях паров сорбента его сорбируемость меньше, чем на исходном сорбенте, а в области капиллярной конденсации адсорбционная активность сорбента тем больше, чем больше степень его модифицированности); увеличению гидрофильности и набухаемости в воде; возрастанию механической прочности гранул в 25 раз [215].

Анализ данных по сорбции паров воды на модифицированных природных минеральных сорбентах, включая и почвенную дисперсию, а также на сорбентах,

приготовленных из самих полиэлектролитов, позволил заключить, что одной из причин повышения устойчивости гракул модифицированных сорбентов против разрушающего действия воды является переход полимера из растворимой формы в нерастворимую вследствие превращения его двухмерной структуры в трехмерную [215, 217].

Модифицирование существенным образом меняет различные формы кислотности природных минеральных сорбентов [16], а это безразлично для мелиорации песка полиэлектролитами, так как при этом создаются благоприятные условия для регулирования подвижности микрорезлементов почвы [371], избирательности адсорбции анионов минеральных кислот. В частности, чем больше содержание полиэлектролита К-4 в серо-земной почве, тем меньше адсорбция фосфат ионов в ней [401]. Агрохимическими исследованиями установлена возможность регулирования фосфатного режима почвы путем создания искусственной структуры в бесструктурных почвах, к которым относятся основные почвенный иокров республик Средней Азии [402].

Модифицированием поверхности частиц почвы создается искусственная структура [225, 287, 307, 403—406]. При этом улучшается не только механический состав и связанные с ним воздухо-, тепло- и влагообмен, но и интенсифицируются биологические процессы в почве [407], усвоемость почвенных микрорезлементов растениями [371] и многие другие, которые в конечном счете благоприятно действуют на плодородие почвы. Разработан способ создания поверхностной песчаной корки на дне поливной борозды, который позволяет экономить расход полиэлектролита [408].

Увеличение влагоемкости песчаной корки, созданной на поверхности подвижных песков с использованием растворов полиэлектролитов [28, 45], — важное свойство новобразования песчано-полимерного комплекса. Таким образом, перевод свободнойдисперсной системы песка в связаннуюдисперсную — одна из форм мероприятий, проводимых по мелиорации подвижных песков, осуществляемых через процессы модифицирования — изменения природы поверхности частиц песка полиэлектролитами.

В процессе химической мелиорации подвижных песков водными растворами химических закрепителей возникает система песок—вода—мелiorант, представляющая в зависимости от количества жидкой фазы пасту или суспензию. Между компонентами системы протекают сложные взаимодействия. При этом надо принимать во внимание сложность строения и состава песка. В первую очередь происходит взаимодействие частиц песка с водой с образованием гидратного слоя, через который осуществляется контактное взаимодействие между частицами твердой фазы системы. Наличие полиэлектролита или других водорастворимых веществ в системе песок—вода оказывает влияние на частицы твердой фазы через гидратный слой.

В первой главе говорилось о наличии «оболочек» или «рубашек» на поверхности зерен песка, которые состоят из окислов металлов и, в первую очередь, — железа и глинистых образований. Смачивание поверхности песка сопровождается частичным растворением этих оболочек. В настоящее время трудно описать строение такого гидратированного слоя.

На основании явлений растворимости кварцевого песка в дистиллированной воде [409], увеличения растворимости песка с ростом его степени дисперсности [410], увеличения числа ионов водорода (уменьшение рН системы глина—вода) в жидкой фазе суспензий кислых глин с ростом степени разведения [411, 412], повышения растворимости глинистых минералов в щелочах (кислотах) с ростом степени несовершенства их кристаллических структур [39], а также в связи с возможностью появления протона в результате действия поверхностных гидроксидов на молекулу воды и образования ионов H_3O^+ , H_2O_2^+ , H_3O_4^+ [89] можно допустить следующее. При смачивании частиц песка водой происходит их поверхностное растворение и образуется адсорбционный раствор, в котором имеются полианионы типа полиалюмокремниевых кислот и катионы солей, всегда присутствующих в песке. Такой состав гидратного слоя поверхностного раствора предопределяет его свойства. Причем последний зависит от минералогического, химического составов твердой фазы, от

наличия в ней примесей и т. д. Так, проводимость электрического тока, приходящаяся на единицу внешней поверхности образца, в случае сероземных почв увеличивается по мере перехода от целинной к староорошаемой [20]. Для глинистых минералов и глин эта величина тем больше, чем больше величина их теплоты смачивания водой [178]. Установлена зависимость величин электропроводности и электроемкости гидратного слоя монтмориллонита от степени его дегидратированности и изменения кристаллической структуры [413, 414].

Поверхность зерен песка, как и твердого тела, неоднородна, ей свойственна мозаичность. Сформированный на «шероховатой» и неоднородной поверхности песка адсорбционный слой также неоднороден. Толщина этого слоя определяется пределом распространения силовых линий поверхностной энергии. Состав этого слоя определяется растворимостью песка в воде.

Ф. В. Чухров [34] отмечает, что лиофобные коллоиды, например гидроксиды металлов, гидроксиды сульфидов, сольватируются только в том случае, если имеют электрические заряды. В случае песка заряд на поверхности его частиц возникает вследствие растворения, ибо «основной характеристикой системы кремнезем—вода является тенденция этого оксида образовывать коллоидные растворы или гидратированные массы» [415]. Образование коллоидного кремнезема в процессе растворения кварцевого песка определено электронно-микроскопическими исследованиями [416].

Влияние полиэлектролитов на электрокинетический потенциал поверхности кварцевого песка

В литературе пока нет работ, посвященных изучению влияния полиэлектролита на электрокинетический потенциал водной суспензии природных подвижных песков. В работах [417—419] исследовано изменение величины электрокинетического потенциала частиц кварца от значений рН-среды, от дозы и вида полиэлектролита. В водной суспензии частицы кварца на поверхности имеют отрицательный заряд, величина которого меняется с величиной рН. На примере кварца (SiO_2 99,3%) показано, что наибольшая электро-

отрицательность его поверхности в среде, близкой к нейтральной и слабощелочной, в кислой среде с уменьшением pH потенциал сликается; изоэлектрическая точка находится в интервале pH 1,0—1,3. Эта величина соответствует изоэлектрическим точкам силикагелей [14] и кремнезема [415].

Установлено, что немоногенные полиэлектролиты практически не изменяют заряда поверхности кварца, а под влиянием анионных (рост их содержания) непрерывно повышается электроотрицательность поверхности минерала. Катионоактивные полиэлектролиты не только снижают электроотрицательность поверхности, но и вследствие адсорбционных процессов перезаряжают ее. Исследованием влияния полиэлектролитов серии К на электрокинетический потенциал отличающихся по природе поверхности минералов определены перезарядка высокого положительного заряда корунда и флюорита, увеличение плотности отрицательного заряда кварца, микроклина, барита и кальцита (рис. 22). При больших дозах полиэлектролита поверхность всех минералов отрицательна. Такой характер изменения электрокинетического потенциала обусловлен видами структурно-кинетических единиц полимера, переходящих из объемной фазы в поверхностный слой в том случае, когда адсорбированными элементами являются макроионы или макромолекулы, наблюдается изменение заряда слоя; адсорбция надмолекулярных образований способствует увеличению плотности того заряда, который несет коллоидная частица полиэлектролита. Наличие полиэлектролитов в адсорбционном слое безразлично для осуществления контактных взаимодействий между частицами твердой фазы системы песок—вода—полиэлектролит.

Изменение силы коагуляционного взаимодействия частиц глины и песка в присутствии полиэлектролитов

Исследование прочности контактов между частицами кварца в водной среде, содержащей различные количества низко- и высокомолекулярных электролитов или других примесей, позволило высветить возможность направленного регулирования контактных взаимодействий между частицами твердой фазы в жидкой среде,

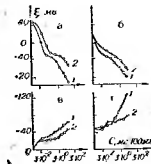


Рис. 22. Изменение электрического потенциала частиц корунда (а), флюорита (б), кальцита (в) и микроклина (г) в растворах полиэлектролитов К-4 (1) и К-6 (2).

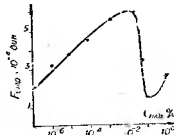


Рис. 23. Зависимость силы притяжения сферических частиц к подложке в растворах стония.

определяющих устойчивость и структуру дисперсных систем [420]. Исследованиями зависимости взаимодействия (прочности контактов в виде величины $F_{0.5}$) от времени формирования, концентрации полимера, температуры системы, природы минеральных частиц и полимера, состава растворителя установлено, что значения $F_{0.5}$ для стеклянных шариков, кальцитов, баритов, окиси алюминия, окиси железа, рутила в растворах полимеров (каучук, полиамид) значительно меньше, чем в чистом растворителе (циклогексане, диметилформамиде). Факторы, вызывающие увеличение пересыщения полимерного раствора, способствуют увеличению прочности контакта взаимодействия вследствие выделения полимера в виде фаз в местах контакта [421].

В работах [418, 421—423] отмечалось уменьшение прочности коагуляционной структуры и контактов между зернами кварца, обусловленное утолщением гидратных оболочек на наиболее активных участках поверхности (по П. А. Ребиндеру, в местах наименьшей толщины), на которых первоначально адсорбировались катионы. Причем с увеличением гидратации катиона прочность контакта снижается. Увеличение прочности контактов частиц суспензии наступает в результате сжатия диффузной части двойного электрического слоя вследствие повышения ионной силы раствора.

Изменение рН-среды влияет на растворимость поверхностной пленки зерен кварца [415], с изменением рН будет меняться гидратируемость катионов. Следовательно, влияние катионов на прочность контактов с изменением рН-среды сложное (рис. 23) [422].

В области разбавленных растворов ПАВ взаимодействуют с ионами адсорбционного слоя поверхности кварца и тем самым способствуют увеличению сил прилипания: кривая, характеризующая силу отрыва половины частиц $F_{0.5}$ от концентрации ПАВ, поднимается вверх. В области адсорбционного насыщения прочность контакта уменьшается; выделение добавки в виде отдельной фазы на границе раздела способствует повторному упрочнению. Действие электролитов на контактное взаимодействие между частицами глины разделяется на области упрочнения, ослабления и повторное упрочнение.

На примере гидрослюдистых, каолинистых и монтмориллонитовых глин показано, что в их водной суспензии минимальной прочности связи F_{min} соответствует прочность коагуляционной связи при максимальной толщине дисперсионной среды, разделяющей контактирующую поверхность [424]. По возрастанию показателя F_{min} катионзамещенные формы глин располагаются в ряд: $Ca > Mg > H > Na$ [425], что аналогично расположению их по значениям теплоты смачивания водой [16, 426, 427]. Следовательно, чем гидрофильнее глина, тем выше и показатели прилипания.

Наличие полиэлектролита в системе вода — глина несомненно влияет и на состав поверхностного раствора. С изменением содержания полиэлектролита в объемном растворе меняется и содержание полимера в поверхностном растворе. В силу зависимости гидратируемости структурно-кинетических единиц полимера от концентрации толщина соляватной оболочки вокруг частиц твердой фазы, а следовательно и сила коагуляционного взаимодействия между частицами изменяются [217]. Действительно, в зависимости от концентрации в смеси глина—вода—полиэлектролит силы F_{min} и F_{max} , характеризующие прочность коагуляционной связи при максимальной и минимальной толщине гидратного слоя [424], меняются симбатно (рис. 24). До концентрации полиэлектролита К-4 10^{-4} г/л значения F_{min} и F_{max} примерно постоянны, затем они воз-

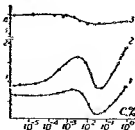


Рис. 24. Зависимость сил прилипания частиц ваукатской глины размером 7 мк от концентрации полиэлектролита К-4: 1 — $F_{min} \cdot 10^{-3}$ дин, 2 — $F_{0.5} \cdot 10^{-3}$ дин, 3 — $F_{max} \cdot 10^{-3}$ дин.

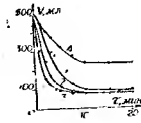


Рис. 25. Влияние К-4 на кинетику оседания флюоритного концентрата: 1 — исходная суспензия, 2 — при расходе 1 г/см³ К-4, 3—4.0, 4—20.0.

растают, достигая максимума при концентрации полиэлектролита $(5 \pm 2) \cdot 10^{-1}$ г/л; дальнейшее повышение содержания полимера уменьшает значение F_{min} вплоть до концентрации полиэлектролитов $(5 \pm 2) \cdot 10^{-2}$ г/л, а затем оно вновь увеличивается. Значение F_{max} до концентрации полиэлектролита 10^{-4} г/л тоже постоянно, затем снижается и, начиная с $(5-2) \cdot 10^{-2}$ г/л, вновь становится независимым от содержания полимера в единице объема раствора. Влияние полиэлектролита на изменение величин сил прилипания в процессе структурообразования в полидисперсных суспензиях глин обусловлено, по-видимому, зависящей от концентрации раствора полимера формой структурно-кинетических единиц полимера в местах контакта поверхности частиц твердой фазы.

Наличие макромолекулы полиэлектролита в адсорбционном (поверхностном) растворе, по-видимому, почти не влияет на толщину гидратного слоя частиц, в результате чего силы прилипания их в суспензии глин в присутствии полиэлектролита практически постоянны до концентрации, с которой в растворе начинается процесс формирования субмолекулярной структуры полиэлектролита.

В области адсорбционного насыщения глин полиэлектролитами F_{min} и $F_{0.5}$ начинают увеличиваться, и F_{max} падает. Это связано с тем, что при повышении

содержания полиэлектролита в поверхностном растворе под влиянием адсорбционного поля твердой фазы образуются надмолекулярные структуры, которые из-за усиления связей между функциональными группами макромолекул обладают меньшей гидрофильностью по сравнению с одиночными макромолекулами. Вследствие этого уменьшается гидратная оболочка на поверхности частиц, что приводит к возрастанию $F_{\text{мт}}$ и $F_{0.5}$.

Поглощение ассоциатов фибрилл (гидрофильные полимерные агрегаты) глинами способствует увеличению толщины адсорбционного слоя, что проявляется в снижении наименьшей и средней сил отрыва. При более высокой концентрации раствора полиэлектролита сила прилипания ($F_{\text{мак}}$) не зависит от содержания полиэлектролита в единице объема раствора.

Таким образом, силы прилипания в системе глина—вода—К-4 постоянны, если в местах контакта находятся макромолекулы (макроионы) полиэлектролита; увеличиваются с образованием в поверхностном растворе фибрилл, состоящих из пучков выпрямленных макромолекул, и уменьшается с агрегированием фибрилл в местах контакта.

Полимерная фаза, выделяющаяся на поверхности частиц глины или в местах контакта в случае мелиорации подвижных песков, не только склеивает частицы твердой фазы системы глина—вода—полимер, но и способствует усилению взаимодействия полимера с полимером, что приводит к переходу адгезионного взаимодействия в когезионное. Другими словами, этот переход возможен, если коагуляционные сцепления частиц происходят в растворе с концентрацией, достаточной для пространственного структурообразования. Этим и объясняется наблюдаемая отрицательная адсорбция глинами полиэлектролитов (см. рис. 21).

Влияние кристаллической структуры глинистых минералов, валентности поглощенных глинами катионов на силы прилипания частиц твердой фазы системы глина—вода—К-4 заметно только при тех значениях концентрации раствора полиэлектролита, начиная с которых изменяются величины сил коагуляционного взаимодействия; значения этих величин на графической зависимости F - C смещаются (хотя и незначительно) в сторону больших концентраций с ростом гидрофильности глины и количества в глинке поливалентных катионов,

вступающих в обменную реакцию с ионами натрия полиэлектролита К-4, в результате чего образуются нерастворимые в воде соединения полимера К-4 [428].

Силы прилипания одинаковых по природе частиц зависят и от вида полиэлектролитов. Определение работы отрыва склеенных субстратов (силикатное стекло, оргстекло — плексиглас, нержавеющая сталь) через 5 мин после склеивания с помощью растворов полиэлектролитов образцов показало, что существует прямая связь между смачиваемостью субстратов и склеивающей способностью полиэлектролита — чем больше смачивается водой субстрат, тем сильнее он склеивается полиэлектролитом; вязкость раствора полиэлектролита и его склеивающей способностью — чем больше оструктурен раствор полиэлектролита, тем прочнее образуется связь между частицами песка и поверхностью субстрата через прослойки полиэлектролита [429, 430]. Сила сцепления между контактирующими частицами песка через полиэлектролит определена с помощью числа адгезии, вычисленного через отношение числа оставшихся на поверхности стеклянной пластинки частиц песка после воздействия центробежной силы, к числу первоначально находившихся на испытываемой поверхности частиц [16, 28, 45, 431].

Сила отрыва F -склеенных частиц от поверхности частиц субстрата под воздействием центробежных сил в случае воздушной среды вычисляется [34] по уравнению $F = V \cdot \rho \cdot X \cdot W^2$, где V — объем частицы; ρ — плотность частицы; W — угловая скорость; $W = \frac{2\pi n}{60}$; n — чис-

ло оборотов за единицу времени; X — расстояние между запыленной поверхностью и осью вращения.

Для случая, когда между контактирующим субстратом находится раствор, в приведенное уравнение нами [16] введен дополнительный множитель, после чего формула для вычисления силы отрыва склеенных частиц приняла вид

$$F = V \cdot \rho \cdot X \cdot W^2 \cdot l \cdot x p(nC) = Kl^n C,$$

где l — основание натурального логарифма; C — концентрация раствора; n — коэффициент, характеризующий адгезионную способность склеивающего агента.

Последний определяется графически из прямолинейной зависимости логарифма среднестатистической величины числа адгезий ($Ig\bar{\gamma}$) от логарифма концентрации (IgC) раствора полиэлектrolита.

Искомая величина F , как и γ , зависит от формы и размера частиц. Расчетным путем установлено, что сила слипания шарообразных частиц пропорциональна дисперсности, и слипание возможно лишь с диаметра частиц менее 0,1 мкм [407]. Авторами [432] установлена зависимость прочности связи между частицами почвенных дисперсий от удельной поверхности образца и расходом полимера.

Среднестатистическое число адгезии находится в обратной зависимости от размера песчаных частиц [28]. Это объясняется уменьшением поверхности контакта и возрастанием собственного веса частицы, что ощутимо при увеличении действующей на контакт центробежной силы.

Число n целиком зависит от природы склеивающего агента и является его сродством к поверхности стекла и песчаных частиц. Сродство склеивающих частиц n равно 5,2; 4,0; 2,7 для полимера К-4; ПАА, дивинилстирольного латекса [43] и 2,0; 2,3; 2,4 и 2,6 — для К-9, К-6, Сунак-2, ВРП-1 [28] соответственно.

Согласно проведенным расчетам, сила отрыва склеенных частиц (обратная величина ее представляет силу сцепления между контактирующими частицами), как и число адгезии, растет с концентрацией склеивающих веществ — растворов полиэлектrolитов (табл. 21). Экспериментально найденные величины хорошо согласуются со значительными зависимостями $IgF = IgK + 2,7nC$. Разумеется, это положение справедливо в том случае, когда адгезия не переходит в когезию.

Из приведенных на рис. 5 зависимостей $Ig\bar{\gamma} - IgC$ видно, что для полиэлектrolитов К-9 и К-6 величина $Ig\bar{\gamma}$, начиная с определенного значения концентрации склеивающего агента, становится независимой от дальнейшего повышения значения IgC . По-видимому, это связано с выделением полиэлектrolита в виде отдельной фазы в местах контакта, что соответствует появлению когезионных сил взаимодействия.

Предложен ряд способов установления границы перехода адгезионных сил взаимодействий в когезион-

ные в процессе склеивания твердых частиц с помощью полиэлектrolитов [433, 435]. Они основаны на нахождении отклонения от линейной зависимости свойств, обработанных полиэлектrolитами дисперсных систем от содержания в них полимера. Например, в области адгезии теплота набухания связнодисперсных систем практически не зависит от концентрации полиэлектrolита, а в области когезии растет с увеличением дозы полимера. Значение концентрации раствора полиэлектrolита, когда адгезионные взаимодействия переходят в когезионные, является оптимальным для создания связнодисперсных систем.

Влияние полиэлектrolитов на устойчивость полидисперсной суспензии песка

Суспензии песка в воде могут возникнуть при достаточном содержании влаги или образовываться локально в процессе мелиорации подвижного песка водными растворами химических закрепителей. Для суспензии песка характерны процессы коагуляции — «смыывание» мельчайших глинистых или листистых частиц в поры песка для уменьшения водопроницаемости; седиментации — самопроизвольное осаждение частиц твердой фазы с формированием осадка определенной плотности; флотации, являющейся сложным физико-химическим процессом, на который влияют все факторы, управляющие агрегированием частиц и развитием коагуляционных структур. Полиэлектrolиты или другие примеси в системе вода—песок, входя в адсорбционные слои, оказывают существенное влияние на процессы структурообразования.

Изучая действие поверхностно-активных веществ на агрегативную устойчивость гидросуспензии кварца в зависимости от pH-среды авторы [435] установили, что под действием поверхностно-активных веществ различной концентрации гидродисперсия кварца либо флокулирует (нарушение агрегативной устойчивости), либо стабилизируется. Анниоактивные или поверхностно-активные вещества независимо от рода оказывают стабилизирующее действие. Изменением pH водной суспензии кварца можно регулировать устойчивость и эффективность действия поверхностно-активных веществ.

На рис. 25 представлены данные по изменению устойчивости флюоритных пульпы под действием полимера К-4 [436]. Видно, что при расходе полиэлектролита 1 и 4 г/м³ твердая фаза осаждается быстрее, чем исходная, что обусловлено связыванием частиц твердой фазы с помощью структурно-кинетических единиц полиэлектролита в агрегаты, резко нарушается устойчивость суспензий. При больших дозах полиэлектролита вследствие процесса стабилизации суспензия приобретает некоторую устойчивость.

Представляют интерес результаты исследования совместного действия полиэлектролитов серии К и силиката натрия на агрегативную устойчивость гидро-суспензии мономинералов: эффективность действия полиэлектролитов снижается в присутствии силиката натрия на устойчивость суспензии корунда, флюорита, кальцита и берита. Предварительное модифицирование поверхности частиц минералов моносиликатом еще сильнее снижало эффект действия полиэлектролитов [419]. В этой же работе отмечено влияние электролитов и рН-среды на устойчивость системы минерал—вода—полиэлектролит. Действие отдельных добавок рассматривается в порядке их добавления в систему с учетом взаимодействия между электролитами и полиэлектролитами.

Исследования устойчивости суспензии песка в воде или в растворах полиэлектролитов по скорости оседания частиц и по обмену сформировавшегося при этом осадка показали, что приготовленные методом пластификации водные суспензии образцов являются полидисперсными системами, не обладающими седиментационной (кинетической) устойчивостью. Величина объема осадка, скорость его формирования зависят от вида образца песка и полиэлектролита. Как и следовало ожидать, пески оседают быстро. Наличие глины в песке приводит к некоторому замедлению этого процесса. Скорость оседания частиц глины тем меньше, чем ближе их состав к составу бентонитовой глины, богатой минералами монтмориллонитовой группы.

В связи с этим наряду с изучением системы песок—полиэлектролит—вода изучена и система глина—вода—полиэлектролит. Причем для проб глины Южно-Туркменского экономического района преимущественно гидро-слиудисто-монтмориллонитового состава было отмечено

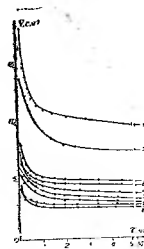


Рис. 26. Кривая V—t кинетики формирования осадка в 10%-ной суспензии барскальской глины в воде (1) и в $9,7 \cdot 10^{-4}$ (2); $1,9 \cdot 10^{-3}$ (3); $7,8 \cdot 10^{-3}$ (4); $1,5 \cdot 10^{-2}$ (5); $6,2 \cdot 10^{-2}$ (6); $1,2 \cdot 10^{-1}$ (7); $5,0 \cdot 10^{-1}$ (8) и $8,1 \cdot 10^{-1}$ (9)-процентных растворах полиэлектролита К-9.

очень незначительное набухание. Механический состав в основном совпадает с глинистой фракцией песка. Водные суспензии глины Туркменистана, которыми мы располагаем, в противоположность водной суспензии монтмориллонитовых (бентонитовых) глин, отличались отсутствием кинетической устойчивости.

В качестве примера (рис. 26) приведено кинетическое формирование осадка в полидисперсных суспензиях барскальской глины в воде и в растворе полиэлектролита К-9. Видно, что скорость формирования осадка сильно зависит от содержания полимера в единице объема раствора.

Нахождением точки пересечения оси абсцисс с перпендикуляром, опущенным из точки пересечения касательных, проведенных к начальным и конечным прямолинейным участкам кривых V—t, установлено время (t_0), за которое заканчивается в основном формирование осадка в суспензиях. Значение t_0 в основном имеет сложную зависимость от концентрации полиэлектролита. С ростом содержания полимера значение t_0 сначала падает, затем имеет крутой подъем и, проходя через максимум, резко падает (рис. 27).

Причем для глин, обладающих большей

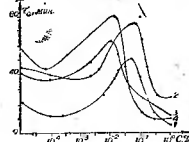


Рис. 27. Зависимость времени формирования осадка в суспензиях глины Котурдас (1), Барскальской (2), Оганды (3), Выхки (4) от содержания в них полиэлектролита К-9.

теплотой смачивания водой, значение концентрации раствора полимера, при котором имеет максимальное значение время формирования осадка, смещается в сторону больших концентраций раствора полиэлектrolита, это является подтверждением того, что с ростом гидрофильности природных минеральных сорбентов увеличивается и расход полимера для максимального агрегирования частиц твердой фазы [16, 396].

Итак, независимо от вида образца и полиэлектrolита последние при малых дозах увеличивают скорость формирования осадка, при средних—замедляют, а при больших — снова ускоряют. Если уменьшение то связано с процессом агрегирования, а увеличение — со стабилизацией, то повторное уменьшение значения τ при больших дозах связано с выпадением относительно крупных, не удерживаемых объемной структурой полимера, частиц.

Другими словами, зависимость значения объема осадка суспензии песка, глины от концентрации раствора полиэлектrolита следует разбить на область агрегирования, переходную область и область стабилизации [16, 225]. Значение концентрации растворов полиэлектrolитов, при которой процесс агрегирования переходит в процесс стабилизации, зависит от механического состава образца: чем меньше размер частиц, тем больше расход полимера для полного агрегирования, что совпадает со значением концентрации раствора полиэлектrolитов, где образуются ассоциаты из надмолекулярных структур полиэлектrolита (для системы песок — полиэлектrolит — вода) и агрегируются ассоциаты (для системы глина — полиэлектrolит — вода) надмолекулярных образований.

Причем значение концентрации растворов полиэлектrolитов в области стабилизации тем меньше, чем больше вероятность образования структуры в растворах полиэлектrolитов.

Величина осадка песка изменяется меньше, чем глины. Это связано со свойствами поверхности их частиц по отношению к воде и степени развитости рабочей поверхности: чем больше величины удельной поверхности образца по азоту (и даже по воде), тем больше и относительное изменение в значениях объема осадка. Эта искомая величина зависит и от вида полиэлектrolита. Так, максимальное значение разности

объема осадка в воде и в растворах полиэлектrolитов для барсакельмских глин в растворе К-9 равно $10,5 \text{ см}^3$; К-6 — $5,5$; Сунак-2 — $2,0$ и ВРП-1 — $1,0 \text{ см}^3$ и для песка — $0,5$; $1,0$; $0,7$ и $0,5 \text{ см}^3$ соответственно.

Работы по изучению полидисперсной суспензии песка и глины в воде показали, что полиэлектrolит в песке (корке) положительно влияет на величину объема осадка.

Так, величина объема осадка полидисперсной суспензии в воде песчаной корки с нанесением на поверхность песка $0,5\%$ раствора полиэлектrolита К-9 при расходе 2 л/м^2 составляет $1,6 \text{ см}^3$, а необработанного песка — $1,3 \text{ см}^3$. Относительное увеличение объема осадка суспензии песка составляет примерно 15% после его обработки полиэлектrolитами и связано с тем, что в данном случае, по-видимому, имеет место интермиллярное набухание полимерной фазы, выделившейся на поверхности или в местах контакта частиц. Следовательно, структура (корка), созданная с помощью полимеров, имеет определенную прочность и не разрушается под расклинивающим действием среды (воды).

Итак, формирование осадка связано с образованием агрегатов вследствие связывания частиц твердой фазы друг с другом посредством полимерного мостика [16, 437]. Осевший осадок занимает большой объем. При этом частицы сохраняют то случайное взаимное расположение, в котором они оказались при соприкосновении. В случае суспензий песка образуется максимальная компактная укладка вследствие их агрегативной устойчивости. Роль полиэлектrolитов в этих процессах сложна и в основном сводится к изменению природы поверхности (заряд) частицы твердой фазы в результате адсорбционных процессов. Более точные данные, выясняющие детали формирования осадка, изменение относительной доли частиц с оптимальным радиусом в суспензиях в присутствии полимера, получены на осевом метода седиментационного анализа.

Изменение степени дисперсности, под которой следует подразумевать отношение величин радиусов максимально больших частиц к значению радиуса предельно малых частиц полидисперсной суспензии глины и песка под влиянием полиэлектrolитов, является следствием взаимодействия полимеров с частицами минер

ральных дисперсных систем. При этом в зависимости от концентрации полиэлектролита происходит либо агрегатообразование в системе, вследствие чего система теряет кинетическую и агрегативную устойчивость, либо стабилизация, благодаря чему система приобретает как агрегативную, так и кинетическую устойчивость. Повышение агрегативной устойчивости обусловлено покрытием поверхности частиц полимерной прослойкой. Следовательно, взаимодействие между частицами твердой фазы осуществляется через полимерный слой. С этим связано и сильное снижение скорости формирования осадка.

Исследования показывают, что под влиянием полиэлектролитов происходят коренные изменения значений степени дисперсности и других величин, связанных с размером частиц суспензии.

Данные в табл. 36 вычислены по [60] и отражают влияние концентрации раствора полиэлектролита на степень дисперсности суспензий (δ), размеры максимальных (r_m), предельных минимальных ($r_{пр}$), наименьших средних (r_n) частиц, половину времени седиментации τ_0 . Изменение седиментометрических характеристик в растворах полиэлектролитов сложно. Сначала они увеличиваются с ростом концентрации раствора полимера, а в растворах с большим содержанием полиэлектролита, наоборот, уменьшаются.

Если в области разбавленных растворов происходят процессы, связанные с агрегированием частиц суспензии, то в области больших концентраций растворов полимеров происходит распад ранее агрегированных частиц и стабилизация относительно мелких частиц. Эти изменения тем ощутимее, чем больше содержание полимера в единице объема раствора. Причем оно характерно для всех нами изученных дисперсных систем. Следовательно, независимо от вида глин, песка в их водной суспензии в присутствии полиэлектролита происходит агрегирование под влиянием полимера, не зависящее от вида частиц твердой фазы. Это указывает на общность механизма взаимодействия частиц твердой фазы с полиэлектролитами: взаимодействие между полиэлектролитами и частицами твердой фазы осуществляется через гидратный слой. При внесении навески порошка в раствор полиэлектролитов в первую очередь идет процесс смачивания частиц твердой фазы водой с

Таблица 36

Зависимость степени дисперсности (δ), количества осевших частиц (Q_m), значений половины времени оседания (τ_0 , с), максимальных (V_m , мм), наименьших (V_n , мм), радиусов частиц суспензии глин от концентрации раствора полиэлектролита К-9

Концентрация раствора полиэлектролита, г/100	Котурпейская глина					Вышкская глина					Огаданская трепеловидная глина				
	V_m	V_n	τ_0	Q_m	δ	V_m	V_n	τ_0	Q_m	δ	V_m	V_n	τ_0	Q_m	δ
Вода	6,33	0,94	14,18	100,1	29,5	10,14	1,51	10,41	122,4	2,88	20,94	3,12	4,62	92,30	3,08
4,8·10 ⁻⁴	7,17	1,03	12,50	126,0	2,63	9,36	1,39	11,25	150,0	2,70	16,20	2,41	6,00	120,0	2,92
1,9·10 ⁻³	9,81	1,45	9,15	101,7	2,97	11,88	1,76	8,88	148,1	2,75	12,54	1,86	7,72	90,90	3,10
7,8·10 ⁻³	2,01	0,38	34,28	171,4	2,63	19,35	2,65	5,48	186,4	2,76	4,53	0,67	21,4	142,8	2,53
8,1·10 ⁻³	4,77	0,70	18,75	130,0	2,71	8,55	1,27	12,34	176,4	2,61	32,70	4,84	5,06	84,50	3,11
1,2·10 ⁻¹	1,80	22,8	50,00	200,0	2,53	7,05	1,05	15,0	125,0	2,83	6,07	1,20	12,0	120,0	2,94
5,0·10 ⁻¹	2,58	0,38	34,57	101,7	3,00	18,00	2,68	5,88	78,43	3,19	3,21	0,47	30,0	100,0	1,43
1,0·10 ⁰	0,48	0,57	187,5	214,3	2,52	0,19	254,5	570,0	150,0	1,56	X	X	X	X	X

Примечание. X — суспензия огаданской глины в 1%-ном растворе К-9 осадитивно устойчива.

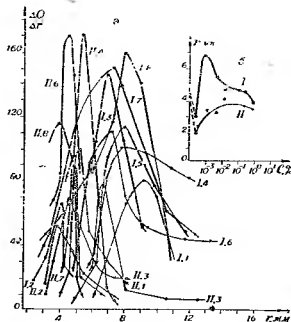


Рис 28. Дифференциальные кривые распределения частиц суспензии (а) глины Котурдупе (I), Барсакельмесс (II) в воде (I) и в $4,8 \cdot 10^{-4}$ (2); $1,9 \cdot 10^{-3}$ (3); $7,8 \cdot 10^{-3}$ (4); $3,1 \cdot 10^{-2}$ (5); $1,2 \cdot 10^{-1}$ (6); $5,0 \cdot 10^{-1}$ (7) и $1,0 \cdot 10^{-1}$ (8)-процентных растворах полиэлектrolита К-9 и кривые (б), образующие зависимость изменения размеров наиболее вероятнейших частиц суспензии от концентрации раствора полимера К-9.

образованием сольватного (гидратного) слоя. Затем из объемной фазы в этот слой диффундируют структурно-кинетические единицы полиэлектrolита и адсорбционно закрепляются на поверхности твердой фазы. Через них в дальнейшем осуществляется контакт между частицами твердой фазы, в результате из первичных частиц происходит образование вторичных агрегатов. Эти процессы в конечном счете безразличны для кинетики формирования агрегатов и устойчивости суспензии.

На рис. 28 приведены кривые седиментации суспензии барсакельмесской глины в воде и в растворах полиэлектrolита К-9.

За единицу времени с ростом содержания полимера в единице объема раствора увеличивается количество

выпавших осадков (кривые 1, 2 и 3), а при больших — уменьшается (кривые 1 и 8).

Итак, процесс агрегирования продолжается до оптимальной дозы полиэлектrolита, при которой наряду с ним происходит и процесс стабилизации частиц суспензий. Значение количества полиэлектrolита в области оптимальной дозы колеблется от 0,1 до 0,6% в зависимости от вида глины, песка и полимера, веса воздушно-сухой навески образца.

Изменение степени дисперсности суспензии под влиянием полиэлектrolитов К-9, К-6, Сунак-2 и ВРП-1 обусловлено преобладанием в области агрегирования доли частиц с наибольшим размером, а в области стабилизации — с наименьшим.

Расчеты на основе кривых седиментации глин из месторождений Барсакельмесс в полиэлектrolите К-9 показали, что максимальные значения радиусов наиболее вероятнейших частиц на дифференциальных кривых распределения по мере роста концентрации сначала смещаются в сторону увеличения размера частиц, а затем в сторону уменьшения.

Высота положения максимума больше и ширина распределения уже в растворах К-9 средней концентрации. Другими словами, согласно теории седиментации, происходит стремление перехода суспензии из полидисперсного состояния в монодисперсное. Если построить зависимость значения радиуса, соответ-

ствующую максимуму из кривых $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$ — от кон-

центрации полиэлектrolита, то получатся кривые, подобные рис. 27, зависимости величины объема осадка от концентрации полиэлектrolита (рис. 28б). Составив значения концентраций растворов полиэлектrolитов, при которых имеются экстремальные точки на кривых r_m — С с гидрофильностью твердой фазы, можно заключить, что чем больше величина теплоты смачивания образца водой, тем больше и расход полимера для максимального агрегирования частиц суспензии.

Корреляция между теплотой смачивания водой образца и расходом полиэлектrolита для оптимального агрегирования в [217] объясняется тем, что когда величина теплоты смачивания наибольшая, на поверхности частиц твердой фазы образуется достаточно толстая гид-

ратная оболочка, куда из объемного раствора диффундируют структурно-кинетические единицы полиэлектролита. По-видимому, объединяющей величиной в этом процессе для различающихся по природе образцов является величина теплоты смачивания, следовательно и не гидрофильность, а величина удельной поверхности образца, так как гидрофильность прямо связана с величиной удельной поверхности образца. Это является дополнением к объяснению корреляции между расходом полимера для максимального агрегирования частиц и физико-химическими свойствами подвергающихся агрегированию образцов, и объясняет имеющуюся разницу в один порядок в величинах расхода полимера для оптимального агрегирования песка и глины.

Структурообразование в концентрированных суспензиях песка в присутствии полиэлектролитов

Концентрированная водная суспензия песка, как и дисперсии подвижного песка, является неструктурной, но в отличие от последней — слабосвязанной, в которой частицы дисперсной фазы связаны друг с другом через оболочки, а также капиллярными силами, возникающими у мениска воды в стыках контакта смачивающей поверхности. Наличие растворимого в воде полиэлектролита в концентрированной суспензии песка способствует переходу слабосвязанной системы в такую, где связи между частицами твердой фазы зависят от концентрации в системе полиэлектролита, полимерных макромолекул (макроионами) или полимерных цепей-тяжей. Такая система является оструктурированной, обладает в той или иной степени упругоэластичными и другими механическими свойствами.

Среди множества свойств оструктуренных систем наиболее простой, но практически важной механической характеристикой является пластическая прочность структуры P_m . Для этой цели П. А. Ребиндером предложен метод конического пластомера [438, 439]. Сущность этого метода состоит в измерении кинетики погружения конуса в данную систему под действием постоянной нагрузки при не очень малых скоростях деформации [319]. Устройство использованного нами

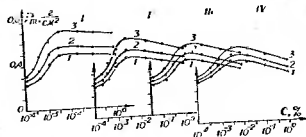


Рис. 29 Зависимость P_m от концентрации полиэлектролитов К-9 (I), К-6 (II), Сунак-2 (III) и ВРП-1 (IV) через 1 (1), 2 (2) и 30 (3) дней после приготовления концентрированных суспензий песка из Котурдепе

прибора подробно описано в [440]. Концентрированная суспензия для определения P_m готовилась всегда в одинаковых условиях методом пластифицирования. Содержание мелiorанта колебалось от $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-6} в 100 г сухой навески образца. Исследованию подвергали и концентрированные водные суспензии глины, взятые из того же района, что и пески.

Работы показали, что значения P_m возрастают во времени (рис. 29). Причем прирост прочности структуры концентрированной суспензии глины и песка под влиянием полиэлектролитов в начальный период контакта частиц твердой фазы со структурно-кинетическими единицами полиэлектролитов К-4, К-6, К-9, Сунак-2, ВРП, ПАА и др. происходит значительно быстрее, чем в последующие 30 дней.

Переход от быстрого темпа нарастания пластической прочности к медленному найден по графику путем опускания перпендикуляра на ось абсцисс из точки пересечения касательных кривых $P_m - \tau$. При этом установлено, что этот переход в основном заканчивается за 24—36 мин в случае пасты песка и 54—62 мин для пасты глины. Причем переход от быстрого темпа нарастания пластической прочности песка и глины из Барсакельмеса быстрее, чем песка и глины из Котурдепе. Это связано с механическим и солевым составом этих образцов. В суспензиях, приготовленных в растворах К-9, этот переход осуществляется быстрее, чем в пастах, растворах, приготовленных с помощью полиэлектролита ВРП-1.

Таблица 37

Данные времени (мин), по истечении которого имеет место переход от быстрого темпа нарастания P_m к медленному

Полиэлектролит	Котурлене		Барсакельмес	
	глина	песок	глина	песок
К-9	56	36	54	24
К-6	60	36	62	36
Сушак-2	58	39	60	30
ВРП-1	60	30	58	32

Независимо от природы полимеров, времени контакта частиц твердой фазы со структурно-кинетическими единицами растворов полимеров в начальной области концентрации добавки значение P_m суспензии глины и песка практически постоянно или увеличивается незначительно. Начиная с концентрации $3,9 \cdot 10^{-3}$ г/100 и выше сильно увеличивается P_m суспензии, что обусловлено лавинным структурообразованием в исследуемых системах. Дальнейший рост содержания полиэлектролитов уменьшает значения пластической прочности изученных систем. Это связано с усилением связи между функциональными группами макромолекул полиэлектролитов, вследствие чего, как отмечено в [428], сила прилипания, осуществляемая через наибольший гидратный слой [424] частиц твердой фазы, уменьшается. В данном случае происходит полная стабилизация частиц твердой фазы полимером. Максимальное значение P_m глинистой и песчаной суспензии зависит от вида добавки. Так, в случае К-9 максимальное значение P_m соответствует содержанию 0,062 г полимера в 100 мл, в случае К-6 — 0,061 г. Максимальное значение P_m песчаной суспензии в 3-4 раза меньше, чем P_m системы глина—вода—полиэлектролит. P_m для песчаной суспензии, содержащей $9,7 \cdot 10^{-4}$ г/100 мл полимера К-9, равно 0,30 г/см²; при увеличении концентрации полимера до 1,5·10⁻³% пластическая прочность суспензии увеличивается до 0,70 г/см². Для К-6, ВРП-1 при этой же концентрации P_m меняется в пределах 0,28—0,58, 0,25—0,55 и 0,22—0,50 г/см² соответственно. Другими словами, полимеры, обладающие хорошей адсорбируемостью, больше способствуют увеличению

пластической прочности концентрированной суспензии глины и песка.

Таким образом, изменение пластической прочности суспензии глины и песка в присутствии органических добавок имеет сложный вид и его можно разбить на область агрегирования, где P_m суспензии увеличивается с ростом концентрации добавок; переходную область, в которой наряду с максимальным агрегированием частицы твердой фазы адсорбционно насыщаются и, наконец, область стабилизации, где P_m уменьшается с увеличением содержания полимера в системе.

Степень влияния полиэлектролитов на структурообразование в суспензии глины и песка определена [216, 421, 441] на основе экспоненциальной зависимости процесса агрегирования от концентрации полиэлектролита, а именно: $P_m = a \lambda x P(nC) = a \lambda^{nC}$, где a и n — коэффициенты, зависящие от природы твердой фазы и полиэлектролита; λ — основание натурального логарифма, C — концентрация раствора полимера. Определение n на основе графической зависимости $\lg P_m - C$, показало, что величина n в начале контакта растет быстро, а затем медленно. Поскольку n определяется как тангенс наклона линейной зависимости $\lg P_m - C$ можно допустить, что n характеризует и степень взаимодействия частиц твердой фазы друг с другом через полимерные прослойки или показывает на среднюю часть твердой фазы концентрированной суспензии с полимером. В случае водных дисперсий глины и песка n тем больше, чем больше гидрофильность твердой фазы, а в случае дисперсии в водных растворах полиэлектролитов численное значение n пропорционально увеличивается с ростом степени оструктуренности в растворе полиэлектролита.

Следовательно, чем больше взаимодействие между макромолекулами или другими структурно-кинетическими единицами полиэлектролита, тем больше вероятность взаимодействия между макромолекулами этого полимера и частицами твердой фазы, а, значит, тем больше и число контактов.

Связнодисперсные системы—ласты, дисперсии порошкообразных твердых тел обладают способностью впитывать воду. Этот процесс сопровождается ослаблением контактных взаимодействий между частицами твердой фазы в результате расклинивающего действия

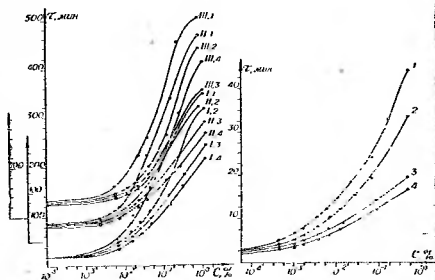


Рис 30. Зависимость размокания котурдеевской (I), барсакельмесской (II), выдженской (III) глин (A) и анзаского песка (Б) от концентрации растворов К-9 (1), К-6 (2), Сунак-3 (3), ВРП-1 (4).

воды на контакт, а следовательно снижением показателей механических свойств структуры концентрированной суспензии.

тролита К-9, и легче в растворах ВРП-1. Время разрушения структуры на основе песка на порядок меньше, чем глины.

Механизм размокания пасты в воде, по-видимому, сводится к следующему. При контакте пасты с водой, последняя диффундирует в структуру и, таким образом, находится в оструктуренной системе в виде итермпиллярной жидкости. Жидкость оказывает расширяющее действие в местах контакта частиц твердой фазы. Вследствие ослабления последнего связнодисперсная система переходит в псевдосвободнодисперсную систему.

В случае связнодисперсной системы песка контакт между частицами осуществляется через гидратные оболочки или двойной электрический слой, образованный за счет диссоциации кремниевой кислоты, образовавшейся при взаимодействии SiO_2 и H_2O . Наличие полиэлектролита в местах контакта придает системе определенную прочность, о чем свидетельствует увеличение времени размокания. Последняя увеличивается и с ростом степени дисперсности системы и, значит, с ростом степени несовершенства кристаллической решетки. Именно этим и объясняется относительное увеличение времени размокания глины, богатых монтмориллонитом (глина из Барсакельмеса). Наличие полиэлектролита в этом случае придает контакту большую прочность, вследствие чего время размокания сильно возрастает. При этом надо учитывать возможность образования трехмерной структуры в самом полимере. Тот факт, что полиэлектролиты по их способности влиять на размокание пасты, придавая прочность контактам частиц глины и песка располагаются в ряд $\text{K-9} > \text{K-6} > \text{Сунак-2} > \text{BPII-1}$, совпадающий с их молекулярной массой; то, что резкое увеличение значения времени полного размокания совпадает с концентрацией, с которой начинается выделение полимерной фазы в местах контакта частиц, позволяют заключить, что прочность структуры паст тем больше, чем больше способность полиэлектролита к структурированию.

Таким образом, с помощью метода, позволяющего определить время размокания почвенной пробы неразрушенной структуры, можно оценить влияние полиэлектролитов на прочность коагуляционной структуры связнодисперсной системы глин и песка. Установлено,

что полиэлектродолиты обеспечивают прочность контакта, если содержание их достаточно для покрытия поверхности частиц и заполнения пространства между ними. По способностям обеспечивать прочность контакта между частицами твердой фазы в связнодисперсной системе они располагаются в такой же последовательности, что и по влиянию на седиментационную устойчивость системы глина—вода, песок—вода.

ГЛАВА IV

СОЗДАНИЕ СВЯЗНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОДВИЖНЫХ ПЕСКОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

В данной главе изложены в основном экспериментальные материалы, собранные при использовании дисперсии (растворов, суспензий, эмульсий) мелиорантов для перевода поверхностной свободной дисперсной системы песка в связнодисперсную в лабораторных условиях и для создания песчаной корки на поверхности подвижных песков в полевых условиях. Сущность метода получения связнодисперсной системы песка, которая является частью мероприятий по мелиорации подвижных песков, заключается в опрыскивании предварительно выравненной поверхности песка дисперсиями мелиорантов. При этом опрыскивателями могут быть самые разнообразные приспособления и механизмы, обеспечивающие достаточную равномерность попадания мелиоранта на песчаную поверхность.

Состав рабочих дисперсий мелиорантов и способы их нанесения на поверхность подвижных песков

Составы и способы приготовления многокомпонентных мелиорантов на основе нефтепродуктов

Наиболее ценные фиксирующие вещества в нефтепродуктах — смолисто-асфальтеновые соединения. Особенно богаты этими соединениями битум, гудрон и мазут, клеящие свойства которых обусловлены популярностью смолисто-асфальтеновых соединений. В битуме, а осо-

бенно в мазуте и нефти, находится значительное количество легких и тяжелых масел, выполняющих роль пластификатора для смол и асфальтенов. Легкие и тяжелые масла, являясь неполярными веществами, со временем под действием кислорода воздуха и солнечных лучей окисляются, приобретая некоторую полярность, что приводит к появлению заметных когезионных сил.

По современным физико-химическим представлениям, такие нефтепродукты, как мазут, гудрон, битум и их смеси с нефтями, — это сложные коллоидные системы, в которых смолы представляют поверхностно-активные вещества, асфальтены — дисперсную фазу, выполняющую роль пластификатора, а масла — дисперсную среду, основное значение которой — повышение пластичности без снижения вязкости всей смеси. Например, соляровое масло, не являясь пластификатором для битума, является растворителем для масел, присутствующих в битуме, и одновременно понижает вязкость всей смеси [67]. Покрытие, полученное путем пропитки песка соляро-битумным раствором, не обладает достаточной пластичностью, быстро стареет и покрывается трещинами. Песок, обработанный раствором битума в автобензине [141], позволил получить твердую, прочную корку, но подверженную растрескиванию в результате неравномерной концентрации напряжений по глубине пропитанного песка.

Хорошие результаты дают следующие смеси: битум (дорожный) — 5—10%, мазут (М-40, М-60, М-80) — 30—40%, нефть — 55—60%; мазут (М-40, М-60, М-80) — 30—50%, нефть — 50—70%, гудрон — 20—40%; нефть — 60—80%; горячий мазут — (60—85°) [165].

Известно, что состав, вязкость и другие свойства отработанных нефтепродуктов изменяются в стадии их обработки.

Масла в процессе их работы в машинах и аппаратах под действием ряда факторов (кислород воздуха, температура нагрева, износ металлов и т. п.) окисляются, термически разлагаются, загрязняются продуктами износа, обводняются. В результате происходит изменение физико-химических свойств масел (увеличение кислотности, вязкости, попадание механических примесей и воды) и ухудшение их качеств. Такой сложный процесс физико-химического изменения состава и

свойств называется старением масел. Старение масла приводит к тому, что при некотором предельном содержании в нем продуктов старения масло перестает удовлетворять техническим требованиям, предъявляемым к ним. Масла, утратившие в процессе эксплуатации свои качества, называются отработанными. Отработанное масло требует замены свежим, т. к. дальнейшее его применение в машинах и аппаратах нарушает нормальную работу последних, увеличивает потери энергии на трение, повышает износ деталей, вызывает коррозию и может явиться причиной аварии машин и аппаратов [443].

Отработанные нефтепродукты собираются предприятиями, организациями, учреждениями, колхозами и совхозами и сдаются нефтеснаббытовым организациям по ГОСТ 21046—75.

Отработанные нефтепродукты делятся на группы. Масла моторные (автомобильные, дизельные и авиационные отработанные) (ММО), в том числе моторные, применяемые в трансмиссиях, и смеси их с индустриальными маслами.

Масла индустриальные, отработанные (МИО), в том числе выделенные из отработанных эмульсий, смеси индустриальных масел, турбинные, компрессорные, гидравлические, вакуумные, приборные, трансформаторные, конденсаторные, кабельные и смеси их с индустриальными.

Смеси нефтепродуктов обработанных (СНО), применяющиеся в качестве промывочных жидкостей — бензин, в том числе уайт-спирит, керосин, дизельное топливо, нефтяные масла, не отвечающие требованиям групп ММО и МИО, трансформаторные масла (типа минграл, ТАП-15 и др.), смеси нефти и нефтепродуктов, собранные при зачистке резервуаров, трубопроводов, железнодорожных цистерн, нефтеналивных судов и другого оборудования.

Из отработанных нефтепродуктов для закрепления подвижных песков в опытно-производственных условиях (для защиты основания опор линии электропередач, а также для закрепления откосов вдоль автомобильной дороги) использовались отработанные трансформаторные масла (ММО) и смеси отработанных нефтепродуктов (СНО).

Отработанное трансформаторное масло является одновременно растворителем, разбавителем и пластификатором для битума. Растворяя битум в трансформаторном масле, можно получить однородный раствор необходимой консистенции и нанести его на песчаную поверхность путем разбрызгивания.

Отработанное трансформаторное масло, а также масла группы СНО могут быть использованы для приготовления фиксирующих растворов с битумом и топочным мазутом. Топочный мазут не нуждается в пластифицирующих добавках, так как содержит их в своем составе в виде средних и тяжелых масел. Поэтому отработанные масла в смесях с мазутом служат растворителем и разбавителем, понижая вязкость мазута и улучшая прокачку фиксирующей смеси насосом и равномерное разбрызгивание ее по поверхности песка.

В полевых условиях раствор масло-битум готовится в отдельных железных емкостях (цистернах, бочках) объемом до одной тонны. Сначала разогревается масло, а затем добавляется битум в виде небольших кусков с непрерывным перемешиванием до образования однородного раствора.

При использовании жидкого битума технология приготовления фиксирующего раствора упрощается. Незначительный подогрев смеси необходим лишь в зимнее время. Для перевозки готового фиксирующего раствора можно использовать гудронатор или установку ЛСД-2М. Отношение битума к маслу в фиксирующем растворе — 1:9—1:4.

Приготовление раствора масло-мазут в летнее время не требует нагрева, а в зимнее необходимо незначительный подогрев смеси. Соотношение раствора масло-мазут составляет 7:3 — 8:2 соответственно. Отношение мазута к маслу в фиксирующей смеси — 1:4—3:7.

Приготовление растворов
полиэлектролитов без и с добавкой глины

Выпускаемые заводом водорастворимые полимеры отличаются по концентрации, вязкости, способности растворяться в воде и другим свойствам. Так, например, полиэлектролит К-4 выпускается на опытно-промышленной установке в виде 10%-ной густой пасты, а

полимер К-6 — в виде 16%-ной густой массы; промышленный полиакриламид — это 8%-ная паста.

При приготовлении рабочего раствора в полевых условиях с водорастворимыми полимерами учитывают исходную концентрацию полимера. Рабочий раствор готовят 0,5; 1,0 или 1,5%-ной концентрации в зависимости от ветроэрозийного состояния района.

Технология приготовления раствора водорастворимых полиэлектролитов сравнительно несложная. В бак мотонасосной установки (или ЛСД-2м) заливают воду и туда же добавляют по порциям раствор полимера для получения необходимой концентрации. Затем включают двигатель и насосом прокачивают смесь до получения однородного раствора. Расход раствора полиэлектролитов на 1 м² песчаной поверхности варьирует от 1,5 до 3 л.

Опытно-производственные работы показали, что закрепление барханных песков глинами сводится к образованию на песчаной поверхности корки, в которой песчаные частицы скреплены глинистыми частицами. Прочность такой корки зависит, с одной стороны, от степени сцепления между собой самих глинистых частиц и глинистых частиц с частицами песка — с другой. Следовательно, повышение прочности образовавшейся корки может быть достигнуто изменением свойств поверхности песчинки или изменением свойств частиц глины путем воздействия на них различных агентов.

Образующаяся на поверхности песка глинистая корка при высыхании растрескивается и легко разрушается ветром (рис. 31). Поэтому для предотвращения растрескивания в глинистую суспензию вводят водорастворимые полиэлектролиты. Глинистую суспензию готовят следующим образом. Сухую измельченную и очищенную от гравия глину засыпают в бетономешалку (или другую емкость с механической мешалкой). Затем порциями добавляют 0,25 или 0,5%-ный водный раствор полимера. Вся смесь перемешивают до однородного раствора. После этого готовую суспензию выливают или перекачивают в емкость, оборудованную разбрызгивающим устройством.

Наилучшие результаты дают растворы с концентрацией глины в суспензии 15—18%. При составлении композиций глины с полиэлектролитом необходимо учитывать структурообразующую способность полиме-

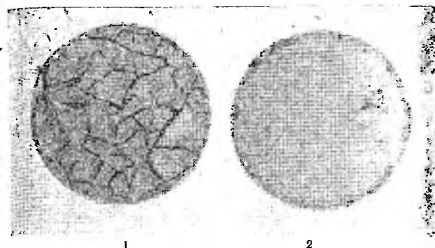


Рис. 31 Глинистые корки без (1) и с добавкой (2) полимера

ра. Чем больше структурообразующая способность последнего, тем меньше его расход. В связи с этим концентрация полимера в глинистой суспензии может изменяться от 0,125 до 0,5%. Расход фиксирующего раствора колеблется в пределах 2—3 л/м².

Дисперсия меллиорантов на основе нэрозина и латекса

Препарат нэрозин (сланцевая смола полукоксова-ния — ССП) представляет смесь, как уже было отмечено, средней и тяжелой фракции генераторного сланцевого масла, полученного при термическом разложении горючих сланцев на мягком режиме. Вязкость нэрозина зависит от температуры: с увеличением ее вязкость нэрозина уменьшается.

Положительное качество нэрозина в том, что его можно наносить на песчаную поверхность в том виде, в каком он изготовлен на заводе. При использовании нэрозина для закрепления подвижных песков в зимнее время его необходимо подогревать до 25—30°. Для этого может быть использована емкость с устройством для подогрева (гудронатор, битумовоз, ЛСД-2М). В условиях песчаных пустынь Туркменистана расход нэ-

розина составляет 1,5—3 л/м² и зависит от ветроэрозийного состояния района и расположения защищаемого объекта.

В полевых условиях испытан на закрепляющий эффект латекс АРМ-15 Сумгаитского завода синтетического каучука. По заводским данным, состав латекса характеризуется следующим образом (в процентах по весу): каучук 14—18; свободный стирол — не более 0,3; неозон-Д -1,7—2,5; некаль 2,0; лейканол 0,1; синтетическая жирная кислота 0,2 и остальное вода. Щелочность латекса 0,02. Некаль, лейканол и синтетическая жирная кислота (C₁₀—C₁₆) — стабилизаторы латекса, неозон-Д — антиокислитель. Концентрация раствора латекса АРМ-15 составляет 16—18%.

Вязкость латекса очень незначительна, благодаря чему он хорошо проникает в песок. Однако при больших концентрациях латекс прилипает к деталям разбрызгивающего устройства установки, что затрудняет дальнейшую работу. Поэтому рабочий раствор латекса разбавляют водой в соотношении 1:1, 1:3, 1:5 и т. д. Расход латекса АРМ-15 для закрепления песков — 2,5—3 л/м².

Технология нанесения мелиорантов на песчаную поверхность

Для получения песчаных корок на основе различных водорастворимых полимеров, нефтепродуктов, отработанных масел в лабораторных условиях целесообразно использовать распылитель «Дезинфаль». Он состоит из насоса, распылителя и резервуара, а последний — из 2 половинок, спаянных по окружности, в верхнюю часть которого впаиваны 2 штуцера — один для заливки раствора, второй для соединения трубки с распылителем. В центр верхней части впаива горловина, в которую ввинчивается насос.

При помощи двух стоек, шайб и шпильки к резервуару присоединена деревянная ручка, служащая для переноски распылителя. На выступающий конец шпильки навинчен запасной наконечник распылителя.

Внутри наконечника имеется клапан, обеспечивающий невозможность проникновения жидкости в цилиндр во время обратного хода поршня. На поршень одет ко-

жаный манжет. Поршень с помощью штока соединен с деревянной ручкой.

Распылитель состоит из изогнутой трубки, на конец которой навинчен наконечник. Внутри наконечника помещается червяк, сообщающий струе жидкости вращательное движение. Трубка сообщается с резервуарами посредством крана.

Резервуар «Дезинфаль» вмещает не более 1 л раствора. Для нанесения дисперсии мелиорантов на песчаную поверхность с помощью этого механизма количество заливаемого раствора должно составлять не менее 200—250 мл. Для нанесения мелиорантов на песчаную поверхность в резервуар «Дезинфаль» заливают необходимое количество фиксатора, затем 18—20 движениями вверх — вниз ручной насоса создают внутреннее давление в цилиндре, предварительно проверив закрыт ли кран. Направляют ручку распылителя на поверхность уплотненного путем постукивания песка, насаженного в вальцовки из жести размером 21×14×10 см. Механическая прочность корок, полученных в лабораторных условиях с помощью «Дезинфаль» и в полевых условиях с помощью специальных агрегатов, почти одинаковая.

Для нанесения мелиоранта в полевых условиях в настоящее время используют различные машины и агрегаты. Так, например, во ВНИАЛМИ для нанесения изрозна на песчаную поверхность применяют опрыскиватели типа ОВТ-1 на тракторной тяге ДТ-75. Разбрызгивающее устройство ОВТ-1 регулируется на 6—8 м ширины обрабатываемой полосы. Наряду с указанными устройствами используется агрегат, состоящий из колесного прицепа битумовоза (БКП-1) с переоборудованным распыляющим устройством. Битумовоз имеет бак емкостью 4 м³, автономный двигатель Д-21 (обеспечивающий работу шестеренного насоса), производительность 1500 л/мин, создающий рабочее давление до 17 атмосфер. БКП-1 может трансформироваться автомашиной ЗИЛ-157 или трактором ДТ-75 (на относительно ровной местности) и тягачом С-100 (в условиях бугристо-барханного рельефа).

Распыляющее устройство на БКП-1 выполнено в виде дугообразной трубы прямоугольного сечения. Максимальная ширина обрабатываемой полосы — 15—17 м (рис. 32).



Рис 32. Нанесение мелкорантов с помощью прицепного битумовоза БКР-1, оборудованного шланговым и дугообразным распылителем

Агрегаты конструкции ВНИАЛМИ в основном предназначены для закрепления линейных объектов (трубопроводы, железные и шоссейные дороги), возводимых в системе не очень сложного песчаного рельефа.

Туркменской ЛОС СредАЗНИИХ и Чарджоуским лесхозом Госкомитета СМ СССР разработан навесной пескоукрепительный агрегат НПА, предназначенный для закрепления барханных песков.

Агрегат обеспечивает закрепление наветренных склонов барханных песков, достаточное для стабилизации рельефа и борьбы с дефляцией. Вяжущее вещество наносится на закрепляемую поверхность сплошь, полосами.

НПА агрегируется с гусеничными тракторами класса ЗТС болотной модификации, имеющими гидронавеску и вал отбора мощности.

Привод в действие — от ВОМ трактора через цепную передачу.

Тип рабочего органа — шланговый.

Частота вращения насоса, об/мин — 250.

Потребляемая мощность, л. с. — 25—30.

Емкость бака для вяжущего вещества, м³ — 1,0.

Габаритные размеры — длина 1400 мм, ширина

2000 мм, высота 1000 мм. Масса 370 кг. Транспортный просвет 580 мм. Ширина закрепляемой полосы при однократном проходе агрегата 1, 2, 6 м.

Производительность в час при полосном закреплении 3000 м², при сплошном — 15000 м².

Обслуживается трактористом.

Основные части машины: рама, емкость для вяжущего вещества, механизм привода, нагнетательный насос шестеренного типа, разбрызгиватель.

Агрегат на склонах барханных цепей движется параллельно гребню, придерживаясь определенной горизонтальной линии. Наветренные склоны обрабатываются последовательно от понижений до вершин или наоборот. При сплошном закреплении наветренных склонов вяжущее вещество наносится с учетом перекрытия периферии обрабатываемой поверхности. При полосном закреплении поверхности осевая линия последующего прохода трактора должна отстоять от предыдущей на 4—6 м.

В зависимости от типа используемого разбрызгивателя однократным проходом агрегата закрепляется поверхность полосами шириной 1—6 м.

В работе агрегат обслуживается трактористом. Пескоукрепительный агрегат повышает производительность труда в 25—30 раз и снижает себестоимость пескоукрепительных работ по сравнению с установкой клеточных защит в 3—4 раза.

Закрепление точечных объектов, таких как опоры линии электропередач (ЛЭП) и связи, сооружаемых среди барханно-грядовых песков, или же крупных песчаных берегов каналов и водохранилищ возможно с помощью переносных аппаратов (ручной насос, агрегат ЛСД-2М и мотонасосная установка на базе АЦПТ-0,9) (рис. 33).

Использование ручного насоса в полевых условиях для нанесения вяжущего вещества на песчаную поверхность показало, что работа с ним трудоемка и малопродуктивна. Более того, при пользовании ручным насосом невозможно создать постоянное устойчивое давление и равномерную подачу вяжущего на единицу площади, что приводит к формированию покрытий разной толщины.

Результаты работ с ЛСД-2 показали, что она удобна в использовании и легко управляема. Эта установка

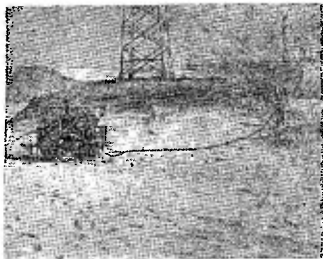


Рис. 33. Использование установки ЛСД-2М для закрепления оснований опор линий электропередачи

равномерно разбрызгивает мелиорант на песчаную поверхность.

Силовой частью ЛСД-2 является бензиновый четырехтактный одноцилиндровый двигатель ЗИД-4,5 мощностью 4,5 л. с. с номинальным числом оборотов 2000 об/мин. Двигатель соединен муфтой с вихревым насосом. Емкость резервуара ЛСД-2 — 330 л, два напорных рукава и всасывающий рукав длиной 4,5 м. Согласно инструкции по использованию этого агрегата, производительность аппарата за 7-часовой рабочий день — 2500—4000 м².

Эксплуатация ЛСД-2М показала, что ее можно применять только для выполнения опытно-экспериментальных работ, а для закрепления больших площадей требуются агрегаты с более высокой производительностью.

Достоинством агрегата ЛСД-2М является возможность осуществления подогрева жидкости в зимний период.

Следует также отметить, что для нанесения фиксаторов на песчаную поверхность в различных производ-



Рис. 34. Общий вид мотопесочной установки

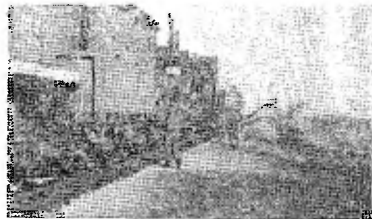


Рис. 35. Использование полнокольного поезда для закрепления подвижных песков вдоль железной дороги

ственных организациях используются и другие виды установок (рис. 34, 35). В частности Институтом пустынь предложена мотонасосная установка (на базе одноосного прицепа-цистерны АЦПТ-0,9).

Достоинства этого агрегата — значительная производительность и возможность разбрызгивания фиксирующих веществ большой вязкости.

Для закрепления подвижных песков вблизи железнодорожного полотна Ташкентский институт железно-

дорожного транспорта разработал (авторское свидетельство № 348672 и № 340064) два типа поливочного поезда. С их помощью закрепляется полоса песков в придорожной полосе шириной 50—70 м.

Можно констатировать, что в СССР технология нанесения дисперсии мелиорантов на песчаную поверхность базируется на полной механизации трудоемких работ. В качестве пескоукрепительных агрегатов используются специальные машины, а также установки, обеспечивающие разбрызгивание жидкостей.

При осуществлении мелиоративных мероприятий, в частности при работе с мотонасосными установками, должны соблюдаться правила техники безопасности и правила охраны окружающей среды от загрязнения. Последнее особенно важно при использовании закрепляющих веществ, обладающих заметной токсичностью к животным и растениям.

Контроль за качеством проводимых мелиоративных мероприятий

Контроль за качеством осуществляется в первую очередь визуально (табл. 38). В лабораторных условиях проводимые мелиоративные мероприятия контролируются на стадии приготовления корок, соблюдением методов определения механической прочности, ветроэрозийной устойчивости, толщины корок и учета влияния мелиорантов на рост растений-пескоукрепителей.

В полевых условиях определение механической прочности и замеры толщины корки проводятся на различных участках поверхности с трехкратным повторением.

Перед посевом семян растений-пескоукрепителей в полевых условиях необходимо провести посев в лабораторных условиях с целью выявления их процента всхожести, без которого трудно оценить влияние токсичности применяемых химических мелиорантов на всхожесть и дальнейший рост растений-пескоукрепителей.

Песчаные корки, полученные на основе водорастворимых полимеров и глинистой суспензии, в основном предназначены для временной защиты высеянных семян или семян растений-пескоукрепителей от выдувания. Поэтому необходим контроль за своевременным

Таблица 38

Состояние поверхности покрытий в зависимости от расхода мелиоранта и его смачивающей способности

Мелиоранты	Расход, л/м ²				Примечание
	0,25	0,50	1,0	2,0	
1%-ый раствор полимера К-9	Корка очень тонкая, несплошная (покрыто 50%)	Корка с небольшими просветами (покрыто 75%)	Корка сплошная	Корка сплошная, твердая, прочная	Смачивание хорошее, распределение толщера по толщине покрытия равномерное.
Нэрсин	Корка несплошная, на поверхности песка очень тонкая (покрыто сетка) (покрыто 30%)	Корка сетчатая, на поверхности песка очень тонкая (покрыто 50%)	Корка сплошная, тонкая	Корка сплошная, эластичная, прочная	Смачивание сравнительно хорошее, по толщине покрытия наблюдается неравномерное распределение препарата. Нижние слои песка смачиваются слабее верхних.
Раствор латекса АРМ-15	Корка несплошная (покрыто сетка) (покрыто 40%)	Корка с небольшими просветами (покрыто 65%)	Корка сплошная, эластичная	Корка сплошная, эластичная, прочная	Смачивание хорошее, по толщине покрытия наблюдается неравномерное распределение латекса.

проведением пескоукрепительных работ с присамами фитомелиорации.

Для получения точных данных о механической прочности, ветроэрозийной устойчивости и других свойствах необходимо опытные участки огранить. Чаще контролировать состояние корок и покрытий, проводить своевременное определение температурного режима и влажности под корками и покрытиями за каждый вегетационный период, при этом важно, чтобы контрольный участок находился по возможности в одинаковых условиях с опытными.

После пескоукрепительных работ необходимо периодически проводить наблюдения за состоянием растений, корок и покрытий на опытных участках.

Корки, полученные на основе нэрозина отработанных трансформаторных масел с битумом или сырой нефти, сохраняют свои пластические свойства в течение долгого времени (масло с битумом до 6—7 лет, нэрозин — 3—4 года, при расходе 3 л/м²). В дальнейшем в результате химической деструкции под действием кислорода воздуха корки теряют свои летучие вещества, и на их поверхности образуются тонкие пленки, механическая прочность которых довольно высокая. При механических повреждениях эти пленки растрескиваются, а механическая прочность, ветроэрозийная устойчивость песчаной корки снижаются.

На опытных участках, обработанных водорастворимыми полимерами с глинистой суспензией, кроме всходов высевных семян и саженцев нередко появляются всходы растений, семена которых падают в песок путем самосева. Эти растения в дальнейшем защищают закрепляемую поверхность от выдувания.

Прорастание семян, попавших путем самосева, наблюдается довольно редко на покрытиях, полученных на основе отработанных масел с битумом или на основе нэрозина. Черенки, посаженные под такие покрытия, обычно хорошо приживаются.

Корки, полученные на основе латекса СКС-30 Арм-15, обладают удовлетворительной механической прочностью и ветроэрозийной устойчивостью при отношении 16%-ного латекса к воде 1:3; 1:2 и более. Свежеприготовленная корка эластична в течение 2—2,5 лет. Затем она высыхает, становится хрупкой и теряет свои эластичные свойства. Следует отметить, что се-

на и саженцы растений-пескоукрепителей хорошо приживаются под корками на основе латекса, поэтому латекс, как и водорастворимые полимеры, создает благоприятные условия для прорастания растений и закрепления песков. Срок службы корок (на основе латекса) небольшой, и их основное назначение — создать условия для роста растений-пескоукрепителей.

Определение глубины и времени проникновения в песок растворов мелiorантов

Опыты по определению времени и глубины проникновения в песок растворов мелiorантов, проведенные в лабораторных условиях, показали, что время, необходимое для полного проникновения растворов, нанесенных на поверхность песка, увеличивается с ростом концентрации полимера, латекса и глины в системе латекс—вода и глина — полимер—вода. Скорость передвижения фронта раствора латекса примерно в 3 раза больше, чем скорость передвижения полиэлектролитов серии К. Сопоставляя данные табл. 40—44 с данными по структурообразованию в растворах полиэлектролитов, можно заключить, что скорость передвижения жидкости по глубине песка для растворов с одинаковой концентрацией уменьшается пропорционально росту молекулярной массы полиэлектролита с ростом вероятности структурообразования в растворах полимеров.

Наличие глины в растворах полиэлектролитов приводит к уменьшению глубины проникновения фронта жидкости в слой песка. Наблюдаемое изменение скорости передвижения жидкости симбатно с изменением структурообразования в системе глина — вода — полиэлектролит. Глубина проникания 10%-ной глинистой суспензии с латексом (содержание латекса от веса глины 8%) составляет 16,3 мм за 90 с.

Время проникновения в песок дисперсий мелiorантов, приготовленных на основе нефти и нефтепродуктов (битум, мазут, отработанные масла, смолы), а также нэрозина, фенол-формальдегидных смол значительно больше времени просачивания растворов полимеров.

Таблица 40

Глубина (мм) проникновения в песок растворов
полиэлектролитов в зависимости от концентрации

Концентрация рас- твора полиэлектро- литов	Время просачивания фиксатора в песок, с						
	5	30	60	90	120	150	180
0,25% Сунак-2	8,5	12	15	17	18,0	19,0	21,0
БРП-1	9,5	12,0	14,0	16,5	18,3	20,5	21,5
Э-1	11,0	13,5	14,7	17,0	19,5	22,6	23,5
Э-4	14,0	16,6	17,5	20,8	24,6	26,5	28,0
1,0% Сунак-2	15,2	17,0	18,2	21,4	23,3	26,8	28,8
БРП-1	15,4	17,2	18,4	21,7	25,6	27,0	29,0
Э-1	10,7	13,0	15,3	18,2	25,0	25,8	26,4
Э-4	7,0	14	16	16,5	17,0	18,0	19
0,5% Сунак-2	9,5	11,5	13,5	15,8	18,0	21,4	22,5
БРП-1	7,5	8,5	11,0	14,0	16,5	18,6	19,0
Э-1	11,3	13,6	15,9	19,6	22,3	24,8	25,7
Э-4	13,0	14,4	16,5	20,3	23,0	25,4	27,2
1,0% Сунак-2	13,3	14,7	16,9	20,9	23,8	25,9	27,0
БРП-1	13,5	14,9	17,2	21,2	24,2	26,3	27,4
Э-1	6	10,0	12,0	16,5	19	19	19
Э-4	7,0	9,5	12,0	15,5	17,0	19,0	19,0
1,0% Сунак-2	9,8	11,8	13,9	16,7	19,0	23,2	24,1
БРП-1	10,2	12,4	14,3	17,2	20,1	24,2	25,0
Э-1	10,3	12,6	14,6	17,7	24,0	24,7	25,5
Э-4	10,5	12,8	14,8	17,9	24,2	25,0	25,8

Таблица 41

Глубина (мм) проникновения фиксатора в песок в зависимости
от содержания полиэлектролитов в 10%-ной суспензии
глины (Котурдапе, Зал. Туркменгстан)

Содержание полиэлек- тролитов в глинистой суспензии	Время просачивания фиксатора в песок, с						
	5	30	60	90	120	150	180
1	2	3	4	5	6	7	8
0,25% Сунак-2	7,0	9,5	11,0	13,5	15,5	16,0	16,0
БРП-1	9,4	11,3	11,4	14,6	18,1	20,2	20,2
Э-1	7,6	10,8	12,3	15,2	17,0	18,9	18,9
Э-4	11,6	14,3	15,7	17,9	21,8	22,9	23,5
1,0% Сунак-2	12,0	14,6	15,9	18,3	22,4	23,5	24,9
БРП-1	13,6	15,6	16,3	19,0	23,1	24,2	25,8
Э-1	13,0	15,6	16,8	19,7	23,8	25,2	26,4
Э-4	13,0	15,6	16,8	19,7	23,8	25,2	26,4

Продолжение табл. 41

1	2	3	4	5	6	7	8
0,5% Сунак-2	6,0	6,5	8,5	12,0	14,0	16,5	16,5
БРП-1	8,3	10,2	11,6	13,9	15,9	20,0	20,0
Э-1	6,4	7,3	9,6	12,6	14,9	17,5	17,5
Э-4	11,0	12,4	13,9	16,9	20,1	22,8	23,6
1,0% Сунак-2	11,2	12,7	14,3	17,2	21,3	23,4	24,8
БРП-1	11,6	13,0	15,0	18,0	21,6	24,0	25,4
Э-1	11,9	13,7	15,6	18,6	22,1	24,8	25,9
Э-4	5,0	6,5	8,9	11,0	11,5	12,5	12,5
0,5% Сунак-2	6,1	8,2	11,3	13,7	15,4	17,0	17,0
БРП-1	5,2	7,3	9,6	11,4	12,8	14,2	14,2
Э-1	8,6	10,6	19,6	15,0	26,9	20,6	21,0
Э-4	8,8	10,9	12,8	15,2	18,4	21,2	21,8
1,0% Сунак-2	9,0	11,2	13,1	16,3	19,2	21,8	22,4
БРП-1	9,2	11,4	13,4	15,8	19,8	21,9	22,8

Таблица 42

Время просачивания нефтепродуктов в зависимости от
их расхода при температуре 22°

Расход ме- дианта, л/м²	Время просачивания, с		
	сырая нефть Котурдапе	перозин	отработан- ное транс- форматор- ное масло
0,3	3	3	1
0,5	8	7	2,5
1,0	17	18	6,5
1,5	46	47	15,5
2,0	88	45	30,5
3,0	115	120	40,0

Таблица 43

Время просачивания отработанного трансформаторного
масла в зависимости от соотношений в нем мазута
и битума при температуре 22° и расходе 2 л/м²

Соотношение		Время про- сачивания, с	Соотношение		Время про- сачивания, с
масло	битум		масло	мазут	
10	0,1	40	10	0,1	50
10	0,5	75	10	0,5	85
10	1,0	120	10	1,0	135
10	1,5	150	10	1,50	180
10	2,0	180	10	2,0	200
10	3,0	210	10	3,0	230

Таблица 44

Глубина (мм) проникновения водного раствора латекса и раствора битума и мазута в отработанный трансформаторное масло в зависимости от концентрации и расхода

Мезиоранты	Расход, л/м ²		
	1,5	2,0	3,0
Масло	4—8	9—10	15—17
Масло+битум 10:1,0	5—6	8—9	15—16
Масло+мазут 10:1,0	5—7	9—10	16—18
Латекс с водой 1:1	7—9	11—13	14—16
1:2	7—9	10—12	15—16
1:3	7—9	12—13	17—18
1:5	8—10	12—14	19—21

Прочность созданной с помощью дисперсий химических мелиорантов связнодисперсной системы подвижных песков

Толщина связнодисперсной системы песка в зависимости от вида мелиорантов, их концентрации и расхода

При оценке механической прочности и ветроэрозийной устойчивости связнодисперсной системы песка и песчаных корок большое значение имеет толщина корки. Корки, полученные на основе водорастворимых полиэлектролитов и нефтепродуктов, при одинаковых расходах имеют разную толщину (табл. 45—47).

При нанесении глинистой суспензии на песчаную поверхность сравнительно более крупные частицы глины проникают в песчаный слой на незначительную глубину, образуя песчано-глинистую корку различной толщины. Вода с глинистыми частицами более тонкой фракции проникает в песок глубже. Таким образом, образующаяся корка имеет сложное строение: первый слой состоит из песка, скрепленного глинистыми частицами, второй — увлажненный песок с глинистыми частицами более тонкой фракции. С ростом концентрации глинистой суспензии толщина первого слоя увеличивается, а второго уменьшается, при этом связь между первым и вторым слоями уменьшается. Опыты

Таблица 45

Толщина корки (мм), приготовленной на основе 10%-ной суспензии, от вида, содержания и расхода полиэлектролитов

Содержание мелиорантов в глинистой суспензии		Расход, л/м ²		
		1,5	2,0	3,0
0,25% Сунак-2 ВРП-1	К-4	5—7	10—12	16—18
	К-6	5—6	9—10	15—16
	К-9	5—7	9—11	15—17
	ВРП-1	5—6	9—10	14—15
	Э-1	4—5	8—9	12—14
	Э-4	4—5	8—9	12—13
0,5% Сунак-2 ВРП-1	К-4	8—10	12—14	17—19
	К-6	7—9	11—13	16—18
	К-9	8—10	12—14	17—18
	ВРП-1	8—9	10—11	15—17
	Э-1	7—9	9—10	15—16
	Э-4	7—9	8—9	13—15
1,0% Сунак-2 ВРП-1	К-4	10—12	14—16	19—21
	К-6	9—11	13—15	18—20
	К-9	10—11	15—17	19—20
	ВРП-1	9—10	13—14	17—19
	Э-1	9—10	12—14	16—17
	Э-4	8—9	11—13	15—16

Таблица 46

Зависимость толщины корки (мм) от вида, концентрации и расхода мелиорантов

Концентрация мелиорантов	Расход, л/м ²			
	1,5	2	3	
1	2	3	4	
0,25% Сунак-2 ВРП-1	К-4	9—10	13—15	15—17
	К-6	8—9	12—13	12—14
	К-9	8—10	12—14	14—16
	ВРП-1	7—9	10—12	12—14
	Э-1	6—8	9—11	10—12
	Э-1	6—8	9—10	10—11
	Э-4	6—7	9—10	10—11

Продолжение табл. 46

1	2	3	4
K-4	12—13	14—16	19—21
K-6	11—12	13—15	15—19
K-9	11—14	14—16	18—20
0,5% Сулак-2	10—12	12—14	15—16
ВРП-1	9—11	11—13	13—15
Э-1	8—9	10—12	13—15
Э-4	8—9	10—12	13—15
K-4	12—15	15—17	19—22
K-6	11—14	14—16	18—20
K-9	12—14	14—16	19—21
1,0% Сулак-2	11—13	13—15	15—17
ВРП-1	9—11	12—13	13—15
Э-1	9—10	11—12	12—14
Э-4	9—10	11—12	12—14

Таблица 47

Толщина корки (мм), приготовленной на основе водного раствора латекса и растворов битума, мазута в отработанном трансформаторном масле в зависимости от концентрации и расхода

Мелиоранты	Расход, л/м ²		
	1,5	2,0	3,0
Масло	3—5	8—9	15—17
Масло+битум	5—7	7—8	17—19
Масло+мазут	6—7	8—9	17—19
Латекс с водой 1:1	5—7	9—10	15—17
" 1:2	5—6	9—10	13—15
" 1:3	4—5	8—9	12—14
" 1:5	4—5	8—9	12—14

показали, что глинистая суспензия с концентрацией более 40% образует корку, не связанные с песком.

При добавлении к глинистой суспензии полиэлектролитов возникает третий слой — слой песчинок, связанных полимером. При создании глино-песчано-полимерной корки идет перераспределение концентрации полимера по толщине слоя. Основная часть полимера расходуется на образование глинистой корки на поверх-

ности песка. Для водных растворов латекса характерно равномерное распределение препарата в пропитанном слое.

Механическая прочность песчаных корок и покрытий

Механическая прочность песков, закрепляемых различными фиксаторами

В настоящее время существует множество приборов и устройств для определения связнодисперсных систем почв, песка грунтов путем продавливания их различной формой наконечника: конической, клиновидной, цилиндрической и т. д. Все эти устройства предназначены для определения сопротивления путем погружения штока с наконечником на определенную глубину.

Среди приборов, применяемых для определения прочности песчаных корок, лучшими считаются приборы В. И. Васина и В. М. Недригайлова [444]. Однако из-за сложности конструкции они не нашли широкого применения на практике. А. С. Подгорнов (ВНИИЛМИ) предложил для определения механической прочности прибор, смонтированный на базе обычных бытовых весов [445].

Сотрудники лаборатории ветровой эрозии песков Института пустынь АН ТССР [263] создали прибор для определения прочности песчаных корок, состоящий из корпуса бытовых весов, выпускаемых отечественной промышленностью, и набора сменных наконечников-штампов клиновидной формы площадью 1—10 см². Набор наконечников с разной площадью необходим для измерения удельной прочности корок, которая изменяется не в прямой зависимости от площади наконечника. Последние ввинчиваются в гачку, прикрепленную ко дну корпуса весов (рис. 36).

Прибор снабжен стрелкой-фиксатором, вмонтированной во втулку и укрепленной на средней части диска. Действует он по принципу динамометра. Усилие, приложенное к подвижной рукоятке 1, передается на корпус 2, а, следовательно, и на наконечник 9, ввернутый в дно корпуса посредством двух пружин, расположенных внутри его. Рукоятка свободно входит в корпус и под действием нагрузки перемещается только в вертикальном положении. В результате приложения

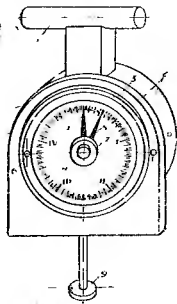


Рис. 36. Прибор для определения прочности корок на продавливание.

необходимое для фиксации стрелки, не превышает 10–20 г. Диск циферблата отградуирован в килограммах (до 5 кг) с ценой деления 20 г. Таким образом, имея набор наконечников, прибором можно измерять закрепленный песок прочностью 600 г–6 кг/см² (с учетом веса самого прибора). На каждый замер уходит не более 5–7 с. Согласно данным [446], для точного определения прочности почв большое значение имеет размер применяемого штампа. Это связано с тем, что деформация почвы при внедрении в нее плоского круглого штампа происходит не по боковой поверхности цилиндра, а по боковой поверхности усеченного конуса. Размер верхнего основания зависит от сил сцепления частичек почвы, то есть от ее прочности. При малых площадях штампов и большой прочности почв расхождение в размерах деформирующихся поверхностей воображаемого цилиндра и усеченного конуса будет незначительным.

к рукоятке усилия пружины сжимаются, отклоняя стрелку 4, которая одновременно увлекает за собой и стрелку-фиксатор 5, жестко связанную с винтом 8. Винт 8 свободно вращается по резьбе во втулке 7, впаивной в диск 3, который, в свою очередь, прикрепляется двумя винтами 6 к корпусу прибора. Усилие, прилагаемое к рукоятке, увеличивается постепенно до определенной величины, соответствующей прочности корки, после чего стрелка 4 в результате меньшей прочности незакрепленного песка (под коркой) резко отскакивает назад, а стрелка-фиксатор 5 остается на месте. По ней и берется отсчет момента разрушения корки. Гормозное усилие,

не превышает 10–20 г. Диск циферблата отградуирован в килограммах (до 5 кг) с ценой деления 20 г. Таким образом, имея набор наконечников, прибором можно измерять закрепленный песок прочностью 600 г–6 кг/см² (с учетом веса самого прибора). На каждый замер уходит не более 5–7 с. Согласно данным [446], для точного определения прочности почв большое значение имеет размер применяемого штампа. Это связано с тем, что деформация почвы при внедрении в нее плоского круглого штампа происходит не по боковой поверхности цилиндра, а по боковой поверхности усеченного конуса. Размер верхнего основания зависит от сил сцепления частичек почвы, то есть от ее прочности. При малых площадях штампов и большой прочности почв расхождение в размерах деформирующихся поверхностей воображаемого цилиндра и усеченного конуса будет незначительным.

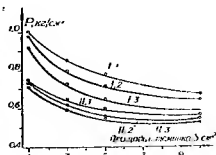


Рис. 37. Изменение предельной прочности песчаной корки на продавливание в зависимости от площади штампа 1 — при температуре воздуха 36 (1), 39 (2) и 42° (3). Корки получены путем опрыскивания песчаной поверхности отработанным маслом с добавкой битума (I) и нэрозина (II).

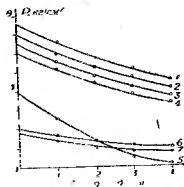


Рис. 38. Изменение с возрастом механической прочности корок, полученных на основе водной суспензии глины с К-4 (1), растворов К-9(2), К-4(3), К-6(4), эмульсии АРМ-15(5), раствора битума в отработанном трансформаторном масле (6) и нэрозина (7).

На рис. 37 приведена зависимость прочности корки от величины площади штампа при различных температурах воздуха. Наиболее стабильные значения предела прочности получаются при замерах штампами с площадью основания 5 и 10 см². В тех случаях, когда прочность корки превышала 5 кг/см², использовали штапы с теми же штампами и площадкой, которая нагружалась до момента продавливания корки. При десятикратной повторности замеров коэффициент вариации не превышал 12%. Аналогичные результаты получены В. И. Васинным и В. И. Недригайловым [444] на корках, приготовленных на основе раствора полимера К-4. Корки испытывались на прочность прочнометром, работающим по принципу, описанному выше. Механическая прочность песчано-полимерных корок зависит от концентрации, расхода и природы меллирантов (табл. 48, 49) и, по-видимому, характеризует степень структурообразования в системе песок—полимер—вода. Меллиранты, полиэлектролиты и поверхностно-активные вещества по способности образовывать прочные

Таблица 48

Зависимость прочности корки (кг/см²) от содержания полиакрилонит в 100 г воды (I), 10 (II), 15 и 20%-ной (III) суспензии глины Котурденте

Полиэлектролиты		Содержание полимера в 100 мл фиксатора, г						
		0,016	0,032	0,062	0,125	0,250	0,5	1,0
К-9	I	1,1	1,8	2,5	3,6	4,4	5,8	6,8
	II	1,4	2,1	2,8	3,9	4,8	6,2	7,0
	III	1,7	2,6	3,3	4,2	5,2	6,8	7,6
К-6	I	0,8	1,2	2,1	3,3	3,9	5,2	5,6
	II	1,1	1,8	2,3	3,5	4,4	5,7	6,0
	III	1,4	2,1	2,7	3,9	4,8	6,2	6,5
Сувак-2	I	0,7	1,0	1,6	2,4	3,0	4,2	5,0
	II	0,9	1,4	2,0	2,8	3,6	4,7	5,8
	III	1,2	1,9	2,4	3,7	4,5	5,6	6,0
ВРП-1	I	0,6	0,7	1,3	1,9	2,6	3,9	4,6
	II	0,7	1,2	1,7	2,3	3,2	4,1	5,3
	III	1,0	1,4	2,0	3,2	4,1	4,9	5,8
Э-1	I	0,4	0,6	0,9	1,4	1,9	2,8	3,6
	II	0,6	0,9	1,3	2,0	2,8	3,6	4,8
	III	0,8	1,1	1,7	3,0	3,8	4,4	5,4
Э-4	I	0,5	0,6	0,8	1,2	1,3	2,4	3,4
	II	0,8	0,9	1,0	1,8	2,6	3,2	4,3
	III	0,9	1,0	1,5	2,8	3,4	4,0	5,1

песчаные корки располагаются в следующей последовательности: К-4>К-6>К-9>Сувак-2>ВРП-1>Э-1>Э-4

На рис. 38 приводятся значения механической прочности различных корок и покрытий в зависимости от их возраста. Как показали многолетние полевые наблюдения, корки разрушаются в основном за счет механических повреждений в результате передвижения человека, животных и движения транспорта. Истирание корок встропесчаным потоком (при расходе фиксатора 2—2,5 л/м²) незначительно. Поэтому механическая прочность их за 3—4 года существенно не меняется, кроме корок, полученных на основе латекса Арм-15.

Под воздействием различных факторов (действие влаги, солнечных лучей, засоленности песков и окис-

Таблица 49

Механическая прочность корок (кг/см²) в зависимости от содержания битума в отработанном автоле, трансформаторном и турбинном маслах

Фиксирующие растворы	кг/см ²
Раствор битума в отработанном трансформаторном масле с отношением масла к битуму	
10:0,1	0,5
10:0,5	0,75
10:1,0	2,0
10:1,5	1,5
10:2,0	2,0
Раствор битума в отработанном автоле с отношением автола к битуму	
10:0,1	0,75
10:0,5	0,90
10:1,0	1,50
10:1,5	1,80
10:2,0	2,50
Раствор битума в отработанном турбинном масле с отношением масла к битуму	
10:0,1	0,60
10:0,5	0,80
10:1,0	1,30
10:1,5	1,70
10:2,0	2,30
Раствор мазута в отработанном трансформаторном масле с отношением масла к мазуту	
10:0,1	0,7
10:0,5	1,2
10:1,0	1,5
10:1,5	1,0
10:2,0	2,7

ляющего действия кислорода воздуха) латексная пленка в течение трех лет стареет, что приводит к уменьшению механической прочности песчаной корки.

Механическая прочность корок из песка с глинистой суспензией 5, 10, 15 и 20%-ной концентраций равна соответственно 0,64; 0,86; 1,2 и 1,5 кг/см². Если к глинистым суспензиям, добавлять латекс Арм-15 до 4%, то прочность песчаной корки возрастает до 4,5 кг/см², при добавлении до 1% полимера ПАА — до 7,6, К-4 — до 8,5 кг/см². Если прочность корки, полученной на основе 20%-ной глинистой суспензии, брать за основу, то ве-

дение 1%-ного полимера К-4 в суспензию приводит к возрастанию прочности примерно в 10 раз.

Данные эксперимента свидетельствуют о том, что композиции глины с водорастворимыми полимерами снижают расход полимера без снижения прочности корки.

В воздушно-сухом состоянии механическая прочность полимерных корок (2,5—3%-ные полимеры К-4, К-9 при расходе 3 л/м²) может достигать 15 кг/см², а механическая прочность корок, полученных на основе раствора битума в отработанном трансформаторном масле в соотношении масла к битуму 10:2 и при расходе 3 л/м² не превышает 3 кг/см².

Покртия, полученные на основе отработанных нефтепродуктов с добавкой битума, обладают сравнительно низкой механической прочностью. Механическая прочность корок зависит от способа нанесения фиксирующих растворов на песчаную поверхность. Разбрызгивание раствора по сравнению с поливом несколько повышает механическую прочность корок, при этом песчаная поверхность становится мелкоресистой за счет ударов падающих капель раствора (табл. 50).

Таблица 50

Зависимость механической прочности (кг/см²) корок от способа нанесения раствора мелiorанта

Способ нанесения раствора на сухой песок	Концентрация раствора К-4, %			Отношение латекса к воде				
	1,0	0,5	0,25	без воды	1:1	1:2	1:3	1:5
Полив	6,2	6,4	3,9	3,6	3,4	2,4	2,1	1,7
	6,6	6,0	4,2	4,0	3,8	2,6	2,5	2,2
	5,3	5,6	4,6	4,1	3,6	3,0	2,8	1,9
Разбрызгивание	6,8	5,6	4,6	4,1	3,6	3,0	2,5	1,9

Для выяснения возможности использования минерализованных вод при приготовлении растворов электролитов или суспензий глины без и с добавками в лабораторных условиях изучено влияние степени минерализации воды на некоторые физические свойства

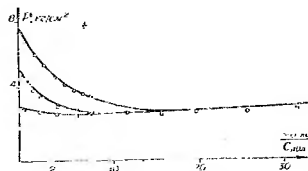


Рис. 39 Зависимость механической прочности полимерных корок от отношения $\frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{песка}}}$

1 — 1% К-4, 2 — 0,5% К-4, 3 — 0,05% К-4

корки. С этой целью готовили водные растворы NaCl с концентрацией 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80 г/л, которые были использованы как дисперсионная среда для получения 0,25, 0,5 и 1,0%-ных растворов К-4, 1,6, 2,2 и 8,0%-ных эмульсий латекса Арм-15. Приготовленные таким путем дисперсии мелiorантов наносили на поверхность песка путем разбрызгивания.

Вяяснено, что механическая прочность и толщина образовавшейся корки во всех случаях уменьшается с ростом степени минерализации (рис. 39) и снижением содержания структурообразователей в единице объема раствора (табл. 51, 52). Время просачивания растворов в песок также уменьшается только в случае водорастворимых полимеров, в случае латекса, наоборот, увеличивается с ростом содержания NaCl в растворе. Отмеченный эффект можно объяснить, если принять во внимание влияние солей на полиэлектролиты и на эмульсии латекса. Величина механической прочности песчаной корки, полученной на основе раствора К-4, приготовленного на минерализованных водах, незначительно уступает механической прочности песчаных корок, полученных на основе раствора К-4, приготовленного на дистиллированной воде. Следовательно, можно готовить рабочие растворы К-4 на минерализованных водах, если последние имеют щелочно-хлоридный состав.

Зависимость времени просачивания, механической прочности и толщины корки от концентрации полимера K-4 и NaCl в растворе

Свойства	Среднее значение по 4-м пробам	Концентрация NaCl в растворе, г/л									
		1	5	10	20	30	40	50	60	70	80
Время просачивания, с	1,0	44	20	18	16	10	9	9	8	6	6
Механическая прочность, кг/см ²	1,0	7,5	7,5	7,0	6,2	5,6	4,8	4,3	4,0	3,8	3,8
Толщина корки, см	1,0	1,5	1,5	1,4	1,3-1,5	1,2	1,0-1,1	0,9-1,0	0,8-1,0	0,7-1,0	0,7-1,0
Время просачивания, с	0,5	15	8,4	8,1	8,1	7,9	6,5	6,5	6,3	5	4,5
Механическая прочность, кг/см ²	0,5	5	4,0	3,5	3	3	2,8	2,7	2,6	2,5	2,5
Толщина корки, см	0,5	1,4	1-1,2	1-1,1	0,9-1	0,8-1	0,7-0,9	0,6-0,7	0,5-0,7	0,5-0,7	0,5-0,6
Время просачивания, с	0,25	6,5	5,1	5	4,8	4,7	4,5	4	3,8	3,5	3,5
Механическая прочность, кг/см ²	0,25	2,8	2,8	2,6	2,6	2,4	2,3	2,2	2,0	2,0	1,9
Толщина корки, см	0,25	1,2	1-1,1	1-1,0	0,8-1,0	0,8-0,9	0,6-0,7	0,6-0,7	0,5-0,6	0,5-0,6	0,4-0,5

Зависимость времени просачивания, механической прочности и толщины корки от концентрации латекса и NaCl в растворе

Свойства	Соотношение латекса с водой	Концентрация NaCl в растворе, г/л									
		1	5	10	20	30	40	50	60	70	80
Время просачивания, с	1:1	10	12	14	15	21	28	35	57	80	110
Механическая прочность, кг/см ²	1:1	4,39	3,5	2,5	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,2	1,2
Толщина корки, см	1:1	0,5-0,7	0,5	0,4-0,5	0,4-0,5	0,3-0,5	0,3-0,4	0,3	0,2	0,2	0,2
Время просачивания, с	1:5	7	10	13	14	17	24	31	33	37	41
Механическая прочность, кг/см ²	1:5	3,1	2,8	2,1	2,0	1,9	1,9	1,7	1,3	1,0	1,0
Толщина корки, см	1:5	0,5-0,7	0,4-0,5	0,4-0,5	0,3-0,5	0,3-0,4	0,2-0,5	0,2-0,3	0,2-0,3	0,2	0,2
Время просачивания, с	1:9	4	5	7	7	11	13	16	20	20	22
Механическая прочность, кг/см ²	1:9	2,5	2,1	1,8	1,6	1,4	1,2	1,2	1,0	1,0	0,9
Толщина корки, см	1:9	0,3-0,5	0,3-0,4	0,3-0,4	0,2-0,4	0,2-0,3	0,2-0,3	0,2	0,2	0,1-0,2	0,1-0,2

Ветроэрозийная устойчивость связнодисперсных систем песка

Таблица 54

Потери в весе образцов покрытий, полученных на основе
отработанного трансформаторного масла с добавкой битуа,
после продувки их в аэродинамической трубе

Компоненты раствора	Отношение масла к битуму	Расход ра- створа, л/м ²	Вес образца, г		Потери, %
			до про- дувки	после продувки	
Масло		1,0	1028	150	14,6
		1,5	1020	240	23,5
		2,0	1031	360	34,9
		2,5	1008	363	36,1
		3,0	1030	505	49,0
Масло с би- тумом	100,1	1,5	1035	709	68,5
		2,0	1043	844	77,1
		2,5	1089	849	78,0
	100,5	1,0	989	540	54,6
		1,5	920	630	68,5
		2,0	986	783	79,4
		2,5	1075	895	83,26
	101,0	1,0	1048	789	75,29
		1,5	1053	948	90,0
		2,0	935	933	99,0
		2,5	1010	1010	99,8
					100

Таблица 53

Потери в весе корок после продувки в аэродинамической
трубе в зависимости от концентрации и расхода полимеров

Концентрация вносимого раствора, %	Расход ра- створа по- лимера, л/м²	Вес образца, г		Количество выдутьного песка, %
		до про- дувки	после про- дувки	
Полимер К-6				
0,5	2,0	1020,0	880,0	13,7
1,0	2,0	989,0	950,0	3,94
3,0	2,0	1025,0	1020,0	0,5
0,5	3,0	1004,8	980,9	2,4
1,0	3,0	960,9	957,1	0,4
3,0	3,0	1005,9	1004,3	0,16
Полимер К-9				
0,5	2,0	971,0	471,0	51,5
1,0	2,0	920,0	918,0	0,2
3,0	2,0	979,0	975,0	0,3
0,5	3,0	1048,0	1040,0	0,7
1,0	3,0	930,0	926,0	0,4
3,0	3,0	983,0	982,0	0,1

Ветроэрозийная устойчивость корок и покрытий
определялась путем продувки в аэродинамической тру-
бе. Образцы в аэродинамической трубе продували
одновременно в горизонтальном и наклонном положе-
ниях к направлению ветропесчаного потока при ско-
рости ветра 10 м/с (на оси трубы). До начала продувок
у каждого образца замерялась толщина корки, фото-
графировалось состояние поверхности, а ванночка с
образцом взвешивалась на технических весах. Ветро-
песчаный поток, искусственно создаваемый в аэродина-
мической трубе, имел строго определенное количество

песка в единице объема. В наших опытах расход песка
составлял 11 и 15,4 г/см² с. Продолжительность каждой
продувки — 10 ч. Истирание корки тем интенсивнее,
чем больше угол наклона образцов к ветропесчаному
потоку. В приведенных экспериментальных данных этот
угол составляет 30°. Насыщенность ветропесчаного
потока песком оказывает некоторое влияние на исти-
раемость полученных корок. Самыми ветроустойчивыми
оказались покрытия, полученные при расходе фикси-
рующей жидкости 2 л/м² с отношением отработанного
трансформаторного масла к битуму 10:1.

При нанесении на песчаную поверхность отработан-
ного трансформаторного масла без добавки битуа об-
разуется смоченный маслом слой песка. Этот слой,
обладая слабой связанностью между песчаными части-
цами, быстро раздувается под действием ветропесча-

ного потока. Поэтому в масло необходимо вводить высокосмолистые вещества, содержащиеся, например, в мазуте или битуме.

Устойчивость связнодисперсной системы песка к действию воды

Прочность связнодисперсной системы песка определяли методом оптической микроскопии, позволившим не только проследить изменение размера структурированных комочков в результате пропитки их водой, но и фиксировать видимую картину в процессе поглощения, комочками воды. На рис. 40, а показана связнодисперсная система (песчаная корка) до смачивания, полученная на основе 0,125%-ного раствора полимера К-4. Агрегат после вторичного увлажнения водой быстро разрушается, распадаясь на мелкие частицы (рис. 40, б, в).

Увеличение концентрации полимера в растворе приводит к замедлению процесса набухания песчаной частицы. После испарения воды набухшие песчаные корки (в зависимости от концентрации) принимают объем, незначительно отличающийся от первоначального. Аналогичная картина наблюдается и при повторном увлажнении. Связнодисперсные системы песка на основе латекса и в особенности отработанных масел с битумом набухают очень медленно. Увеличение объема начинается после 4-го (для латекса) и после 5—6-го циклов (для масла).

Число циклов (смачивание, высушивание), которое изменяется в зависимости от концентрации мелнирантов, косвенно характеризует водопрочность системы. В табл. 55 приведено среднестатистическое число циклов, необходимое для полного распада связнодисперсной системы.

Видно, что количество их, необходимое для разрушения системы, возрастает с увеличением концентрации мелнирантов в растворе. Увеличение числа циклов указывает на увеличение водопрочности связнодисперсных систем.

При взаимодействии сухих полимерно-песчаных корок с водой в первую очередь набухает полимерная фаза, выделяемая в местах контакта или на поверхности песчаной частицы, а весь процесс набухания

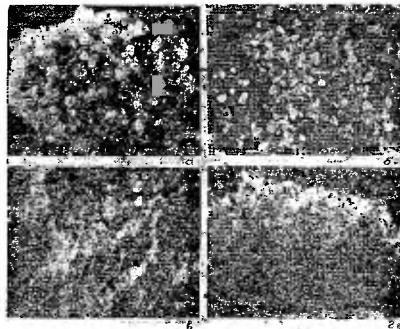


Рис. 40. Связнодисперсная система подвижного песка, созданная на основе 0,125%-ного раствора полимера К-4 (а) и эмульсии латекса (соотношение латекс — вода до (г) и после (б) и (в) разрушения водой. Увеличение 16х.)

корки как связнодисперсной системы почвы [447] носит интермителлярный характер.

На рис. 40 а, показана стадия набухания связнодисперсной системы на основе латекса (при соотношении латекса с водой 1:3) в состоянии полного набухания и начала распада. При дальнейшем увлажнении (рис. 40, в) мостики полимера, связывающие песчинки между собой, расслабляются, разрываются и система разрушается [448].

Благодаря большой водоотталкивающей способности отработанного трансформаторного масла с добавкой битума связь между песчаными частицами сохраняется при многократном повторении циклов (смачивание, высушивание).

Таблица 55

Водопрочность связнодисперсных систем (число циклов) в зависимости от концентрации химических меллиорантов

Концентрация растворов	Число циклов (мачивание, высушивание)
0,25%-ный раствор К-4	3,0
0,5 " К-4	4,5
1 " К-4	6,0
0,25 " К-9	2,5
0,5 " К-9	4,0
1 " К-9	6,0
0,25%-ный раствор Сунак-2	2,5
0,5 " Сунак-2	4,0
1,0 " Сунак-2	5,5
0,25%-ный раствор ВРП-1	2,0
0,5 " ВРП-1	3,5
0,1 " ВРП-1	5,0
Латекс в соотношении с водой 1:10	5,5
	1:5 7,5
	1:3 11
	1:2 14
	1:1 16
Отработанное трансформаторное масло с битумом в соотношении к битуму	
	10:0,5 5,0
	10:1,0 8,0
	10:1,5 14
	10:2,0 17

Таким образом, водорастворимые полимеры, латекс и отработанное трансформаторное масло с битумом образуют связнодисперсную систему песка с удовлетворительной водопрочностью.

Прочность связнодисперсной системы песка против разрушающего действия воды оценивалась по изменению веса образца в результате размачивания в воде и по времени ее полного разрушения. Для этой цели из песка готовили кубики, где связующими были вода (контроль), отработанное трансформаторное масло, битум-масло. При этом получены следующие результаты.

СВЯЗУЮЩЕЕ

ВРЕМЯ РАЗЛОЖЕНИЯ (распада), мин

Вода	0,11
Масло	45
Масло:битум 10:0,1	80
10:0,5	130
10:1,0	540

Увеличение времени распада в 2 раза с добавками всего 10 г битума к 1 кг масла указывает на целесообразность повышения вязкости масла и использования такой дисперсии меллиоранта для закрепления подвижных песков.

Устойчивость связнодисперсных систем подвижных песков, созданных с использованием битума, увеличивается при добавке поверхностно-активных веществ [147]. Действительно, в [449] показано увеличение сцепляемости частиц песка друг с другом посредством битума при добавлении к ним всего 0,03% катионного поверхностно-активного вещества Э-1. При этом поверхность песка становится гидрофобной, прочность связнодисперсной системы возрастает примерно на 20%.

Влияние корок и покрытий на температурный режим воздуха и песка

Температурный режим под коркой и на контроле. Значение температурного режима закрепленного барханного песка пажно для создания необходимых условий произрастания растений. В [155] указывается, что на легкой песчаной почве ВНИИКС в жаркий период мульча не только не повышала, а, наоборот, заметно снижала высокие дневные температуры. Как показали работы Н. Н. Банасевича и Н. Г. Захарова [154], битумная эмульсия выравнивает суточный ход температуры под коркой, несмотря на то, что он придает темный цвет песчаной поверхности, способствующий лучшему прогреву.

Измерение температуры проводили на опытном участке и на контроле с марта 1967 по январь 1968 гг. (ежемесячно), затем с 1970 по 1978 гг. периодически в летний и зимний периоды замеряли дневные температуры под коркой и над ней с 7 ч утра до 19 ч вечера на глубине 1, 10, 20, 30, 50 и 100 см.

Таблица 57

суспензии с добавкой полимера К-4, ПАА и латекса АРМ-16°С

На глубине, см															
20				30				50				100			
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
38	27	27	27	35	30	30	30	35	29	29	29	29	29	29	29
38	30	29,5	29,5	35	31	30	31	35	29	29	29,5	29	29	29	29
39	30	29,5	30	40	30,5	30	30	33	29	29	29,5	29	29	29	29
39	30,5	29,5	30	40	30,5	30	30,5	33	29	29	29,5	29	29	29	29
39	30,5	29	30	40	30,5	30	30,5	33	39	29	29,5	29	29	29	29
39	30,5	29	20	40	30,5	30	30	36	30	29	29,5	29	29	29	29
40,5	31	29	30,5	40	31	30	30	35	30	29	29,5	29	29	29	29
40	31,5	29	30	39	31	30	30	35	30	29	29,5	29	29	29	29
40,5	31,5	29	30	39	31	30	30	35	30	29	29,5	29	29	29	29
40	32	29	30	39	31	30	30	34,5	30	29	29,5	29	29	29	29
39	32	29,5	30	39	31,5	30	30	34,5	30	29	29,5	29	29	29	29
39	32	29,5	30	39	31	30	30	34,5	30	29	29,5	29	29	29	29
39	31	30	30	39	31	30	30	34	30	29	29,5	29	29	29	29
39	31	30	30	39	31	30	30	32	30	29	29,5	29	29	29	29
1	2	2	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	6	6,5	6,5	6,5	13	13	13	13
1	2	2	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	6	6,5	6,5	6,5	13	13	13	13
1	2	2	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	6	6,5	6,5	6	13	13	13	13
1	2	2	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	6	6,5	6,5	6	13	13	13	13
1	2	2	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	6	6,5	6,5	6	13	13	13	13
1	2	2	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	6	6,5	6,5	6	13	13	13	13
1	2	2	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	6	6,5	6,5	6	13	13	13	13
1	1,5	1,5	1,5	2,5	2	2	2	6	6	6,5	6	13	13	13	13
1	1,5	1,5	1,5	2,5	2	2	2	6	6	6,5	6	13	13	13	13
1	1,5	1,5	1,5	2,5	2	2	2	6	6	6,5	6	13	13	13	13

корка на основе латекса; 3 — К-4; 4 — ПАА

Температура песка под коркой на основе 15%-ной глинистой

Часы наблюдений	Температура песка под коркой				На поверхности песка				10			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
27.7.1967	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
7	28,5	28,5	28	28	28	26	26	20	36	27	27	27
8	30	28	29	29	30	25	25	25,5	36	30	29	29,5
9	33	33	33	33	34	31,5	30,5	32	36,5	30	29	29
10	37	36	35	36	42	38	37	37	36,5	30	29	29
11	43	41,5	41	41,5	51,5	49	47	49,5	37	30	29	29,5
12	46,5	43	42,5	42,5	56,5	49	50,5	49	38	31,5	29,5	30
13	49,8	46,5	46,5	46,5	52,5	54	53	53	39	33	33	32,5
14	54,5	51	50	50,5	63	57	56	56	40,5	34,5	33	33
15	53,1	51,5	51	51	63	58	57	57,5	42,5	37	36	36,5
16	50,5	47,5	47	47	59	56,5	56	56,5	42,5	38,5	37,5	37
17	48	47	47	47	54	54,1	53,5	54	42,5	41	40	40
18	44	44	44	44	48	50	51,5	51	42,5	38	38	38
19	38	39	39	39	42,5	45,5	45,5	45	42,5	38	38	38
20	38	38	38	38	36	37	37,5	37	42	38	38	38
25.12.1967	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
8	-2	-2	-2	-2	-10	-1	-1	-1	-2	0	0	0
9	-2	-2	-2	-2	-8	0	0	0	-2	0	0	0
10	1	1	1	1	-2	0	1	1	0	1	1	0
11	4	4	4	4	2	4	3	2,5	0	1	1	1
12	6	6	6	6	7	6	6,5	5,5	0	1	1	1
13	8	8	8	8	10,5	10	9	8,5	1	1	1	1
14	8	8	8	8	12	12	12	12	1	1	1	1
15	8	8	8	8	11,5	12	12	12	0	1	0	0
16	5	5	5	5	8,5	10	10	10	0	1	0	0
17	4	4	4	4	8	8	8	8	0	1	0	0
18	2,9	2,9	2,9	2,9	2,5	4	4,5	4,5	0	1	0	0

Примечание. Цифрами обозначены: 1—контроль; 2—

боких слоев песка, хотя по данным самих же авторов влажность песка в верхнем 20-сантиметровом слое песка в жаркие летние месяцы в пустынях как под битумной эмульсией, так и на контроле бывает очень незначительной.

Наблюдения за температурой под покрытием, полученным на основе отработанного трансформаторного масла с битумом, проводили с 1976 по 1979 гг. на приозисных песках около Ашхабада, на площадках вокруг оснований опор линии электропередачи Ашхабад — Мары. После нанесения на песок масло-битумной смеси песчаная поверхность приобретала темно-коричневую окраску. Расход фиксирующей смеси составлял 2,5 л/м². Толщина слоя покрытия при таком расходе примерно 2—2,5 см.

Отмечено, что температура песка в слое до 30 см под таким покрытием выше, чем на контроле в течение всего года (табл. 58). Максимальная разница температуры зарегистрирована на глубине 3 см в наиболее жаркое время года (25.7.1977). Разница температуры песка под покрытием и на контроле наблюдается до глубины 30 см, на глубине 50 см и более ее нет.

Таблица 58

Температура песка под корками на основе раствора битума в масле, °С

Часы наблюдения 25.7.1977	Темпера- тура воз- духа, 3 см над песком	Под покрытием					На контроле				
		Глубина, см					Глубина, см				
		3	10	20	30	50	3	10	20	30	50
10	34	35	33	30	25	25	39	39	34	30	25
11	43	43	34,5	31	26	26	45	39	35	32	26
12	49	45	35	34	29	25	49	42	36	34	27
13	52	53	41	37	30	26	56	42	34	25	27
14	52	52	41	37	30	26	56	42	36	35	27
15	48	50	40	37	30	26	54	3	39	35	27
16	42	49	39	37	28	26	48	41	38	33	26
17	38	48	39	35	26	25	48	39	36	32	26

Наблюдения за температурой под нэрозинным покрытием проводились с 1973 по 1974 гг. в Западном Туркменистане в районе Барсакельмес. После нанесения нэрозина песчаная поверхность приобретала темно-

коричневую окраску. Температурный режим песка под нэрозинным покрытием изучался на площади около 400 м², разделенной на 4 части при различных расходах нэрозина.

На первой части участка расход нэрозина составлял 0,3 л/м², на второй — 1,0 на третьей — 2,0 и на четвертой — 3 л/м². Для контроля выбран участок площадью около 100 м² (табл. 59).

Таблица 59
Температура песка под нэрозинным покрытием в зависимости от расхода нэрозина, °С

Часы на- блюдений	Темпера- тура воз- духа, 3 см над покры- тием	Температура, °С, под покрытием при расходе, л/м²												Контроль					
		0,3			1,0			2,0			3,0								
		Глубина горизонтов, см																	
		3	10	20	3	10	20	3	10	20	3	10	20	3	10	20			
15.7.1974																			
9	30	30	28	26	30	28	25	28	26	24	28	25	24	30	29	28			
10	33	34	29	26	34	29	26	34	28	26	34	27	26	35	30	29			
11	39	38	33	29	38	34,5	29	39	34	30	41	36	30	39	35	30			
12	48	46	35	33	46	35	33	47	36	34	48	37	34	46	36	34			
13	51	53	42	39	54	42	39	55	43	38	53	43	40	53	42	39			
14	53	55	42	39	56	42	40	58	43	40	58	44	41	55	42	46			
15	53	55	42	39	56,5	42	40	59	44	41	59	44	41	55	42	40			
16	50	53	41	38	54	41	40	54	43	41	55	44	41	53	40	38			
17	44	45	40	38	46	40	40	47	41	40	47	41	40	45	40	30			
18	36	39	37	36	39	37	36	40	39	37	40	39	37	39	37	36			

Выявлено, что температура песка в слое до 20 см под нэрозинным покрытием выше, чем на контроле в течение всего года. Максимальная разница температур в 4° наблюдается на глубине 3 см в наиболее жаркое время года. На глубинах 10, 20 см разница температур песка уменьшается и составляет 2—3°.

С увеличением расхода нэрозина увеличивается толщина корки, которая вместе со слоем песка под ней в ночное время охлаждается больше, чем открытый песок на контроле. С повышением температуры в летнее время в середине дня поверхность с нэрозинным покрытием (с расходом 3 л/м²) нагревается значительно сильнее, чем песок на контроле.

Таким образом, нэрозинное покрытие по сравнению с покрытиями на основе полимеров и глины и с покры-

Таблица 60

Запас влаги (мм) под полимерно-песчаной коркой и на контроле

Концентрация растворов	Дата измерения											
	1967 г.										1968 г.	
	25,3	25,4	25,5	25,6	25,7	15,8	25,9	25,11	25,7	25,1	25,2	
К-4 1%	77,0	81,0	49,7	29,8	17,0	12,8	15,3	23,8	29,6	40,1	49,8	
К-4 0,5%	77,0	81,2	47,0	27,8	16,2	12,6	15,0	24,0	29,0	41,7	50,6	
Латекс с водой												
1:1	76,0	80,1	49,0	28,7	16,0	12,8	15,2	22,4	28,6	38,6	48,9	
1:2	76,5	80,0	49,0	26,5	15,4	12,6	15,0	22,8	27,2	39,7	49,1	
1:3	76,8	80,9	49,6	26,0	15,0	12,4	15,5	23,6	27,8	39,7	49,8	
1:5	77,2	81,5	48,3	—	—	—	—	—	—	—	—	
1:9	77,6	82,5	46,0	—	—	—	—	—	—	—	—	
Контроль	77,5	81,2	41,9	27,1	12,5	11,0	14,0	24,3	29,3	39,2	51,0	

* Данные отсутствуют, так как поверхность занесена песком.

тиями на основе отработанных масел с битумом не выравнивает резкие колебания температуры в летний жаркий период года, что может привести к ожогам и гибели растений-пескоукрепителей.

Перечисленные химические мелниоранты по своей способности выравнивать резкие колебания температуры песка можно расположить в ряд: глина с полимером, полимеры, латекс, отработанные масла с битумом, нэрозин.

Режим влажности под коркой и на контроле. В подвижных барханных песках грунтовые воды обычно залегают глубоко. Капиллярное поднятие в песке, как известно, невелико. По данным Темирского опытного поля (120 км северо-западнее Челекаре), годовая сумма испарения в 1909 г. в 8 раз превышала годовое количество осадков [450]. Поэтому агротехнические приемы, в том числе и химическая мелниорация, направлены на уменьшение испарения влаги из песка с целью создания запаса влаги для нормального роста растений.

В динамике влажности песка за весенне-летний вегетационный период можно отметить следующее. В течение марта—апреля 1967 г. влажность под коркой и на контроле была почти одинаковой. Это говорит о том, что песчаные корки, полученные с использованием раствора полимера К-4, латекса Арм-15 и суспензии глины, хорошо пропускают весенние осадки. В летний период влажность под полимерной коркой несколько повышена по сравнению с контролем. Влияние корки сказывается до глубины 50 см. Это объясняется уменьшением испарения с поверхности корки (табл. 50).

Влажность под полимерно-песчаной коркой всегда выше, чем на контрольном участке (рис. 62). В 1976 г. заложен опытный участок в районе поселка Аннау с целью изучения влагонакопления после нанесения на песчаную поверхность раствора полиэлектролита К-9. Опыты показали резкое увеличение содержания влаги в песке под коркой до глубины 50 см.

Связнодисперсные системы (корки) на основе водорастворимых полиэлектролитов и корки на основе глинистой суспензии с полимерами в зимне-весенний период года пропускают осадки также хорошо, как и на контроле (табл. 61). С повышением температуры воздуха в летний период связь между полимерными

и песчаными частицами, по-видимому, увеличивается, в результате образуется более плотная и прочная корка, снижающая испарение влаги.

Замеры влажности песков (район Котурдепе, Западный Туркменистан) под покрытием на основе отработанного трансформаторного масла показали, что в течение всего вегетационного периода в слое песка 0—

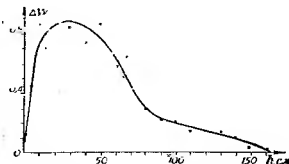


Рис. 62 Изменение влажности ($\Delta W = W_2 - W_1$) на опытном с К-9 (W_2 %) и контрольным (W_1 %) участках в зависимости от глубины (h , см) разреза.

Таблица 61

Запас влаги (мм) под глино-полимерно-песчаной коркой на контроле в горизонте 0—100 см

Концентрация суспензии, %	Содержание полимерной меры в смеси, г/100 г глины	Дата измерения											
		1967 г.											1968 г.
		25.3	24.5	25.5	25.6	25.7	25.8	25.9	25.11	25.12	25.1	25.2	
15	1,3—К 4	75,0	77,9	43,4	30,1	17,2	13,1	14,2	20,8	24,9	40,0	49,7	
5	4—К 4	76,5	78,5	46,2	27,9	16,4	12,4	14,6	21,9	26,6	40,6	50,6	
15	5,3 латекса	75,0	76,8	44,8	29,6	16,8	12,8	14,0	20,4	25,2	39,0	49,3	
5	16 латекса	75,8	77,4	46,0	29,0	16,0	12,0	14,8	21,0	25,0	40,0	50,2	
15	1,3 ПАА	74,2	77,0	44,8	29,8	16,9	12,7	13,8	20,0	25,6	39,4	49,4	
Контроль	П 0	75,5	81,2	41,8	27,1	12,5	11,0	14,0	24,3	29,3	39,2	57,0	

Таблица 62

Влажность песка (%) на контроле и под покрытием на основе отработавшего трансформаторного масла с добавкой битума (1974 г.)

Глубина горизонта, см	Масло с битумом										Контроль				
	Дата измерения, мес.														
	4	5	7	8	9	10	11	6	7	8	9	10			
Котурдене															
0-5	1,8	1,1	0,5	0,6	0,5	0,9	0,3	1,0	0,3	0,7	0,6	—			
5-25	5,0	4,3	1,1	1,0	2,5	1,8	2,2	1,0	0,4	1,0	0,9	2,8			
25-50	4,0	5,3	1,2	3,1	2,8	3,2	1,4	3,6	1,1	2,3	2,0	3,2			
50-75	3,3	7,4	2,2	2,6	3,7	2,8	1,5	4,5	0,5	2,2	2,7	3,0			
75-100	3,5	4,5	2,3	2,6	4,4	2,3	2,0	5,2	1,2	3,1	3,0	3,9			
100-125	3,6	4,6	3,7	2,8	4,8	2,7	3,1	7,5	3,5	3,8	6,0	4,1			
125-150	5,2	4,6	3,1	3,0	4,3	2,4	5,0	—	3,9	4,2	4,5	4,6			
0-150	3,7	4,6	1,9	2,5	3,3	2,3	2,2	3,2	1,5	2,4	2,8	3,6			
Джебел															
0-5	2,1	1,2	0,7	0,7	0,0	0,8	0,5	0,7	0,4	1,2	0,7	0,2			
5-25	4,9	4,2	3,4	2,6	3,2	1,8	1,1	3,4	3,1	3,2	0,9	0,6			
25-50	3,2	3,4	3,8	3,1	4,7	4,7	1,2	5,1	4,0	3,7	1,9	2,0			
50-75	2,4	2,9	3,5	3,6	5,3	4,1	1,1	5,8	4,6	3,0	3,4	2,5			
75-100	1,8	3,9	6,3	4,0	5,7	6,1	1,2	5,4	1,5	2,9	2,1	1,1			
100-125	4,1	5,3	3,8	7,3	4,5	5,3	2,7	1,2	2,5	2,7	3,4	1,2			
125-150	4,2	4,8	5,2	—	4,3	4,9	4,1	1,0	2,6	3,3	4,3	2,6			
0-150	3,2	3,5	3,7	4,7	4,1	3,8	1,7	3,2	2,2	2,8	2,3	1,4			

Таблица 63

Влажность песка (%) под изразинным покрытием у оснований опор ЛЭП (1971 г.)

Глубина горизонта, см	Дата измерения, мес.						
	4	5	6	8	9	10	11
Опора 65 (шор Келькор)							
3—5	3,0	1,2	1,3	0,7	0,5	1,3	1,02
5—25	8,3	3,7	2,3	1,6	0,9	2,4	2,29
25—50	6,0	4,5	3,0	2,9	1,8	1,8	3,63
50—75	5,6	4,1	3,3	3,5	1,9	3,9	3,93
75—100	5,8	4,1	3,4	3,6	2,0	3,9	4,36
100—125	6,3	3,6	3,5	3,8	—	3,8	4,26
125—150	7,1	4,7	4,0	4,0	—	3,9	—
Опора 66 (мелкобарханные пески)							
3—5	2,7	0,6	0,6	0,6	0,4	0,6	0,94
5—25	3,9	3,5	2,6	1,1	1,7	0,9	1,46
25—50	4,4	4,4	3,4	2,3	2,4	1,9	2,36
50—75	7,2	5,5	3,2	3,3	2,5	1,7	2,37
75—100	18,0	10,8	4,8	6,1	6,03	5,0	9,91
100—125	19,6	22,5	7,3	17,0	10,8	8,0	13,7
125—150	Пылуи	Пылуи	12,03	Пылуи	—	13,9	—
Опора 67 (среднебарханные пески)							
3—5	4,8	2,0	0,7	0,7	0,6	0,9	2,32
5—25	5,1	4,5	2,6	2,2	0,9	1,9	2,33
25—50	2,3	3,6	3,9	3,5	1,8	3,3	2,35
50—75	2,3	3,1	3,2	3,2	2,5	3,3	2,66
75—100	2,0	3,3	3,6	2,8	3,0	3,4	2,56
100—125	0,5	3,7	3,7	2,5	2,8	3,3	2,72
125—150	4,2	3,5	4,0	2,5	3,4	3,6	2,72
Опора 68 (крупнобарханные пески)							
3—5	3,3	1,3	1,0	0,7	0,5	1,1	2,56
5—25	4,2	3,1	2,9	1,3	0,9	1,6	1,72
25—50	4,3	3,2	2,9	2,8	1,6	2,0	2,40
50—75	5,8	3,9	2,0	3,1	2,4	2,8	3,41
75—100	4,1	4,0	3,0	3,0	2,6	3,0	3,28
100—125	5,0	4,0	2,9	4,3	2,8	3,6	3,63
125—150	3,3	4,2	1,9	4,3	3,4	3,1	—

150 см влажность выше, чем на контроле (табл. 62). Например, весной под коркой процент влажности составил 3,7, на контроле — 2,2, а летом, в июле, соответственно 1,9 и 1,5%. В районе поселка Джебел аналогичная картина: за вегетационный период влажность песков по тем же горизонтам под коркой — 3,7, а

15—4533

225

на контроле — 2,7%, в августе—соответственно 4,7 и 2,8%.

На шоре Келькор в районе Барсакельмес (Западный Туркменистан) сделаны замеры влажности песка под нэрозинovým покрытием (табл. 64). В апреле на глубине 0—150 см она в пределах 3,0—7,1%, а в мае—1,2—4,7%. Летом процент влажности резко снижался до 0,7—1,0, в декабре повышался с 1,02 до 4,36, а на контроле (пески с мелкобарханым рельефом) в апреле — мае в горизонте 0—150 см влажность колебалась от 2,7 до 22,5%. В летние месяцы верхний слой песка (3—50 см) иссушался настолько, что его влажность составляла 0,6—1,1%.

У основания опоры ЛЭП 67, находящейся на песках со среднебарханым рельефом, в горизонте 3—150 см влажность песка под нэрозинovým покрытием в течение года в пределах 0,7—4,0%. На контроле процент влажности песка гораздо ниже, что особенно заметно в летние месяцы, и составляет 1,1—1,7. У основания опоры ЛЭП 58, расположенной на песках с крупнобарханым рельефом, влажность песка под нэрозинovým покрытием в апреле — мае в горизонте 0—150 см колеблется в пределах 1,3—5,0%, а в летние месяцы (июль—август) — от 0,7 до 2,9%. На контроле влажность песка зимой 1,7—2,6, а летом — 0,2—0,4% (см. табл. 63).

Изменение процента всхожести и приживаемости растений-пескоукрепителей в зависимости от вида применяемых мелниорантов

Фиксация песчаной поверхности дисперсиями химических мелниорантов, как показали опыты, положительно сказывается на сохранении семян пустынных растений от выдувания ветром, на их всхожести и приживаемости.

Первые полевые опыты по влиянию песчано-глинистых корок на рост растений проведены в начале марта 1967 г. по берегам Каракумского канала вблизи г. Ашхабада. Опытный участок засели семенами черкеза Палецкого. Затем на песчаную поверхность разбрызгивали водные растворы К-4; латекса и суспензии глины с полимерами.

Опыты показали, что полученные таким путем корки создают благоприятные условия для сохранения и



Рис. 43. Одногодичный черкез на опытном участке, закрепленном глинистой суспензией с добавкой полимера К-4.

прорастания семян пустынных растений (рис. 43). Кроме всходов семян черкеза здесь появились всходы семян местных растений (самосев). Наблюдения, проведенные во втором вегетационном периоде, показали, что растения, а также растения, семена которых попали путем самосева, служат как бы механической защитой, благодаря чему песок не подвергается выдуванию, и на всем опытном участке наблюдается процесс самозарастания (рис. 44).



Рис. 44. Естественное зарастание растительностью опытного участка, закрепленного водным раствором полимера К-4.

Таблица 64

Всхожесть и приживаемость череза Палецкого на песках, обработанных различными химическими мелiorантами, %

Мелиоранты	Всхожесть		Приживаемость	
	Котурдпе	Анау	Котурдпе	Анау
Контроль	30	35	15	15
Водный раствор К-9 0,25%	60	65	40	50
0,5	50	50	40	45
1,0	45	55	40	50
0,05	35	40	30	40
Раствор К-6 0,5 %	40	40	30	35
1,0	35	40	30	40
20%-ная глинистая суспензия с полимером К-9 (0,5%)	65	70	50	55
" " " " " "	60	65	45	55
без полимера	45	50	30	36
Отработанное турбинное масло (2 л/м ²)	20	15	5	5
Отработанный авто с битумом (9,1, 2 л/м ²)	15	20	5	5
Отработанное трансформаторное масло с битумом (9,1, 2 л/м ²)	15	15	5	5
Котурдпинская нефть (2 л/м ²)	10	5	—	—
Нерозия	2	—	—	—
ВРП-1 0,5%	50	55	45	45
Сунак-2 0,5%	50	55	45	55
З-1 0,5%	50	55	40	45
З-4 0,5%	60	55	45	45

В марте 1974 г. проведены опыты в вегетационных сосудах высотой 50 см и площадью основания 128 см². Для имитирования полевых условий сосуды закапывали в землю на 45 см и оставляли на открытом воздухе. Сосуды заполняли анауским и котурдпинским песками. Эти пески отличаются механическим, химическим и минералогическим составами. Котурдпинские пески более засолены, чем анауские. В каждый сосуд посеяли по 20 семян череза Палецкого. Всходы появились 12 мая (через 56 дней после посева), а прижи-

ваемость — через 190 дней. Самый высокий процент всхожести отмечен при использовании глинистой суспензии, содержащей полимер К-9 (табл. 65). Если при использовании ВРП-1, Сунак-2 эта всхожесть была высокая, то приживаемость больше при использовании полиэлектролитов К-9 и К-6. Самые низкие всхожесть и приживаемость череза на покрытиях, полученных на основе нерозии. Под нерозинным покрытием почти все высевные семена погибли. Отмечена незначительная приживаемость саженцев (табл. 65). Очень низкий процент приживаемости растений наблюдается на покрытиях на основе отработанных масел с битумом. Приживаемость сеянцев на анауских песках больше, чем на котурдпинских.

Таблица 65

Результаты наблюдений роста растений (см)
(нерозинное покрытие)

Название растения	Опора 65, шор Келькор				Опора 66, мелко-барханные пески				Опора 67, среднебарханные пески			
	Дата замера роста											
	3	4	5	6	3	4	5	6	3	4	5	6
Через Рихтера	9	23	52	70	7	16	27	32	6	19	34	42
	3	12	24	35	3	12	21	27	8	19	41	55
Каплым	2	10	27	35	—	—	—	—	—	—	—	—
Саксаулы белый												

Весной 1973 г. песчаные основания вокруг опор ЛЭП Котурдпе—Белек закрепили раствором битума в отработанном трансформаторном масле. На закрепленных площадках высевали семена череза Палецкого, а также посадили сеянцы и черенки кандыма и череза при норме высева на каждую опору 1 кг семян череза и 50 шт. сеянцев и черенков кандыма и череза. Учет всхожести семян и приживаемости сеянцев и черенков проводили в конце мая. Установлено, что приживаемость череза составила 26%, а сохранность к концу вегетации — 19%, у кандыма — соответственно 68 и 47% (опора № 193).

Изменение во времени ветроэрозивной устойчивости
ных расходах

Норма расхода финишного материала 1 м ²	Срок на б-		
	через 2,5 месяца	через 4-5 месяцев	через 7,5 месяцев
1	2	3	4
1%-ный полимер К-4 2,0 л	Следов ветровой эрозии нет	На западной стороне опоры имеются механические повреждения. Следов ветровой эрозии нет	Около 30% поверхности опоры засыпано песком. Имеются механические повреждения. Незначительные следы ветровой эрозии
3,0 л	Северо-западная сторона опоры засыпана песком, следов ветровой эрозии нет	Следов ветровой эрозии нет. Имеются механические повреждения	На поверхности покрытия следы механических повреждений
Латекс Арм-15,4 % 3,0 л	Следов ветровой эрозии и механических повреждений нет	Имеются механические повреждения	Имеются механические повреждения. Следов ветровой эрозии нет
Полимер К-9 3,6 л	Следов ветровой эрозии нет	Северо-восточная часть опоры засыпана песком	В результате прогона скота имеются механические повреждения на площади около 20% поверхности опоры
Отработанное трансформаторное масло с битумом 2,0 л	Следов ветровой эрозии нет	Замок по всему периметру опоры засыпан песком	Незначительные механические повреждения
3,0 л	Следов ветровой эрозии нет	Северо-западная сторона опоры засыпана песком	Механические повреждения

различных покрытий в полевых условиях при различных факторах

в годах		
через 1 год	через 2 года	через 3 года
5	6	7
Механические повреждения на 50% площади опоры. Следы ветровой эрозии	70% площади опоры с механическими повреждениями. Значительное выдувание песка в местах с поврежденным покрытием	Около 90% площади опоры выдута в результате механических повреждений покрытия
Около 40% покрытия опоры разрушено в результате механических повреждений	Около 60% покрытия разрушено	В результате ветровой эрозии и механических повреждений выдута около 60% поверхности опоры
Следы ветровой эрозии. Около 40% площади опоры с механическими повреждениями	В результате механических повреждений выдута 50% песка на площади опоры	Выдута около 30% поверхности опоры
Следы механических повреждений	Около 40% поверхности покрытия разрушено	Около 60% поверхности покрытия разрушено
Следы ветровой эрозии	Около 20% поверхности покрытия разрушено	Около 50% поверхности покрытия выдута
Следы ветровой эрозии	Около 20% поверхности покрытия разрушено и выдута	Около 30% поверхности покрытия выдута

1	2	3	4	5	6	7
Латекс Арм-15 3,0 л	Северо-восточная сторона опоры занесена песком	Следов ветровой эрозии нет	Около 20% поверхности покрытия имеют механические повреждения	Около 40% поверхности покрытия разрушено в результате ветровой эрозии.	Около 50% поверхности покрытия разрушено.	Около 60% поверхности покрытия разрушено и выдута
Глинистая суспензия с полимером К-4 2,0 л	Следов ветровой эрозии нет	Механические повреждения. Следов ветровой эрозии нет	Следы механических повреждений	Около 45% поверхности покрытия разрушено.	В результате механических повреждений покрытия выдута около 50% площади опоры	Около 60% поверхности опоры выдута
Глинистые суспензии с полимером К-9 2,0 л	Следов ветровой эрозии нет. Внутренняя сторона замка засыпана песком.	Следов ветровой эрозии нет	Механические повреждения	Следы механических повреждений	Около 40% площади опоры выдута	Около 60% поверхности покрытия выдута
Полимер К-9 2,0 л	Следов ветровой эрозии нет	Замок засыпан песком. Следов ветровой эрозии нет	Механические повреждения	Следы ветровой эрозии. Около 40% поверхности покрытия разрушено	В результате механических повреждений и ветровой эрозии выдута около 50% площади опоры.	Около 75% поверхности опоры выдута
Нэрозин 0,3 л	Замок и значительная часть покрытия засыпаны песком	Около 50% поверхности покрытия разрушено ветром	Почти 90% поверхности опоры выдута. Корка осталась только по краям замка	Вся поверхность покрытия разрушена и выдута	Вся поверхность покрытия разрушена и выдута	Вся поверхность покрытия разрушена и выдута
1,0 л	Следы ветровой эрозии	Около 20% поверхности покрытия разрушено	Около 50% поверхности покрытия разрушено	90% всей площади опоры выдута	Около 90% всей площади опоры выдута	Вся поверхность покрытия разрушена и выдута
2,0 л	Замок и часть покрытия засыпаны песком. Следы ветровой эрозии. Механических повреждений нет	Следы разрушений	Следы разрушений	Около 40% покрытия разрушено	Около 50% поверхности покрытия разрушено	Около 70% поверхности покрытия разрушено
3,0 л	Внутренняя сторона замка засыпана песком. Следов ветровой эрозии и разрушений нет	Следов ветровой эрозии нет	Около 10% поверхности покрытия разрушено	Около 30% покрытия разрушено	Около 40% поверхности покрытия разрушено	Около 60% поверхности покрытия разрушено
Контрольный участок	Северо-восточная сторона опоры занесена песком	Следов ветровой эрозии нет	Около 10% поверхности покрытия разрушено	По краям замка образовался бархан высотой 1,5 м. В центре — яма глубиной до 1 м	По краям замка образовался бархан высотой 1,5 м. В центре — яма глубиной до 1,3 м	Вся поверхность опоры выдута, образовалась яма глубиной до 1,5 м
	Следы выдувания глубиной до 20 см	Отмечено выдувание глубиной 35 см	Вся поверхность опоры выдута, образовалась яма глубиной около 60 см			

Наблюдения за динамикой роста и развития растений-пескоукрепителей показали следующее: за вегетационный период высота у черкеза составила 125 см, кандыма — 76, а в конце третьей вегетации высота черкеза — 226 см, кандыма — 140 (корка на основе отработанных масел с битумом). Отработанное масло с битумом создает в слое песка под коркой благоприятные условия для развития корневой системы растений. Под коркой накапливается достаточное количество влаги, доступное для растений.

Семена, высеянные в лабораторных условиях под нэрозинное покрытие, не дали всходов. В конце марта в начале апреля 1971 г. в Западном Туркменистане (в районе Барсакельмес у основания четырех опор ЛЭП высеяны семена саксаула, кандыма и черкеза под нэрозинное покрытие, посадки черенков этих растений. Под каждую опору ЛЭП посажено по 50 черенков и высеяно по 1 кг семян черкеза, кандыма и саксаула (площадь основания опоры ЛЭП около 350 м²). Эксперименты показали, что на опорах ЛЭП не прижились ни одно растение-пескоуловитель.

Видно, что рост растений-псаммофитов на различных типах песков района Барсакельмес неодинаков, что объясняется неравномерной обеспеченностью каждого куста влагой, различным содержанием солей в песках. Общее число кустов, растущих у оснований трех опор ЛЭП, — 77.

Связанодисперсные системы песка (корки), полученные на основе водорастворимых полимеров, глинистых суспензий в сочетании с полимерами серии К, а также водные растворы эмульсии латекса Арм-15 создают благоприятные условия для прорастания высеянных семян и роста черенков растений-пескоукрепителей. Черкез, высаженный под корку на основе полимера К-4, через год достиг высоты 1 м. После развития корневой системы растения начинают выполнять свою роль, защищая песчаную поверхность от выдувания. К этому времени песчано-полимерные корки перестают выполнять защитную роль.

Покрывают на основе отработанных масел с битумом нестойчны к растениям и животным. Однако следует отметить, что эти масла обладают определенной токсичностью к семенам пустынных растений. Наиболее удовлетворительные результаты получаются при

посадках растений-пескоукрепителей в виде черенков или саженцев до нанесения фиксирующих растворов или под готовое покрытие.

Для определения прочности и ветроэрозийной устойчивости связанодисперсных систем одних лабораторных испытаний недостаточно. Необходимо проведение испытаний непосредственно в полевых условиях в течение 2—3 лет.

Опытные работы проводили с различными фиксаторами весной и осенью 1971—1973 гг. в Западном Туркменистане при защите оснований опор линий электропередач в районе Вышка—Барсакельмес, Челекен — Котурдепе, а в Гяурском районе Ашхабадской области — весной 1975 — 1977 гг. (табл. 66).

Изменение механического состава песка после хемо- и фитомелиорации

После проведения пескоукрепительных работ в полевых условиях замечено некоторое изменение механического состава песка, что можно объяснить протеканием почвообразовательных процессов в результате жизнедеятельности корневой системы растений. Проанализировали пробы песка из-под корки у черкеза в возрасте одного года, а затем двух лет. Анализы показали, что в песке, где рос черкез, увеличилась доля глинистой фракции (табл. 67). Так, если содержание фракции размером менее 0,001 мм в песке до фитомелиорации составляло 12%, то после прорастания и развития черкеза на первый и второй год содержание этой фракции увеличилось до 16 и 18% соответственно.

Таблица 67

Механический состав песка (%), на котором рос черкез (песок обработан 0,5%-ным раствором К-9 при расходе 2 л/м²)

Песок	Удельный вес, г/см ³	Размеры частиц, мм					
		Более 0,25	0,25 0,05	0,05 0,01	0,01 0,005	0,005 0,001	Менее 0,001
Без растений	2,56	1,2	68,8	—	—	—	12
С черкезом	2,55	—	84,0	—	—	—	16
1 год							
2 год	2,55	—	84,0	—	—	—	18

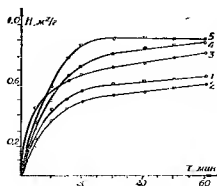


Рис. 45. Поглощение воды песком (1); песком под коркой на основе К-9 (2); песком под коркой К-9 в местах прорастания череза (3); песком под коркой К-9 с глинистой суспензией 10% (4) и 20% (5).

К-9 — 20% и песка с растением — 50%. Эти же величины для 16%-ной бензольной суспензии составляют 7,7, 13,3 и 31,3%. Гидрофильность, определяемая как отношение значения объема осадка образца в воде и в бензоле, соответственно равна 1,43, 1,50 и 1,60. Следовательно, с ростом глинистой фракции в песке увеличивается гидрофильность, а это играет немаловажную роль при определении свойств почвенных дисперсий.

На рис. 45 представлена кинетика поглощения воды песком и коркой, полученной с использованием 0,5%-ного раствора полиэлектролита К-9 и песком под этой коркой после прорастания череза в один вегетационный период. При этом пропорционально увеличивается количество поглощенной воды с увеличением степени глинивания песка.

Величина λ , связанная со скоростью передвижения влаги по порам, уменьшается с ростом плотности образца и соответственно равна 9,0; 8,3 и 4,7. Значение λ , характеризующее процесс поглощения, сопровождающийся набуханием, наоборот, увеличивается: 0,19; 0,21 и 0,43.

Эти результаты указывают на существенные изменения коллоидно-химических свойств песка под влиянием корневой системы череза. Следовательно, осуществление фитомелиоративных мероприятий с химиче-

Таким образом, прирост глинистой фракции в песке увеличивается по мере роста череза, что указывает на протекание почвообразовательных процессов. В местах прорастания череза определена гидрофильность песка в одно- и двухлетнем возрасте растения. Объем осадка 16%-ной суспензии песка (из района Айнау) составил 10%, корки с полиэлектролитом

ским закреплением подвижных песков благоприятствует ускорению почвообразовательных процессов и тем самым способствует освоению пустынь.

ЛИТЕРАТУРА

- Бржезнев Л. И. Ленинским курсом, т. 2. М.: Политиздат, 1970.
- Костяков Л. И. Основы мелиорации. М., 1960.
- Бабаев А. Г. Фрейкин З. Г. Пустыни вчера, сегодня, завтра. М.: Мысль, 1977.
- Волюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
- Решиндер П. А. Физико-химическая механика — новая область науки. М.: Знание, 1958.
- Решиндер П. А. Физико-химическая механика как основа закрепления грунтов в дорожном строительстве и производстве строительных материалов. — В кн.: Труды совещания по теоретическим основам технической мелиорации грунтов. М.: МГУ, 1961.
- Картин В. А. Избранные труды, т. 1. М.: Наука, 1972.
- Келдыш М. В. Методологические проблемы науки. М.: Мысль, 1969.
- Маркс К., Энгельс Ф. Соч., т. 25, ч. 2.
- Маркс К., Энгельс Ф. Соч., т. 1, 1970.
- Новое в исследовании поверхности твердого тела, вып. 1 — 2. М.: Мир, 1977.
- Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973.
- Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
- Ласкорин Б. А., Стрелько В. В., Стражеско Д. Н., Денисов В. И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. М.: Атомиздат, 1977.
- Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978.
- Арипов Э. А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. Ташкент: Фан, 1970.
- Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975.
- Кляшторный Л. Тбилиси: Мешинереба, 1977.
- Мдивинишвили О. М. Кристаллохимия поверхности глинистых минералов. Тбилиси: Мешинереба, 1978.
- Арипов Э. А., Смолина Л. Б. Физико-химические свойства сероземов Узбекистана и их регулирование. Ташкент: Фан, 1980.
- Фадеев П. И. Пески СССР, ч. 1. М.: МГУ, 1951.
- Вилеский Д. Г. Почвоведение. М.: МилПрес, 1954.
- Бабаев А. Г., Федорова Б. А. Основные этапы формирования рельефа Каракумов. — Пробл. освоения пустынь, 1970, № 5.
- Леонычев А. Песчаные пустыни Средней Азии и их мелиоративное освоение. Ташкент: Госиздат, 1962.
- Свинцов И. П. Размещение, защита и озеленение хозяйственных объектов в Нижнем Каракумах. Ашхабад: Туркменстан, 1974.

26. Прохорова Г. А. Влияние водной и золотой транспортировки на минералогический состав и форму зерен Каракумских песков. — Материалы по геоморфологии и палеогеографии СССР. М.: Географиздат, 1950.
27. Левадинок А. Т., Чередищенко В. П. Состав соловых песков в зоне газопровода Средняя Азия—Центр. — Пробл. освоения пустынь, 1969, № 1.
28. Аразмурадов М. Исследование влияния глины и полиэлектролитов на процессы образования связнодисперсной системы в подвижных песках. — Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Ташкент, 1979.
29. Петров М. П. Пустыни земного шара. Л.: Наука, 1973.
30. Сергеев Е. М. Гранулометрическая классификация песков. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. физ.-мат. и естеств. наук, 1953, № 12.
31. Сидоренко А. В. Об изменении песков золовыми процессами. — ДАН СССР, 1948, т. 62, № 5.
32. Яковлев С. А. Тихвинские пески. — ДАН СССР, 1928, № 16—17, сер. А.
33. Преображенский И. А. О подсчетах минералогического состава обломочных пород. Сб. посвящ. 70-летию со дня рожд. акад. Белянина. — Изв. АН СССР, 1941.
34. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
35. Горбунов Н. Н., Цюрупа И. Т., Шургии Е. А. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
36. Грим Р. Минералогия глин. М.: ИЛ, 1956.
37. Рентгеновские методы изучения и структуры глинистых материалов. М.: Мир, 1965.
38. Ректинская Л. Г. Атлас электронных микрофотографий глинистых минералов и их природных ассоциаций в осадочных породах. М.: Наука, 1966.
39. Грим Р. Э. Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967.
40. Дубинин М. М. Физико-технические основы сорбционной техники. М.: ОНТИ, 1935.
41. Брунауэр Х. С. Адсорбция паров и газов. М.: ИЛ, 1948.
42. Киселев А. В. Поверхностные явления. Адсорбция. — В кн.: Курс физической химии, т. 1. М.: МГУ, 1969.
43. Грегг С., Сингх К. Адсорбция. Удельная поверхность и пористость. М.: Мир, 1970.
44. Карнаухова А. П. Геометрия и пористая структура дисперсных тел. — В кн.: Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: Фан, 1979.
45. Нурьев Б. Н. Структурообразование в дисперсных песках и меры борьбы с ветровой эрозией. — Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Ташкент, 1969.
46. Морозов С., Федоров В. М. Цементация песков для придания им прочности и снижения водонепроницаемости. — Мат-лы VI Всесоюз. совещ. по закреплению и уплотнению грунтов. М.: МГУ, 1969.
47. Петров М. П. Подвижные пески пустынь и полупустынь Союза и борьба с ними. М.: Географиздат, 1950.
48. Лобова Е. В. Почвы пустынной зоны СССР. М.—Л., 1960.
49. Подгорнов А. С. Применение извозина при закреплении и обессенивании песков на трассах газопроводов (на примере газопроводов Бухара—Урал и Средняя Азия—Центр). — Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. с.-х. наук. Ашхабад, 1972.
50. Овезлиев А. О., Романов Ю. А. Об обессенивании задержанных песков Среднеазиатского оазиса. — В кн.: Природные условия и подвижные пески пустынь. Ашхабад: Ылым, 1971.
51. Бабаев А. Г. Основные пески Туркменистана и пути их освоения. Ашхабад: Ылым, 1973.
52. Об устройстве газоконденсатного месторождения Готрандаж, Камышлыджа и Котурджен. Небит-Дар: ТуркменНИПИнефть, 1977.
53. Дубянский В. А. Песчаная пустыня Юго-Восточных Каракумов. — Труды по прикладной ботанике. Ашхабад: Изд-во АН ТССР, 1928, т. 19, вып. 4.
54. Гасель А. Г. О роли растений в почвообразовании в пустыне Каракумы, на песчаных почвах и их плодородии. — Изв. ГГО, 1939, т. 71, вып. 8.
55. Левадинок А. Г. Песчаные массивы северной части Западно-Туркменской низменности, Ашхабад: Ылым, 1963.
56. Кривенков А. М. и др. О вещественном составе золотых и неперевешенных песков Карабогазских пос. — Изв. АН ТССР. Сер. физ.-тех. хим. и геол. наук, 1961, № 2.
57. Сидоренко А. В. Золовая дифференциация вещества в пустыне. — Изв. АН ТССР. Сер. географ., 1956, № 3.
58. Знаменский А. И. Ветровая эрозия песчаных пустынь и рельеф. — Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. географ. наук. М., 1950.
59. Фигуровский И. А. Седиментационный анализ. М.: Изд-во АН СССР, 1948.
60. Цюрупа И. Ю. Практикум по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1963.
61. Квирикашвили В. Л., Цуринов А. И. — Рабочий нефтяник, 1940, № 9.
62. Заварицкий А. Н. Описательная петрография. Ч. 2. Осадочные породы. М., 1926.
63. Твенхорелл У. Х. Окапывание песчаных зерен. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
64. Батурич В. П. Петрографический анализ геологического прошлого по терригенным компонентам. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
65. Яковлев С. А. О классификации и номенклатуре рыхлых осадочных пород по механическому составу. — Изв. Глав. геол.-развед. упр., 1931, т. 30, вып. 34.
66. Фукс Н. А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
67. Иванов А. П. Физические основы дефляции песков пустынь. Ашхабад: Ылым, 1972.
68. Арипов Э. А. Формирование вторичной структуры природных минеральных сорбентов. — В кн.: Физико-химические свойства некоторых природных минеральных сорбентов Узбекистана, Ташкент: Фан, 1973.

69. Польшин Д. Е. О средних значениях удельного веса частей основных видов грунтов. — Основы и фундаментальные вопросы механики грунтов, 1914, № 11.
70. Охотин В. В. Физические и механические свойства грунтов в зависимости от их минералогического состава и степени дисперсности. М.: Гипосред, 1959.
71. Пресображенский И. А. Определение пористости сыпучих пород. — Труды АЗНИИ, 1932, вып. 5.
72. Прозорович Э. А. Пористость и механический состав песчаников продуктивной толщи промышленных площадей Амперского полуострова. — Труды АЗНИИ, 1935, вып. 28.
73. Терцатти К. Строительная механика грунта на основе его физических свойств. М.: Гостройиздат, 1933.
74. Стригачев А. А., Деревякина В. А., Словинский Г. Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1967.
75. Роговин З. А. Основы химии и технологии производства химических волокон. М., 1957.
76. Роде А. А. Почвенная влага. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
77. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. М.—Л.: ИЛ, 1947.
78. Глассстон С. Термодинамическая химия. М.: ИЛ, 1950.
79. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
80. Bernal J. D., Fowler R. H. A theory of water and ionic solution with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. Chem. Phys.*, 1, 515, 1933.
81. Narten A. N., Levy H. A. Liquid Water: Scattering on X-Rays. «Water a Comprehensive Treatise». New York — London. Plenum Press, 1972, v. 1, p. 361.
82. Danford M. D., Levy H. A. The structure of water at room temperature. *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 3965, 1962.
83. Davis C. M., Litovitz T. A. Two-state theory of the structure of water. *J. Chem. Phys.* 42, 2563, 1965.
84. Duncan A. B. F., Pople J. A. The structure of some simple molecules with lone electrons. *Trans. Faraday Soc.* 49, 217, 1953.
85. Kern C. W., Karplus M. The Water Molecule. Water a Comprehensive Treatise. New York—London Plenum Press 1972, v. 1, p. 21.
86. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Новые свойства жидкостей. М.: Наука, 1971.
87. Frank H. F. Introduction—Water. The Unique Chemical Water a Comprehensive Treatise. New York—London. Plenum Press 1972, v. 1, p. 1.
88. Rao C. N. R. Theory of Hydrogen Bonding in Water a Comprehensive Treatise. New York—London. Plenum Press, v. 1, 1972, p. 93.
89. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972.
90. Dyke T. R. Group theoretical classification of the tumbling rotational energy levels of water dimer. — *J. Chem. Phys.*, 1977, 66, № 2, 492.
91. Dyke T. R., Mack K. M., Muenster J. S. The structure of water dimer from molecular beam electric resonance spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 66, 498, 1977.

92. Сняжков В. В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976.
93. Зацепина Г. Н. Свойства структуры воды. М.: МГУ, 1974.
94. Glasel J. A. Nuclear Magnetic Resonance Studies on Water and Ice. Water a Comprehensive Treatise. New York—London. Plenum Press, 1972, v. 1.
95. Bellamy L. J., Osborn A. R., Lippincott E. R., Bandy A. R. Studies of the molecular structure and spectra of anomalous water. *Chem. Ind. (London)*, (21), 686, 1969.
96. Bolander R. W., Richard W., Kessner J. L., Lun. Joseph. Cluster Structure of anomalous liquid water. *Nature*, 221, (5187), 1233, 1969.
97. Frank H. S. Structural models. Water a Comprehensive Treatise. New York—London. Plenum Press, 1972, v. 1.
98. Самойлов О. Я., Носова Т. А. Структурные особенности воды. — *Журн. структ. химии*, 1965, т. 5, 6.
99. Гуриков В. Ю. Структура и термодинамические свойства воды. 1. Применение модели Самойлова к расчету свободной энергии воды. — *Журн. структ. химии*, 1965, т. 6, 2. О структуре воды в тройной точке. — *Журн. структ. химии*, 1966, т. 7.
100. Гуриков В. Ю. О молекулярных структурах воды. — В кн.: Исследования в области «поверхностных сил». М.: Наука, 1967.
101. Гуриков В. Ю. Стреление льдодобного каркаса воды. 1. Растянутый каркас. — *Журн. структ. химии*, 1968, т. 9, 2. Равномерно расширенный каркас. — *Журн. структ. химии*, 1968, т. 9.
102. Гуриков В. Ю. Сжимаемость воды в соответствии с моделью Самойлова. — *Журн. структ. химии*, 1968, 9.
103. Вдовенко В. И., Гуриков Ю. В., Легин Е. К. Диффузия ионов и структура воды. — *Радиохимия*, 1966, т. 8.
104. Pauling L. Hydrogen Bonding. London, 1959.
105. Маленков Г. Т. Геометрический аспект явления стабилизации структуры воды молекулами неэлектролитов. — *Журн. структ. химии*, 1966, т. 7.
106. Rontgen W. C. Über die Constitution des flüssigen Wassers. *Ann. Physik. und Chem.* 45, №1, 91, 1892.
107. Frank H. S., Wen N. Y. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Disc. Faraday Soc.* 24, 133, 1957.
108. Чекалин Н. В., Шахпаров М. И. К вопросу о механизме диэлектрической релаксации в воде. — *Журн. структ. химии*, 1968, № 9.
109. Nemethy G., Scheraga H. A. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Solutions. 1) A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water. 2) Model for the Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* 36, 3382, 3401, 1962.
110. Вдовенко В. М., Гуриков В. Ю., Легин Е. К. Термодинамика двухструктурной модели воды. — *Журн. структ. химии*, 1966, т. 7.
111. Frank N. S., Quist A. S. Pauling's model and the thermodynamic properties of water. *J. Chem. Phys.* 34, № 2, 604, 1961.
112. Шахпаров М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гостехтеориздат, 1956.

113. Nakamoto Kazuo. Infrared Spectra of Inorganic Coordination Compounds. Tokyo, 1965.
114. Encken A., Association in Flüssigkeiten. Zeitschr. Electrochem. 52, 255, 1948.
115. Nemethy G. Hydrophobe Wechselwirkungen. Angew. Chem. 79, N. 5, 260, 1967.
116. Сырников Ю. П. Двухструктурная модель и теплоемкости воды. — В кн.: Структура и роль воды в живом организме. Л.: Изд-во MGU, 1966.
117. Орел М. А., Арипов Э. А., Ланатухин И. В., Розенфельд С. Ш., Волошина Л. Б., Кагарлицкая И. В., Габделка А. Б., Ахмедов К. С. Магнитная обработка водных дисперсий флотореагентов. Ташкент: Фан, 1973.
118. Agoston M. On the nature of the hydrogen bond and the structure of water. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 67, N 3, 567, 1967.
119. Блох-М. А. Структура воды и геологические процессы М.: Недра, 1969.
120. Блох М. А. Модель структуры воды Марио Аджено в связи с вопросами геологии. — В кн.: Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций, вып. 1. М.: ВНИМС, 1968.
121. Орел М. А., Кагарлицкая И. Ф., Розенфельд С. Ш., Арипов Э. А., Саруханов М. А. Изменение интенсиности полос поглощения в ИК-спектрах омагнитенной воды. — Уа. хим. журн., 1970, № 3.
122. Рудаков Е. Термодинамная межмолекулярных взаимодействий. Новосибирск: Наука, 1970.
123. Блох М. А. Модели структуры жидкой воды. — В кн.: Значение структуры особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций, вып. 2. М.: Изд-во ВНИМС, 1971.
124. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.
125. Drost-Hansen W. Anomalies in the properties of water. Proc. Int. Symp. Water Desalination, Washington, October, 1965, 1, 382—406.
126. Фронтасев В. П., Шрайбер Л. С. Исследование изменения электронной поляризуемости молекул обычной и тяжелой воды под влиянием температуры. — Журн. структ. химии, 1965, № 6.
127. Tanford C. H. The hydrophobic effect: Formation of micelle and Biological membranes. A Will-Interscience publ. New-York—London—Sydney—Toronto, 1973.
128. Арипов Э. А., Орел М. А., Аминов С. Н. Повышение эффективности поверхностно-активных веществ регулированием гидрофобных взаимодействий в их водных растворах. — В сб. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Ташкент: ФАН, 1977.
129. Печелин В. А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах М.: Знание, 1976.
130. Арипов Э. А., Орел М. А., Аминов С. Н. Гидрофобные взаимодействия в бинарных растворах поверхностно-активных веществ. Ташкент: Фан, 1980.
131. Возная Н. Ф. Химия воды и микробиология М.: Высшая школа 1979.
132. Прокураков В. А., Шмидт Л. Н. Очистка сточных вод в химической промышленности Л.: Химия, 1977.
133. Кульский Л. А., Даль В. В. Проблемы чистой воды. Киев: Наукова думка, 1974.
134. Нурьев Б. Н., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Пескозащитные корки на основе водостойких полимеров с использованием минерализованной воды. — Пробл. освоения пустынь, 1973, № 3.
135. Никитин С. С. Химия нефти. М.: Химия, 1955.
136. Карцев А. А. Основы техники нефти и газа. М.: Недра, 1969.
137. En libe esso entrepren un important programme de stabilisation de dunes—Cahiers Ing Agron, 1968, № 204.
138. Letey I., Halzey D. E., Van—Maren A. J., Richardson W. J. Wind erosion control with chemical sprays. Calif. Agr., 1963, v. 17, N 10.
139. Lamrie I. Britain reclaims the world's deserts. Planters J. Agriculture, 1966, v. 43, № 10.
140. Шамшиев М. А. Способ закрепления подвижных песков. Авт. свид. № 417102. Бюл. изобр. 1974, № 8.
141. Иванов А. П. О механизме фиксации подвижной нестационарной поверхности нефтепродуктами. — Пробл. освоения пустынь, 1967, № 2.
142. Шамшиев В. А., Атаев Н., Ширмамедов М. Остановленные пески. — Нефтяник, 1975, № 1.
143. Крейцер Г. Д. Асфальты, битумы и пески М.: Промстройиздат, 1952.
144. Сергеев С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Химия, 1964.
145. Михайлов В. В. Нефтяные дорожные битумы. М.: Дориздат, 1949.
146. Иванов К. Т. К теории битумизации грунтов. М.: Дориздат, 1949.
147. Lamathe J., Zimmer M., Ramond G. Formation D'amido-amins au sein du Bitum mise en evidence de la reaction. Труды VII Международного конгресса по ПАВ. М., Внешторгиздат, 1977, т. 3.
148. Бернштейн А. В. Самопроизвольное эмульгирование битумов. Киев: Наукова думка, 1969.
149. Глебев П. Д. Битумизация песчаных грунтов. — Материалы совещания по гидросооружениям на слабых основаниях, 1941.
150. Коржубе А. С., Грядчина В. В., Чеглакова В. А. Подбор битумных эмульсий для закрепления песчаных грунтов. — Советский метрополитен, 1940, № 2.
151. Аскаланов В. В. Классификация способов закрепления грунтов. — Труды совещания по теоретическим основам технической мелiorации грунтов. М.: Изд-во MGU, 1961.
152. Armbrust D. V. A review of mulches to control wind erosion. Trans. ASAE, 1977, v. 20, N 5.
153. Bielliel H., Taenbner K. Werthschattliche verfahren zum Befestigung von Bozhungs Nachr. «Bittumen», 1976, v. 28, N 4.
154. Банасевич Н. Н., Захаров Н. Г. Новый способ закрепления подвижных песков. М.: Сельхозгиз, 1935.
155. Банасевич Н. Н., Захаров Н. Г. Закрепление песков битумной эмульсией. — Сб. работ по агрохимии, вып. 5. М.: 1941.
156. Захаров Н. Г., Банасевич Н. Н. Новый способ закрепления подвижных песков. М.—Л.: Сельхозгиз, 1954.

157. Захаров Н. Г. Ревут И. Б. Закрепление подвижных песков битумной эмульсией.—Лес и степь, 1951, № 4.
158. Знаменский А. И. О защите Захметского участка Каракумского канала от песчаных заносов.—Изв. АН ТССР. Сер. биол. наук, 1956, № 2.
159. Знаменский А. И. Экспериментальные исследования процессов ветровой эрозии песков и вопросы защиты песчаных заносов. Материалы исследований в помощь проектированию и строительству Каракумского канала. Ашхабад: Изд-во АН ТССР, 1958.
160. Фазиллов Т. И. Защита железных дорог от нескваживающих веществ.—Пробл. освоения пустынь, 1972, № 3.
161. Фазиллов Т. И. Защита железнодорожной линии Макият Мангышлак—Узень от песчаных заносов.—Пробл. освоения пустынь, 1977, № 2.
162. Фазиллов Т. И. Опыт закрепления песков вяжущими веществами.—В кн.: Борьба с песчаными заносами на железных дорогах, вып. 139, Ташкент, 1977.
163. Москвина Э. И. Опыт создания защитных лесных насаждений с применением битумной эмульсии в восточном Прикаспии.—Пробл. освоения пустынь, 1976, № 1.
164. Туревич И. Л. Технология нефти. М.—Л.: Гостоптехиздат, 1952.
165. Иванов А. П. Пескозащитные покрытия на основе нефти и нефтепродуктов.—Пробл. освоения пустынь, 1968, № 6.
166. Сенкевич Б. Н., Иванов А. П., Рябихин Э. Л., Байрамов С. Б. Защита Небит-Дагского водного завода от песчаных заносов.—Пробл. освоения пустынь, 1971, № 5.
167. Черножуков Н. И. Очистка нефтепродуктов и производство специальных продуктов (Технология нефти). М.—Л., 1952.
168. Шапкин П. И. Регенерация отработанных нефтяных масел. М.: Гостоптехиздат, 1960.
169. Брай В. Регенерация трансформаторных масел. М.: Химия, 1966.
170. Нурыев Б. Авт. свид. № 631576. Бюл. 1978, № 41.
171. Аразмурадов М., Ширмамедов А. Защита оснований опор ВЛ полимерными материалами.—Электрические станции, 1978, № 7.
172. Райс Г. Глина, значение, свойства и применение. Л.: Изд-во ОНТИ, 1972.
173. Земайтчикский П. А. Глины СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1938.
174. Материалы и классификация глинистых материалов. М.: Изд-во ИГЕМ, 1961.
175. Эгембердиев М. Литология верхнеюрных осадочных формаций Кызылкумов. Ташкент: Фан, 1963.
176. Закиров М. З. Полезные ископаемые эоценовых отложений Приташкентского района. Ташкент: Фан, 1966.
177. Арипов Э. А. и др. Природные сорбенты цеолитовой структуры. Ташкент: Фан, 1977.
178. Арипов Э. А., Закиров М. З., Ахмедов К. С. Монтмориллонит-гидрослоистые глины Узбекистана. Ташкент: Фан, 1976.
179. Закиров М. З. Гипергенез глинистых отложений Узбекистана и его минеральные индикаторы. Ташкент: Фан, 1977.
180. Тиунов К. В. Геологическое строение Огланлинского месторождения Бентонитовых глин и его перспективы.—Труды V Пленума комиссии по исследованию и использованию глин. Ашхабад: Туркменстан, 1971.
181. Мерабишвили М. С. Бентонитовые глины. Природные особенности, физико-химические свойства, области применения основных месторождений СССР. М.: Гостехиздат, 1962.
182. Маширыков К. К., Кулиев К. Б. Юрские глины Туркмени и перспективы их использования.—Труды V Пленума комиссии по исследованию и использованию глин. Ашхабад: Туркменстан, 1971.
183. Гендлер С. Л. Петрографическая характеристика глинистых пород верхнеюрных отложений центральной части Каракумов.—Труды V Пленума комиссии по исследованию и использованию глин. Ашхабад: Туркменстан, 1971.
184. Бутузов П. М. Литолого-фациальная характеристика глинистых отложений палеогена Туркмении.—Труды V Пленума по исследованию и использованию глин. Ашхабад: Туркменстан, 1971.
185. Бессмертный В. Е. Изменение свойств глинистых такжиров методом пескования в целях повышения их плодородия.—Труды V Пленума комиссии по исследованию и использованию глин. Ашхабад: Туркменстан, 1973.
186. Ротко М. А. Об исследовании глин в Туркменской ССР.—Труды V Пленума комиссии по исследованию и использованию глин. Ашхабад: Туркменстан, 1971.
187. Ахмедов К. С., Арипов Э. А., Байрамов С. Б., Нурыев Б. Закрепление подвижных песков водными растворами полимеров. Ташкент: УАИНТИ, 1970.
188. Арипов Э. А. Набухающие глины Кермине.—В кн.: Опоквидные глины Кермине. Ташкент: Фан, 1970.
189. Демидова Н. Н., Арипов Э. А. Влияние полиэлектролита К-4 на теплоустойчивость и коагуляцию растворов электролитов сероземом.—В кн.: Регулирование свойств дисперсных систем. Ташкент: Фан, 1974.
190. Овчаренко Ф. Д., Ничепоренко С. П., Валикая В. М. Об определении величин набухания глин.—Коллоид. журн., 1962, т. 24.
191. Рождественский Е. Д. Физико-химические свойства лессовых грунтов Узбекистана. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1961.
192. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
193. Абдуллаев Н. Ф. Гидрофильность естественных активированных и модифицированных природных минеральных сорбентов.—В кн.: Физико-химические свойства некоторых природных минеральных сорбентов Узбекистана. Ташкент: Фан, 1973.
194. Муминов С. З. Адсорбция паров воды на природных минеральных сорбентах.—В кн.: Физико-химические свойства некоторых природных минеральных сорбентов Узбекистана. Ташкент: Фан, 1973.
195. Аразмурадов М., Муминов С. З., Нуреев Б. Н., Арипов Э. А. Адсорбция паров воды глинистыми месторождениями Западного Туркменистана.—Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и теол. наук, 1979, № 5.
196. Беринг Б. П., Дервинг В. П., Киселев А. В., Сер

пинский В. В., Сурова М. Д., Щербаков К. Д. Адсорбционные свойства монтмориллонитовых глин.— Коллоид. журн., 1952, т. 14.

197. Киселев А. В. Основные структурные типы адсорбентов и их влияние на адсорбционные свойства.—Журн. физ. хим., 1949, т. 23.

196. Овчаренко Ф. Д., Тарасевич Ю. И. Новое в исследованиях адсорбции на глинистых минералах.—В кн.: Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: Фан, 1979.

199. Комаров В. С. Адсорбционно-структурные и каталитические свойства глин Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1976.

200. Дубинин М. М. Физико-химические основы сорбционной техники. М.: ОНТИ, 1935.

201. Муминов С. З., Берниг Б. П., Серпынский В. В. Исследования в области термодинамики капиллярной конденсации. Изв. АН СССР. Сер. хим. наук, 1965, № 1.

202. Мурадов Н. М., Лукьянов В. А. Исследование структурно-механических свойств глинистых паст поверхностных и глубинных глин месторождений Западной Туркмении.—Труды V Всесоюзного симпозиума по исследованию и использованию глин. Ашхабад: Туркменистан, 1971.

203. Жукович И. С. Ю. Глинистые растворы в бурении. М.: Гостехиздат, 1955.

204. Баранов В. С. Глинистые растворы для бурения скважин в осложненных условиях. М.: Гостехиздат, 1955.

205. Мискари А. К. Коллоидная химия промывочных глинистых суспензий. Баку: Госиздат, 1963.

206. Паус К. Ф. Буровые промышленные жидкости. М.: Недра, 1967.

207. Круглицкий Н. Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. Киев: Наукова думка, 1968.

208. Круглицкий Н. Н., Ничипоренко С. П., Самуров В. В., Минченко В. В. Ультразвуковая обработка дисперсий глинистых минералов. Киев: Наукова думка, 1971.

209. Городнов В. Д., Тесленко В. Д., Тимохин И. М. и др. Исследование глин и новые рецептуры глинистых растворов. М.: Недра, 1976.

210. Городнов В. Д., Тимохин И. М., Тесленко В. Н., Исмаилов А. И., Хашимов М. Х. Химические реагенты и термо-солеустойчивые буровые растворы. Ташкент: Фан, 1972.

211. Ахмедов К. С., Сатаев Н. К., Фролов С. Б. и др. Стабилизация глинистых суспензий водорастворимыми полиакрилатными полиэлектролитами.—В кн.: Устойчивость и структурообразование в дисперсных системах. Ташкент: Фан, 1976.

212. Ахмедов К. С., Сатаев Н. К., Монирова С. В., Тихонова Л. Е. Регулирование глинистых суспензий водорастворимыми полиэлектролитами на основе производных гуминовых кислот в дисперсных лигнитах.—В кн.: Структурообразование в минеральных дисперсиях. Ташкент: Фан, 1979.

213. Арипов Э. А. Модифицирование природных минеральных сорбентов с помощью водорастворимых полимеров.—Уз. хим. журн., 1969, № 5.

214. Арипов Э. А. Изучение процессов модифицирования природных минеральных сорбентов Автореф. дис. на соиск. учен. степени докт. хим. наук Ташкент, 1971.

215. Арипов Э. А. Свойства модифицированных водорастворимыми полимерами природных минеральных сорбентов.—В кн.: Физико-химические свойства некоторых природных минеральных сорбентов Узбекистана. Ташкент: Фан, 1973.

216. Нурьев Б. Н., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Структурообразование в дисперсиях глин и песка в присутствии водорастворимых полимеров.—Пробл. освоения пустынь, 1974, № 6.

217. Арипов Э. А. К адсорбции полиэлектролитов природными минеральными сорбентами и свойства продуктов модифицирования.—В кн.: Изучение адсорбционных процессов и адсорбентов Ташкент: Фан, 1979.

218. Нурьев Б. Н., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Закрепление подвижных песков глинистой суспензией.—Пробл. освоения пустынь, 1969, № 5.

219. Савотский С. А. Гидролизная промышленность СССР, 1949, № 6.

220. Баранов В. С., Букс З. П.—Нефтяное хозяйство, 1959, № 7.

221. Беллер Н. Н., Куршанова З. И., Чернышева И. М. Новости газовой и нефтяной техники.—Нефтепромысловое дело, 1961, № 5.

222. Коршак В. В. Химия высокомолекулярных соединений М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1960.

223. Роговин З. А., Шорыгин Н. Н. Химия целлюлозы М.—Л., 1953.

224. Роговин З. А., Мирлос Д. Л. Химическая наука и промышленность, 1958, т. 3, № 6.

225. Ахмедов К. С., Арипов Э. А., Вирская Г. М. и др. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. Ташкент: Фан, 1969.

226. Николаев А. Ф., Охременко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979.

227. Жигач К. Ф. и др. Карбоксиметилловые эфиры целлюлозы и их применение в народном хозяйстве.—Труды МИНХ и ГП, вып. 20. Гостехиздат, 1957.

228. Абиджанов А. А. Получение в исследовании свойств карбоксиметилцеллюлозы из дельты хлопковых семян. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Ташкент, 1968.

229. Трыана Фалес С. Х. Изучение возможности применения целлюлозы из богаса для получения эфиров целлюлозы. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Л., 1979.

230. Даминова М. И., Кадыров Н. К., Ахмедов К. С. Влияние состояния компонентов на процесс получения КМЦ-5.—Уз. хим. журн., 1972, № 4.

231. Сатаев И. К., Абдурашулов М., Ахмедов К. С. Получение и исследование сополимера карбоксиметилцеллюлозы для обработки глинистых соединений.—ДАН УзССР, 1971, № 11.

232. Даминова М. И., Кадыров Н. К., Зайнутдинов С. А., Ахмедов К. С. Получение и изучение свойства водорастворимого полимера КМЦ-5.—ДАН УзССР, 1969, № 10.

233. Сатаев И. К., Даминова М. И., Абдурашулов М.

и др. Способ обработки высокоминерализованных буровых жидкостей. Авт. свид. сер. № 42, Бюлл. изобр., 1974, № 14.

234. Абдурауфов М., Сатаев И. К., Ахмедов К. С. Способ получения полимерного реагента для обработки глинистых растворов. Авт. свид. серии № 362903. Бюлл. изобр., 1973, № 3.

235. Баранов В. С., Букс З. П. Нефть, 1938, № 1.

236. Гурвич М. М. Исследование суспензии чистого реагента, применяемого в нефтяном бурении. Баку, 1960.

237. Забрамный Д. Т. Исследования по химии угля в Узбекистане за 35 лет — В кн.: Химия в Узбекистане, т. 1. Ташкент: Фан, 1965.

238. Забрамный Д. Т., Таджиев А. Т., Сафаев И. С., Черный В. В. Применение угля и гидратной лигнина для производства продуктов, имеющих вязкие глинистые фосфаты при бурении. — В кн.: Гуминовые и полимерные препараты в сельском хозяйстве. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1961.

239. Таджиев А. Т. Исследование химической структуры угля методом окислительно-гидролитического расщепления и пути их комплексного использования. Автореф. дис. на соиск. учен. степеней. Докт. техн. наук. Ташкент, 1972.

240. Забрамный Д. Т., Победоносцева Н. И., Победоносцева О. И., Умаров Т. Ж. О получении фосфорно-аммиачного гуминового удобрения. — Уж. хим. журн., 1979, № 1.

241. Сафаров С. А. Физико-химические исследования структурообразователей на гуминовых веществах для дисперсных систем. Автореф. дис. на соиск. учен. степеней канд. хим. наук. Ташкент, 1967.

242. Сафаров С. А., Аринзов Э. А., Ахмедов К. С. Исследование гуминовых препаратов методами инфракрасной спектроскопии и потенциометрического титрования. — В кн.: Минеральные и органические удобрения, структурообразователи почв и гербициды. Ташкент: Фан, 1967.

243. Монтрова С. В. Стабилизация глинистых суспензий электролитическим осевом гуминовых кислот. Автореф. дис. на соиск. учен. степеней канд. наук. Ташкент, 1975.

244. Сатаев И. К., Монтрова С. В., Тихонов Л. Е. и др. Получение водорастворимых полиэлектролитов на основе угля и лигнина для применения в буровой технике. — Информ. сообщение АН УзССР, № 138. Ташкент: Фан, 1975.

245. Гагай В. С. и др. Авт. свид. № 12671 (СССР). — Способ закрепления песков. Бюлл. изобр., 1973, № 24.

246. Подгорнов А. С. и др. Предварительные результаты испытаний лигниносной смолы и водорастворимых полимеров для борьбы с дефляцией почв. Бюлл. ВНИИ агролесомелиорации, вып. 1(23). Волгоград, 1977.

247. Шамшин В. А., Подгорнов А. С., Катаев В. И. Лигниновые препараты для закрепления песчаных земель. Использование лигнина и его производных в сельском хозяйстве. Тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции Рига, Зинатне.

248. Куцева Л. Е. Регулирование свойств суспензий палыгорскитовой глины Камышанки водорастворимыми полиэлектролитами на основе нитролгипина. Автореф. дис. на соиск. учен. степеней канд. хим. наук. Ташкент, 1979.

249. Городнов В. Д., Адель И. Б. Набухание глины в рас-

творах глина, бихромата калия, сунила и других реагентов. — Нефть и газ, 1965, № 7.

250. Нобль Р. Д. Латекс в технике. Л.: ИЛ, 1962.

251. Нейман Р. Э. Коагуляция синтетических латексов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1967.

252. Нерпин С. В., Ревут И. Б. Использование полимеров для борьбы с эрозией почв. — В кн.: Защита почв от эрозии. М.: Колос, 1971.

253. Нурьев В. Исследование корок, полученных при обработке песчаной поверхности динил-стирольным латексом АРМ-15 — Проблема освоения пустынь, 1968, № 5.

254. Ревут И. Б. и др. Применение латексов и их смесей для борьбы с ветровой эрозией. — В кн.: Физика и биология почв, вып. 19 (труды АИИ), Л., 1969.

255. Hagar V., Shanan L., Tadmor N. H. Effect of a Synthetic rubber crust much on the emergence and early growth on three grasses on sand dunes. Israel Agr. Pres 1966, v. 15, N 3.

256. Алиев В. С. и др. Способ поверхностного закрепления барханного песка. Бюлл. изобр., 1966, № 20.

257. Бейнисович Б. С., Мизгирева А. Н., Смолина Л. П. Укрепление барханного песка и песчаной почвы фуфуро-анилиновыми смолами. — ДАН УзССР, 1968, № 2.

258. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров, т. 4. Л.: Изд-во АН СССР, 1975.

259. Фомина А. С. Нерозин — химическое средство для борьбы с эрозией почв. — В кн.: Защита почв от эрозии. М.: Колос, 1971.

260. Временная инструкция Всесоюз. науч.-исслед. ин-та полимерных и пластических масс Минздрава СССР и Министерства сельского хозяйства СССР о мерах предосторожности при опытно-пробном применении в сельском хозяйстве препарата паронил и методические указания по закладке полевых опытов по влиянию паронила для борьбы с ветровой эрозией, и выявление его влияния на урожайность сельскохозяйственных культур Л., 1969.

261. Рагх К. А. Применение сланцевых смол в борьбе с ветровой эрозией. — В кн.: Проблемы сельского хозяйства Северного Кавказа и степных районов западной Сибири. М., 1967.

262. Авилянов Ф. С., Гагай В. С., Гофориов А. С. Опыт применения паронил для закрепления и зарощения песков на трассе газопровода Бухара — Урал. Волгоград: ВИАЛНИИ, 1970.

263. Байрамов С. Б. и др. Защита оснований опор линий электропередач от выдувания с помощью нерозина. — Пробл. освоения пустынь, 1976, № 6.

264. Виденко Л. Экспериментальные данные о токсических свойствах генераторной смолы — Горючие сланцы, 1969, № 4.

265. Гагай В. С., Подгорнов А. С., Шамшин В. А. Применение паронил для борьбы с дефляцией на подвижных песках — Пробл. освоения пустынь, 1971, № 4.

266. Ржаницын Б. А. Силикатизация песчаных грунтов. М.: Министроиздат, 1949.

267. Ржаницын Б. А. Некоторые вопросы силикатизации — Труды совещания по теоретическим основам технической мелиорации грунтов. М.: МГУ, 1961.

- 268 Каргин В. Л. Избранные труды Коллоидные системы из растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
- 269 Нефтяные и синтетические нефтяные кислоты, их свойства и производные. Темат. сб. № 33. Баку, 1978.
- 270 Неволин Ф. В. Химия и технология синтетических моющих средств. М.: Пищевая пром-сть, 1964.
- 271 Шварц Д., Перри Д. Поверхностно-активные вещества. М.: ИЛ, 1954.
- 272 Штотгель С. Г. Синтетические моющие и очищающие средства. М.: Госхимиздат, 1960.
- 273 Шелффер Н. Неионогенные моющие средства. М.: Химия, 1965.
- 274 Кагановский А. М., Клименко Н. Д. Физико-химические методы очистки промышленных стоков под действием-активных веществ. Киев: Наукова думка, 1974.
- 275 Пушкарев В. В., Трофимов Л. И. Физико-химические особенности очистки стоков под действием ПАВ. М.: Химия, 1975.
- 276 Кунишев Д., Аминов С. Н., Ахмедов К. С. Получение и очистка ацилбензолсульфонатов с короткой цепью на газоконденсате. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1973, № 12.
- 277 Ходжаханов Н. А., Махмудов Т. М., Ахмедов К. С. Получение катионоактивных четвертичных аммониевых солей на основе алкилароматических углеводородов. — ДАН УзССР, 1970, № 5.
- 278 Савицкая М. Н. Получение полиэлектролитов на основе производных метакриловой кислоты. — Журн. прикл. химии, 1959, т. 32.
- 279 Вейцер Ю. И., Миц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. М.: Стройиздат, 1975.
- 280 Ахмедов К. С., Погорельский К. В. К получению новых полимерных препаратов для искусственного структурирования дисперсных систем. — Уз. хим. журн., 1962, № 2.
- 281 Арплов Э. А., Дамнинова М., Кадыров Н. К., Ахмедов К. С. Влияние водорастворимых полимеров на кислотность серпентинной почвы. — Уз. хим. журн., 1969, № 2.
- 282 Вест В. и др. Применение спектроскопии в химии. М.: ИЛ, 1959.
- 283 Michaels A. S. Aggregation of suspensions by Polyelectrolytes. *Ind. and Eng. Chem.*, 1954, 46, 1985.
- 284 Хамраев С. С., Арплов Э. А., Ахмедов К. С. Структурообразование в растворах полимерного препарата ПАА-1. — Уз. хим. журн., 1965, № 1.
- 285 Погорельский К. В. Получение и физико-химические исследования полиэлектролитов на основе акриловой и метакриловой кислот и их влияние на дисперсные системы. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Ташкент. Изд-во ТашГУ им. В. И. Ленина, 1970.
- 286 Ахмедов У. К. Получение и исследование свойств алифатических полиэлектролитов и их влияние на дисперсные системы. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук [Рукопись]. Ташкент, 1973.
- 287 Бятов В. Г. Применение полимеров и поверхностно-активных веществ в почвах. М.: Наука, 1978.
- 288 Махматов А. К., Зайнутдинов С. А., Ах-

- медов К. С. Водорастворимые сополимеры на основе акриловой кислоты и винилацетата. — ДАН УзССР, 1970, № 12.
- 289 Асанов А. Влияние на устойчивость суспензий и гидрозоль бензотина и лесса полиэлектролитов, полученных сополимеризацией фумаровой и малеиновой кислот с акриламидом. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Ташкент. ТашГУ им. В. И. Ленина, 1975.
- 290 Артыков Ф. А. Получение коллоидно-химическое исследование новых водорастворимых полиэлектролитов для регулирования свойств дисперсных систем. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Ташкент, 1976.
- 291 Муксинов А. С., Зайнутдинов С. А., Ахмедов К. С. Получение водорастворимого полимера на основе акриловой кислоты и соли натрия — В кн.: Взаимодействие полиэлектролитов с дисперсными системами. Ташкент: Физ, 1970.
- 292 Каримова А. Катионные водорастворимые полиэлектролиты на основе полимеров, содержащих ароматические группы. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Ташкент. ТашПИ им. А. Р. Беруни, 1975.
- 293 Аскаров М. А., Джалялов А. Т., Умарова И. К. Физико-химические свойства и применение водорастворимых полиэлектролитов на основе полимеров и сополимеров винилбензилхлорида — В кн.: Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Ташкент: Фан, 1977.
- 294 Горбачева Б. Ф. Закрепление бархатных песков эмульсией полиакриламида. — Изв. АН ТССР. Сер. биол. науки, 1964, № 2.
- 295 Габай В. С. Полиакриламид и закрепление подвижных песков. — Вестн. с.-х. науки, 1965, № 7.
- 296 Агафонов О. А., Шутлов А. А. К вопросу о применении полиакриламида для закрепления песков. — В кн.: Гидродинамика и структура почвы. Л.: Колос, 1965.
- 297 Штаудингер Г. Высокомолекулярные органические соединения. Л.: ОНТИ, 1935.
- 298 Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. М.: Химия, 1964.
- 299 Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
- 300 Шумилов Л. В., Конаваленко В. В., Иванов С. Г. Синтез высокомолекулярного поливинилового спирта. Тезисы I конференции «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1979.
- 301 Rängsdorf H., Overberger C. Darstellung und Polymerisation von Diäthylkohlenwasserstoff — S, S' — divinylester. *Makromol. Chem.*, 1961, т. 44—46, s. 418.
- 302 Kuhl K. A., Cassidy H. G. Electron Exchange Polymers. XVII. Some new Methylated Poly (vinylhydroquinones). *J. Polymer Sci.*, 56, N 16, 1962, p. 83.
- 303 Schulz R. C., Fauth H., Kern W. Acrolein polymers. III. Oxidation and determination of aldehyde groups. *Makromol. Chem.*, 1956, 20, p. 161.
- 304 Кудрявцев Г. И., Жаркова М. А. Полимералюминаты превращения полиакрилонитрила. — Труды ВНИИВ, 1955, № 103.

305. Brenhardt K. Verfahren zur Herstellung von Flockungsmitteln pat. DDR, 21244, 9, 45, 61.

306. Krillium, Bibliography, Soil Africans, 1955, v. 3, N 2.

307. Ревут И. Б., Масленкова Г. Л., Романов Б. И. Химические способы воздействия на испарение и взрывоопасность почв. Л.: Гидрометеоиздат, 1973.

308. Савицкая М. Н., Холодова Ю. Д., Беленская В. Я. Синтез полимерных структурообразователей почвы — Труды УкрПИИ физкол. растений, 1962, вып. 23.

309. Ахмедов К. С. Новые водорастворимые полиэлектролиты, поверхностно-активные вещества и их значение в регуляции коллоидно-химических свойств дисперсных систем — Уз. хим. журн., 1972, № 6.

310. Achmedov K. S. Neue wasserlösliche Polyelektrolyte. Gasforschung und Textiltechnik Akademie-Verlag Berlin, 24, 2, 1973.

311. Зайнутдинов С. З., Ахмедов К. С. Получение искусственного структурообразователя К-4 для почв Средней Азии — В кн.: Гулиновские и полимерные препараты в сельском хозяйстве. Ташкент: Фан, 1961.

312. Ахмедов К. С., Арипов Э. А., Зайнутдинов С. А. Водорастворимый полимер К-4. Ташкент: УЗНИИ, 1968.

313. Зайнутдинов С. А., Ахмедов К. С. Получение искусственного структурообразующего водорастворимого полимера К-6 — В кн.: Исследование минерального и растительного сырья Узбекистана. Ташкент: Фан, 1962.

314. Арипов Э. А., Саруханов М. А., Зайнутдинов С. А., Ахмедов К. С. Омыление полиакрилонитрила растворами щелочей в мягких условиях. — Уз. хим. журн., 1966, № 2.

315. Рахимов У. Исследование влияния водорастворимого полиэлектролита К-9 на коллоидно-химические свойства почвенных и глинистых суспензий. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Ташкент, 1974.

316. Ахмедов К. С., Зайнутдинов С. З., Сатаев И. К., Рахимов У. Получение водорастворимых полимеров на основе отходов нитронного волокна и их применение в буровой технике — Информ. сообщ., № 69. Ташкент: Фан, 1972.

317. Нурьев Б. Н., Аразмурадов М., Арипов Э. А., Зайнутдинов С. А. Опыт применения полимеров К-6 и К-9 для закрепления песков — Пробл. освоения пустынь, 1976, № 1.

318. Морозов С. С. Современные состояния технической мелиорации грунтов и стоящие перед ней задачи — Труды совещания по теоретическим основам технической мелиорации грунтов. М.: МГУ, 1961.

319. Ребиндер П. А. Конспект общего курса коллоидной химии. М.: МГУ, 1960.

320. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. — В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966.

321. Ребиндер П. А. Процессы структурообразования в дисперсных системах. — В кн.: Физико-химическая механика почв, грунтов, глин и строительных материалов. Ташкент: Фан, 1966.

322. Ребиндер П. А. Проблемы образования дисперсных систем и структур в этих системах: физико-химическая механика дисперсных структур и в твердых телах. — В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 3. М.: МГУ, 1968.

323. Безрук В. М. Теоретические принципы комплексных методов укрепления грунтов с выведением добавок цемента или извести и поверхностно-активных веществ или хлористых солей — Труды совещания по теоретическим основам технической мелиорации грунтов. М.: МГУ, 1961.

324. Фишер И. З. Физика жидкостей. — В кн.: Развитие физики в СССР, кн. 1. М.: Наука, 1967.

325. Аразмурадов М., Арипов Э. А., Нурьев Б. Н. Структурообразование в дисперсиях песка при их химической мелиорации водорастворимыми полиэлектролитами. — Уз. хим. журн., 1980, № 3.

326. Бируля А. К. Теоретические основы укрепления грунтов битумами и дегазации — Труды совещания по теоретическим основам технической мелиорации грунтов. М.: МГУ, 1961.

327. Коржув А. С., Козловская А. А. К теории битумизации грунтов — Труды совещания по теоретическим основам технической мелиорации грунтов. М.: МГУ, 1961.

328. Волюцкий С. С. Растворы высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1960.

329. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Фрейгель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

330. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.

331. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткий очерк физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.

332. Моравец Г. М. Макромолекулы в растворах. М.: Мир, 1967.

333. Tarep A. A. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968.

334. Aripov E. A. Strukturbildung in wa. rigen Losungen des Polyelektrolyten K-4. Gasforschung und Textiltechnik, Akademie-Verlag Berlin, 1973, v. 24, N 1, s. 9.

335. Strauss U. P., Buder P. A simple interpretation of Donnan equilibria obtained with long chain. J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, N 24.

336. Koji Abe, Mikio Koide, Eishun Tsuchida. Hydrophobites in the domains of polyelectrolytes. J. Polymer Sci., 1977, v. 15, N 10, 2469.

337. Бреслер С. Е. Полимерные электролиты. — В кн.: Успехи химии и технологии полимеров. М.: Гостехиздат, 1957.

338. Hill T. Thermodynamics of small systems. New York, 1963.

339. Маджидов А. С., Абдуллаев Ш. А., Арипов Э. А. Структурообразование в растворах литиевой соли сополимера сульфониловой кислоты и формальдегида. — Уз. хим. журн., 1979, № 2.

340. Арипов Э. А. Гидрофобные взаимодействия в бинарных системах поверхность-активных веществ. — Труды VII Международного конгресса по поверхностно-активным веществам, 1978, т. 2.

341. Арипов Э. А., Абдуллаев Ш. А., Аразмурадов М. и др. Гидрофобные взаимодействия в растворах ше-

лонных солей карбоксилсодержащих полиэлектролитов. — ДАН УССР, 1979, № 2.

342. Сандов Х. С., Арипов Э. А. Структурообразование в растворах водорастворимого полиэлектролита К-4. — В кн: Регулирование свойств дисперсных систем. — Ташкент: Фан, 1971.

343. Арипов Э. А., Макхамов Н. К., Ахмедов К. С. Структурообразование в водных растворах палиевой соли полиэлектролитов винилпидата с акриловой кислотой и акриламидом. — Уз. хим. журн., 1980, № 4.

344. Ахмедов К. С. Низко- и высокомолекулярные поверхностно-активные вещества для регулирования свойств дисперсных систем. — В кн: Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Ташкент: Фан, 1977.

345. Бойко В. П. Гидрофобные взаимодействия в моносферах сополимера спирала и малеиновой кислоты. — Укр. хим. журн., 1976, № 42.

346. Кройт Г. Наука о коллоидах. М.: ИЛ, 1955.

347. Fujita H., Hermans J. J. Conductivity of polyelectrolyte solutions when extraneous salt is present, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Proc. 58-B, 1955.

348. Atipov E. A. Structure formation of the water-soluble polyelectrolytes. International symposium on macromolecular chemistry. Abstracts of short communications, M., Nauka, 1978, v. 7.

349. Солдатов В. С. Иониты как концентрированные растворы электролитов. — В между сб.: Термодинамика и строение растворов, вып. 4. Иванов, 1976.

350. Мребшвили Г. М., Бокрадзе Н. Г., Монаселидзе Д. Р., Джапаридзе Г. Гидратация биополимеров в растворах. М.: Наука, 1973.

351. Фишер М. Природа кристаллического состояния. М.: Наука, 1968.

352. Drost-Hansen W. Structure of water near solid interfaces J. Industrial and engineering chemistry, 1969, v. 61, N II, p. 10-42.

353. Кадиров Н. К., Мирсалимов А. М., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Влияние рН-среды и температуры на структурообразование в растворах водорастворимых полимеров. — Уз. хим. журн., 1964, № 6.

354. Сандов Х. С., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Влияние температуры на структурообразование в суспензиях глины в присутствии водорастворимого полимера К-4. — Уз. хим. журн., 1972, № 1.

355. Арипов Э. А., Латипов Х. Л., Шукуров В. Р. Влияние температуры на структурообразование в концентрированных растворах полимера К-4. — Уз. хим. журн., 1972, № 3.

356. Слюсаров И. Т., Уразовский С. С. Исследование конформационных превращений макромолекул в растворах. — Высокомолекулярные соединения, 1962, № 4.

357. Слюсаров И. Т. К вопросу о конформационных превращениях полиакриловой кислоты. — Высокомолекулярные соединения, 1962, № 4.

358. Уразовский С. С., Слюсаров И. Т. Исследование конформационных превращений макромолекул в растворах. — Высокомолекулярные соединения, 1961, № 3.

359. Гитрюк Н. В., Меерсон С. И., Шахова Е. М. Гидрофобные взаимодействия в водных растворах высокомолекулярных поверхностно-активных веществ. Тезисы докл. п. сообщ. Всесоюз. симпозиума по физико-химическим основам применения и направленного синтеза поверхностно-активных веществ. Ташкент: Фан, 1974.

360. Кабиров Р., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Влияние магнитного поля на структурообразование в растворах водорастворимого полимера К-4. — В кн: Взаимодействие полиэлектролитов К-4 и К-6. — Уз. хим. журн., 1967, № 4.

361. Арипов Э. А., Кадиров Н. К., Ахмедов К. С. Электронмикроскопическое исследование структурообразования в растворах водорастворимых полимеров К-4 и ПАА-1 в зависимости от рН-среды. — ДАН УССР, 1966, № 3.

362. Зайнутдинов С. А., Аюпова В., Ахмедов К. С. Влияние хлористого натрия на вязкость водных растворов полиэлектролитов К-4 и К-6. Уз. хим. журн., 1967, № 4.

363. Мирсалимов А. М., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Влияние электролитов на водные растворы препарата К-4. — ДАН УССР, 1965, № 6.

364. Арипов Э. А., Какинов Г. Я., Ахмедов К. С. Особенности взаимодействия водорастворимого полимера К-4 с полиэлектролитами. — Уз. хим. журн., 1970, № 4.

365. Зайнутдинов С. А. Получение и физико-химическое исследование водорастворимых полимеров (К-4 и К-6) по их влиянию на дисперсные системы. Автореф. дис. на соиск. уч. степени канд. теор. наук Ташкент, 1965.

366. Арефьева М. М., Ахмедов К. С., Вирская Г. М. Влияние рН-среды на взаимодействие полимерного препарата К-4 с растворами электролитов. — В кн: Физико-химическая механика глины, почв и строительных материалов Ташкент: Фан, 1966.

367. Цай Е. П., Зайнутдинов С. А., Ахмедов К. С. Получение мелочных солей полиэлектролитов К-4, К-6 и изучение реологических свойств их концентрированных растворов. Деп. ВИНТИ № 3018-75.

368. Дусмухамедов А., Арипов Э. А. Влияние водорастворимого полиэлектролита К-4 на подвижность микроэлементов в почвах. Деп. ВИНТИ № 33-73.

369. Дусмухамедов А. Влияние водорастворимого полиэлектролита К-4 на структурно-сорбционные свойства и подвижность микроэлементов в сероземных почвах и лессах. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук, 1976.

370. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.-Л.: Химия, 1966.

371. Арипов Э. А., Демидова Н. Н., Дусмухамедов А. Влияние водорастворимых полиэлектролитов на адсорбционные свойства сероземных почв. — В кн: Структурообразование в минеральных дисперсиях. Ташкент: Фан, 1979.

372. Карякин А. В., Крипецова Г. А. Состояние воды в органических соединениях. М.: Наука, 1973.

373. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1967.

374. Липатов Ю. С., Сергеева А. М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.

375. Swarizen Allen L., Matijevic E. Colloid and sur-

face properties of clay suspensions. II. Electrophoresis and cation adsorption of montmorillonite. Chem. Rev., 1974, 74, N 3, 385

376 Белецкий Б. Г., Вилеячик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978

377 Montgomery R. S., Hibbard B. V. Theoretical aspect of the selfconditioning activity of polymers. Soil Sci., 1955, 79, 283.

378 Таймуразова Л. Х., Пугачева Л. А. — Вестн. МГУ. Биол. и почвовед., 1965, № 2.

379. Мирсалимов А. М., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Кинетика поглощения полимера К-4 частицами минеральных дисперсных систем. — В кн.: Адсорбционные свойства некоторых природных и синтетических сорбентов. Ташкент: Фан, 1969

380. Арипов Э. А., Саруханов М. А., Ахмедов К. С. Влияние pH-среды на взаимодействие искусственных структурообразователей с монтмориллонитовой глиной. — Уз. хим. журн., 1964, № 2.

381. Остапец А. Г., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Изучение взаимодействия водорастворимого полимерного препарата К-4 с минеральными дисперсными системами методом седиментационного анализа. — В кн.: Минеральные органоминеральные удобрения, структурообразователи почв и гербициды. Ташкент: Фан, 1967

382. Frisch H. L., Lundberg J. L. A viscometric criterion of Polymer polydispersity. J. Polymer Sci., 1959, 37, 123.

383 Black A. P., Birkner F. B., Morgan J. J. Destabilization of dilute clay suspensions with labeled polymers. J. Am. Water Works Assoc., 1965, 57, 1547

384. Насирова Н. Ю., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Влияние катионов поглощенного основания аэкамарского серо-зеленого бентонита на адсорбцию из растворов. — Изв. АН БССР. Сер. хим., 1966, № 2.

385 Насирова Н. Ю. Влияние поглощенных оснований на физико-химические свойства Аэкамарского бентонита: Автореф. дис. на соиск. ученой степени канд. хим. наук. Ташкент, 1967.

386. Мирсалимов А. М., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Адсорбция полимерных препаратов К-4 и ПАА-1 на минеральных дисперсных системах. — ДАН УзССР, 1965, № 10.

387. Арипов Э. А., Саидов Х. С., Нурмев Б. Н., Ахмедов К. С. Адсорбция водорастворимого полимера на природных сорбентах. — Уз. хим. журн., 1968, № 6.

388. Арипов Э. А., Ахмедов К. С., Нурмев Б. Н., Саидов Х. С. Аггеляция и адсорбция водорастворимого полимера К-4 глинами. — В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев: Наукова думка, 1971.

389. Курочкина Г. Н., Вирская Г. М., Ахмедов К. С. Об адсорбции полиэлектролитов на силика-, алюмо- и алюмосиликагеле. — ДАН УзССР, № 9, 1969, сб. Взаимодействие водорастворимых полиэлектролитов с дисперсными системами. Ташкент: ФАН, 1970.

390. Богачева Ф. К., Киселев А. В., Пикетина Ю. С., Эльтсков Ю. А. Влияние размеров пор силикагеля на адсорбцию полистирола, 1965.

391. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, N—Y. Cornell unit press., 1953, p. 672.

392. Эльтсков Ю. А. Адсорбция полимеров и строение их адсорбционных слоев. — В кн.: Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: Фан, 1979.

393. Галинская В. И., Артюх Л. В., Усков И. Л. Определение теплоты взаимодействия полиметакрилата с каолином Тезисы докл. на III конф. по калориметрии. М.: МГУ, 1966.

394. Арипов Э. А., Петрова М. В., Ахмедов К. С. Определение теплоты взаимодействия дисперсных систем с водорастворимым полимером К-4. Тезисы докл. на III конф. по калориметрии. М.: МГУ, 1966.

395. Арипов Э. А., Хамраев А. Д., Мирсалимов А. М. и др. Адсорбция полимерного препарата К-4 на серо-зеленой почве. — Уз. хим. журн., 1965, № 6.

396. Арипов Э. А. Теплота смачивания глины в водных растворах полимера К-4. — Коллоид. журн., 1969, № 31.

397. Giles G., Maceven D., Nakhwa S., Smith D. Studies in adsorption. Part XI A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnoses of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc., 1960, N 10, 3973.

398. Ахмедов К. С., Асанов Л., Арсфьева Т. М. и др. — В кн.: Устойчивость и структурообразование в дисперсных системах. Ташкент: Фан, 1976.

399. Арипов Э. А., Хамраев С. С., Ахмедов К. С. Почвообразование. Структурообразование в глинах под влиянием препарата К-4. — Почвоведение, 1963, № 7.

400. Хамраев С. С., Ягудиев М. Р., Арипов Э. А. Изучение структурообразования в бентонитовых глиных системах инфракрасной спектроскопии. — Коллоид. журн., 1965 № 27

401. Арипов Э. А., Демидова Н. Н. Влияние водорастворимых полимеров-структуров на адсорбцию анионов минеральных кислот серо-зеленым. Тезисы докл. XI Международного съезда прикладной химии Химия в сельском хозяйстве. М.: Наука, 1975.

402. Арипов Э. А., Ташкучиев М. М., Демидова Н. Н., Таджитдинов Д. Б. Влияние полиэлектролита К-4 на использование фосфора хлоркатионом. — ДАН УзССР, № 8.

403. Гуссак В. Б. Влияние гуминовых и полидисперсных препаратов на физические свойства почвы. — В кн.: Гуминовые и полимерные препараты в сельском хозяйстве. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1961.

404. Вершинин П. В. Почвенная структура и условия ее формирования. М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1958.

405. Качинский Н. Л. Структура почвы. М.: МГУ, 1963.

406. Kulman A. Synthetische Bodenverbesserungsmittel. Berlin, VEB Deutscher Landwirtschaft — Verlag, 1972.

407. Мосолова А. И. Влияние полимеров на структуру дерново-подзолистых почв и урожайность сельскохозяйственных культур. — Почвоведение, 1970, № 9.

408. Арипов Э. А., Пагайя К. П. Прочность структурного, почвенно-полимерного слоя поливинил борозд при опрыскивании поверхности растений К-4 или К-9. — В кн.: Водно-физические и агрохимические свойства орошаемых почв УзССР. Ташкент: МСХ УзССР, 1978.

409. Шаров В. С. Поверхностная растворимость глинистых частиц. — Коллоид. журн., 1939, № 5.

410. Лемина Н. М., Лукьянова Л. Г., Гусев Г. М. Удельная поверхность тонкодисперсного механически активированного кварца. — В кн: Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ. Новосибирск, 1975.
411. Rallmann H. Die Wasseradsorptionsaktivität in Dispersen und Kolloiddispersen Systemen. Kolloid Beih. 30, 334, 1930.
412. Арипов Э. А., Иминова Е. Ш., Насырова Н. Ю. Значение активной формы кислотности бентонитовой глины при различных разведениях. — Труды ТашПИ, 1976, вып. 167.
413. Арипов Э. А., Саидов Х. С., Абдурахманова Ф. А. Изучение структурообразования в системе глина-полиметалл методом электропроводности. — Труды ТашПИ и ФерПИ Сер. Химия, 1973, вып. 5.
414. Абдурахманова Ф. А., Соколова В. П., Агзамходжаев А. А. и др. Изменение электрических свойств поверхности частиц глины при их кислотной и термической активации. — Уз. хим. журн., 1960, № 5.
415. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнеземов и силикатов. М. Изд-во литературы по строит. архит. и строит. материалам, 1959.
416. Берестисва З. Я., Константинопольская М. Б., Каргин В. А. Об образовании кристаллических алюмосиликатов. — Коллоид. журн., 1957, т. 19, № 2.
417. Зияев Т. З., Волков С. Ф., Хамраев С. С., Ахмедов К. С. Электрические свойства водных суспензий кварца в присутствии поверхностно-активных веществ и полиэлектролитов газальной природы. — Уз. хим. журн., 1973, № 6.
418. Хамраев С. С., Зияев Т. З. Исследование процессов структурообразования в водных дисперсиях кварца в присутствии поверхностно-активных веществ. — В кн: Регулирование свойств дисперсных систем. Ташкент: Фан, 1974.
419. Хамраев С. С. Влияние полиэлектролитов на агрегативную устойчивость и структурообразование в водных суспензиях индивидуальных минералов. — В кн: Структурообразование в минеральных дисперсиях. Ташкент: Фан, 1979.
420. Фукс Г. И. О силах контактных взаимодействий твердых частиц в жидкой фазе. Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1970.
421. Яхнин Е. Д. Контактное взаимодействие между твердыми частицами в растворах полимеров. — В кн: Исследования по физико-химии контактных взаимодействий. Уфа: Башкирское книж. изд-во, 1971.
422. Зияев Т. З., Хамраев С. С., Ахмедов К. С. Влияние pH на прочность контактов между частицами кварца в присутствии различных катионов. — ДАН УССР, 1971, № 7.
423. Хамраев С. С., Саломов Ф. А. Контактные взаимодействия частиц кварца в растворах поверхностно-активных веществ различной природы. — Уз. хим. журн., 1976, № 2.
424. Фукс Г. И. Исследование влияния состава граничных слоев на функциональные и контактные взаимодействия. М.: Изд-во ИФХ АН СССР, 1965.
425. Фукс Г. И., Бурибаев Я. О факторах, определяющих прочность коагуляционной связи частиц глины. — В кн: Исследования по физико-химии контактных взаимодействий. Уфа: Башкирское книж. изд-во, 1971.
426. Арипов Э. А. Исследование Азкарского белого бентонита и его катионозаменяющих форм. — В кн: Бентониты Узбекистана. Ташкент. Изд-во АН УССР, 1963.
427. Арипов Э. А., Насырова Н. Ю., Ахмедов К. С. Свойства Азкарского серо-зеленого бентонита в зависимости от природы поглощенных катионов. — В кн: Адсорбционные свойства некоторых природных и синтетических сорбентов. Ташкент: Фан, 1969.
428. Арипов Э. А., Бурибаев Я. Влияние адсорбированного водорастворимого полиэлектролита К-4 на силу коагуляционного взаимодействия частиц глины. — Уз. хим. журн., 1978, № 2.
429. Таджиева Д. А., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Исследование склеивающей способности водорастворимых полимеров препаратов. — В кн: Минеральные, органоминеральные удобрения, структурообразователи почв и гербициды. Ташкент: Фан, 1967.
430. Арипов Э. А., Норветов Л., Маданинов А. С. Структурность и склеивающая способность растворов активной соли сополимера сульфаниловой кислоты и формальдегида. — ДАН УССР, 1960, № 11.
431. Арипов Э. А., Нурьев Б. Н., Ахмедов К. С. Влияние водорастворимых полимеров на силу сцепления контактирующих кварцевых частиц. — ДАН УССР, 1969, № 9.
432. Масленкова П. Л., Русякова Г. Н. О роли удельной поверхности в процессах склеивания. Сб. трудов по агрономической физике. М., 1969, вып. 19.
433. Арипов Э. А. Силы взаимодействия в дисперсиях песка при их химической мезиорации. Тезисы доклад Всесоюз. науч. конф. по комплексному изучению и освоению пустынных территорий СССР. Ашхабад, 1977.
434. Арипов Э. А. Влияние водорастворимых полиэлектролитов на прочность контактов почвенных частиц. Тезисы Республик. Актуальные проблемы охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов, 25—28 мая 1977 г. Ташкент, 1977.
435. Хамраев С. С., Зияев Т. З., Ахмедов К. С. Действие поверхностно-активных веществ на агрегативную устойчивость гидросуспензий кварца в зависимости от pH. — Уз. хим. журн., 1976, № 3.
436. Хамраев С. С., Юсупов А. И. Устойчивость флюоритовых водных суспензий и процессы структурообразования в них в присутствии полиэлектролитов. — В кн: Регулирование свойств дисперсных систем. Ташкент: Фан, 1974.
437. Хамраев С. С., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Изучение механизма искусственного структурообразования в дисперсиях порош. закрепленных добавками препаратов серии К—В сб: Полимеры и гуминовые препараты в народном хозяйстве. Ташкент: Наука, 1964.
438. Ребиндер П. А. Структурно-механические свойства глинистых пород и современные представления физико-химических процессов. — Труды совещания по мин. геол. свойствам горных пород и методам их изучения, 1958, т. 1.
439. Ребиндер П. А., Семенченко Н. А. О методах по-

гружения конуса для характеристик структурно-механических свойств пластично-вязких тел. — ДАН СССР, 1948, № 6.

440. Арипов Э. А., Муминов С. З., Саидов Х. С. и др. Исследование физико-химических и сорбционных свойств глин Кермине. — В кн.: Опоковидные глины Кермине. Ташкент: Фан, 1970.

441. Аразмурадов М., Нурьев Б. Н., Арипов Э. А. Влияние полиэлектролита на пластическую прочность глин и песка. — Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1980, № 3.

442. Аразмурадов М., Нурьев Б. Н., Арипов Э. А. Изучение прочности структуры глин и песка методом размокания. — Пробл. освоения пустынь, 1980, № 3.

443. Кумсков В. Т. и др. Топливо в масла электрических станций. М.: Энергия, 1969.

444. Васин В. И., Недригайлов В. И. Индикаторный прочномер. — Пробл. освоения пустынь, 1967, № 3.

445. Подгорнов А. С. Закрепление подвижных песков вязкими веществами. — ВНИИ и ТЭИ по сельскому хозяйству М., 1980.

446. Бахтин П. У. Динамика физико-механических свойств почв в связи с вопросами их обработки. — Труды почвенного Института им. Докучаева, 1954, т. 14.

447. Хамраев С. С., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Микроскопическое исследование набухания оструктуренных почв. — ДАН УзССР, 1963, № 6.

448. Нурьев Б. И., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Микроскопическое исследование водопрожности песчаных корок. — Пробл. освоения пустынь, 1971, № 3.

449. Негуляева З. И. Исследование и разработка методов укрепления барханных песков различными вязкими для устройства конструктивных слоев дорожных одежд в условиях жаркого и сухого климата Автореф. дис. на соиск учен. степени канд. геол. наук. М.: СОЮЗДОРНИИ, 1980.

450. Дроздецкий П. А. Опыт оструктуривания почв при культуре картофеля. — Труды лаборатории почв, 1937, вып. 2.

СОДЕРЖАНИЕ

ОТ АВТОРОВ	1
ВВЕДЕНИЕ	4

ГЛАВА I.

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТЬ ПЕСКА	10
Происхождение и распространение песков	11
Минералогический состав песка	12
Химический состав песка	18
Солевой состав песка	19
Гранулометрия песка	25
О характере поверхности зерен песка	31
О движении песка	33
Пористость песка	35

ГЛАВА II.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕЛИОРАНТЫ ПОДВИЖНЫХ ПЕСКОВ	40
Классификация химических мелиорантов песка	40
Природные мелиоранты песков	44
Вода	44
Нефть	57
Битум	58
Мазут	61
Отработанные минеральные масла	62
Глины	62
Искусственные химические мелиоранты подвижных песков	74
Сульфит-спиртовой барда и продукты ее конденсации (ССБ, КССБ, ХХССБ, ФХЛС)	75
Сульфат целлюлозы (СЦ)	76
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и продукты ее модификации (КМЦ-5, КМЦ-7, КМЦ-8, СФ-КМЦ)	77
Химические мелиоранты на основе гуминовых кислот (УЩР, ТЩР, ГН, Сулак)	79
Химические мелиоранты на основе лигнина (ГН, ЛПС, СУНИЛ)	81
Латексы синтетические	84
Смоли нирозин	85
Жидкое стекло, хлористый калий и другие химические соединения	87

Синтетические химические меллиранты песка	88
Поверхностно-активные вещества	89
Полиэлектролиты на основе мономеров	92
Полиэлектролиты на основе синтетических полимеров	107

ГЛАВА III.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКОЙ МЕЛЛИРАЦИИ ПЕСКОВ

Научные основы химического закрепления подвижных песков	117
Структурообразование в дисперсиях некоторых химических меллирантов	124
Влияние содержания битума и температуры на вязкость трансформаторного масла	124
Структурообразование в водных растворах полиэлектролитов	127
Адсорбция полиэлектролитов из их водных растворов подвижными песками	145
Коллоидно-химические исследования системы песок — вода — полиэлектролит	156
Влияние полиэлектролитов на электростатический потенциал поверхности кварцевого песка	157
Изменение силы коагуляционного взаимодействия частиц глины и песка в присутствии полиэлектролитов	158
Влияние полиэлектролитов на устойчивость полидисперсной суспензии песка	165

ГЛАВА IV

СОЗДАНИЕ СВЯЗНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОДВИЖНЫХ ПЕСКОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Состав рабочих дисперсий меллирантов и способы их нанесения на поверхность подвижных песков	180
Составы и способы приготовления многокомпонентных меллирантов на основе нефтепродуктов	180
Приготовление растворов полиэлектролитов без и с добавками глины	183
Дисперсии меллирантов на основе изорозина и латекса	185
Технология нанесения меллирантов на песчаную поверхность	186
Контроль за качеством проводимых меллиративных мероприятий	192
Определение глубины и времени проникновения в песок раствора меллиранта	195
Прочность созданной с помощью дисперсий химических меллирантов связнодисперсной системы подвижных песков	198
Толщина связнодисперсной системы песка (корки) в зависимости от вида меллиранта, их концентрации и расхода	198
Механическая прочность песчаных корок и покрытий	201

Ветроэрозийная устойчивость связнодисперсных систем песка	210
Устойчивость связнодисперсной системы песка к действию воды	212
Влияние корок и покрытий на температурный режим воздуха и песка	215
Режим влажности под коркой и на контроле	222
Изменение процента всхожести и приживаемости растений поскукогребней в зависимости от вида применяемых меллирантов	226
Изменение механического состава песка после хем- и фитомеллирации	235
ЛИТЕРАТУРА	237

Э. А. Арипов, Б. Н. Нуриев, М. А. Аразмурадов
ХИМИЧЕСКАЯ МЕЛИОРАЦИЯ ПОДВИЖНЫХ ПЕСКОВ

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета АН ТССР

Редактор С. П. Каранинский
Технический редактор Г. А. Арыкова
Корректоры Б. Атаева, Р. Валитова, О. Дудюнова

ИБ № 431

Сдано в набор 23. 7. 82 г. Подписано в печать
10.7.83 г. И—05029. Формат 84×108¹/₂. Бумага
№ 3. Печать высокая. Уч.-изд. л. 14,76. Физ. печ.
л. 8,25. Усл. печ. л. 13,86. Заказ № 4533. Изд.
№ 69. Тираж 1000 экз. Цена 2 р. 35 к.

Издательство «Илим» АН ТССР, 744000 Ашха-
бад, Энгельса, 6. Типография АН ТССР, 744012.
Ашхабад, ул. Советских пограничников, 92а