

УДК 631.4

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕРМОСТАТНО-ВЕСОВОГО МЕТОДА ОЦЕНКИ ВОДОУДЕРЖИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

© 2016 г. А. В. Смагин^{1,2*}, Н. Б. Садовникова¹, А. С. Башина¹, А. В. Кириченко¹, В. Г. Витязев¹¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы²Институт лесоведения РАН, Россия, 143030, с. Успенское Одинцовского р-на, Московской обл.

*e-mail: smagin@list.ru

Поступила в редакцию 24.06.2015 г.

На основе фундаментальных моделей зависимостей относительной влажности воздуха и термодинамического потенциала влаги (Ψ) от температуры (T) предложен принципиально новый инструментальный метод определения сорбционного участка основной гидрофизической характеристики почв и грунтов и их удельной поверхности посредством сушки образцов при разных температурах. Базовая формула для расчета потенциала влаги в первом (линейном) приближении выглядит как $\Psi = Q - aT$, где Q – удельная теплота парообразования, a – физически обоснованный параметр, связанный с исходной относительной влажностью воздуха в лаборатории. Необходимая для количественных расчетов настройка параметров моделей осуществлена по табличным данным зависимости давления насыщенного водяного пара от температуры и результатам независимого эксперимента с постепенным нагревом воздуха и синхронным автоматическим контролем его влажности и температуры с помощью датчиков DS 1923 гидрохрон. Для демонстрации возможностей метода используются литературные данные о дегидратации образцов почвенных коллоидов и результаты авторских экспериментов по сушке образцов пылевато-песчаной Arenosol (эмират Дубаи), дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы (Albic Retisol) и торфяно-болотной низинной почвы (Histosol) Московской обл., среднесуглинистого чернозема обыкновенного (Haplic Chernozem) Краснодарского края.

Ключевые слова: температура, относительная влажность воздуха, термодинамический потенциал влаги, термогравиметрия, дисперсные системы, удельная поверхность

DOI: 10.7868/S0032180X16100142

ВВЕДЕНИЕ

Зависимость между термодинамическим потенциалом воды и ее массовой долей (влажностью) или основная гидрофизическая характеристика (**ОГХ**) является базовым показателем состояния почвенных физических систем [3, 4]. Она широко используется в современной физике почв для количественной оценки водоудерживающей способности, структурного состояния, дифференциальной пористости, реологических свойств, дисперсности (удельной поверхности), доступности влаги для растений и микроорганизмов, а также составляет основу моделей движения влаги и растворенных веществ в почвах и грунтах [3, 9, 18, 22, 25]. Для ее экспериментального определения существует множество методов (тензиометрия, капилляриметрия, гигроскопия, психрометрия, осмометрия, центрифугирование и др.), однако в силу большого диапазона величин потенциала почвенной влаги (от нуля до сотен кДж/кг), уни-

версального единого метода определения ОГХ во всем диапазоне нет, и на практике приходится применять комбинацию из различных способов ее получения [3, 9, 15, 18, 22].

Отдельный интерес представляет исследование сорбционного участка ОГХ, поскольку с ним связан расчет важного показателя эффективной удельной поверхности (S) на основании теории БЭТ, количественная оценка гидрофильности (смачиваемости), нерастворяющего объема (максимальной адсорбционной влагоемкости), молекулярной адгезии влаги и ряда других физических свойств [11, 18]. Традиционно этот участок определяется гигроскопическим (адсорбционно-статическим) методом экспонирования образцов в эксикаторах над насыщенными растворами солей, задающих в атмосфере ту или иную относительную влажность воздуха и соответствующее ей в приближении идеального газа относительное давление паров воды (p/p_0). Однако в обычном исполнении

данного метода получают только две точки на изотерме сорбции паров воды с p/p_0 , равным 0.15 (равновесие над раствором хлористого лития) и 0.32 (равновесие над раствором хлористого кальция) [18]. Согласно модели БЭТ, по ним для диапазона $0 < p/p_0 < 0.3(0.4)$ обычно осуществляется определение эффективной удельной поверхности (S) образцов [22], что из-за недостатка экспериментальных данных оказывается немного точнее ориентировочного метода оценки по Кутилеку (по одной точке с равновесием при $p/p_0 = 0.2$) [1]. Динамические методы позволяют получать фактически непрерывные кривые изотерм сорбции (ОГХ) и проводить достаточно точную оценку S , но они требуют специального оборудования [13, 14, 18]. Поэтому новый простой метод более дробной экспериментальной оценки сорбционного участка ОГХ является перспективным как для исследования водоудерживающей способности и массопереноса в почвенных физических системах, так и для изучения их дисперсности. Им может стать обычный термостатно-весовой метод, использующийся для определения влажности почв и грунтов, если с его помощью проводить сушку образцов на разных температурных уровнях (стадиях) и учитывать зависимость термодинамического потенциала влаги от температуры (T).

Принципиальная возможность такого метода, исходя из фундаментальной зависимости относительного давления паров воды от температуры, показана в работе [12], а пример расчетов потенциала влаги по авторскому эмпирическому уравнению для литературных данных по дегидратации почвенных коллоидов — в работе [16]. Настоящее исследование обобщает и развивает эти идеи на количественном уровне с использованием новых экспериментальных данных по нагреву воздуха и почвенных образцов в интервале температур от комнатной до 105°C с синхронным автоматизированным контролем температуры и относительной влажности воздуха программируемыми датчиками гигрохрон DS1923.

Цель работы — теоретическое и экспериментальное обоснование нового термостатно-весового метода оценки ОГХ и удельной поверхности почв и грунтов с проверкой адекватности предложенной физически обоснованной модели расчета термодинамического потенциала влаги в зависимости от температуры.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве образцов дисперсных сред в опытах исследовали: 1 — Arenosol пылеватого-песчаного гранулометрического состава, гор. А1, эмират Дубаи, газонная растительность; 2 — дерново-подзолистую легкосуглинистую почву (Albic Retisol), гор. А пах, УОПЭЦ МГУ “Чашниково”, Москов-

ская обл., залежь; 3 — чернозем обыкновенный среднесуглинистый (Haplic Chernozem), гор. А пах, Краснодарский край, зерновые культуры; 4 — торфяно-болотную низинную почву (Histosol), гор. А пах, Яхромская пойма, Московская обл., залежь. Образцы высушивали при 20–105°C последовательно на температурных уровнях (стадиях) 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 105°C. Каждая температурная стадия сушки длилась 2 ч с контрольным и заключительным взвешиванием образцов в конце первого и второго часов. На заключительной стадии (105°C) сушку продолжали в течение 15 ч; после этого массу почвы приняли соответствующей абсолютно-сухому состоянию и использовали для расчета влажности по результатам взвешивания образцов на предшествующих стадиях сушки. В качестве емкостей для образцов применяли крышки стандартных алюминиевых бюксов для определения влажности почвы диаметром 5 см и высотой 1 см. Равномерный слой насыпных образцов, пропущенных через сито 1 мм, составлял приблизительно 2/3 высоты вмещающей емкости.

В дополнение к собственным экспериментальным данным использовали информацию из классического опыта Мордека [8, 24] по дегидратации почвенных коллоидов, выделенных из Калифорнийских почв: 5 — Альтамонт (Altamont), 6 — Йоло (Yolo), 7 — Вина (Vina), 8 — Айкен (Aiken), относящихся к семействам Aridic Haploxerets и Mollic Xerofluvents (табл. 1). Перед выделением коллоидной фракции почвы освобождали от органического вещества и насыщали ионами водорода. Сушку производили при температурах 27, 47, 70, 110, 200, 340, 400 и 500°C; о размерах образцов, длительности каждой стадии и контроле равновесия информации нет. При расчетах влажности абсолютно-сухому (безводному) состоянию почвенных коллоидов соответствовала масса после высушивания на заключительной стадии при температуре 500°C.

Экспериментальные исследования по нагреву воздуха и образцов почв и грунтов проводили в сушильных шкафах двух типов — со статичной атмосферой (марка ШС-80-01 СПУ, Россия) и принудительной циркуляцией воздуха и вентиляцией (KD 200, NUVE OVEN, Китай) на различных стадиях нагрева воздуха от комнатной температуры до 105°C (условного состояния абсолютно-сухой почвы). Образцы взвешивали с точностью 0.0001 г на электронных аналитических весах OHAUS Explorer E12140 (Швейцария). Исследуемые показатели p/p_0 и T регистрировали в автоматическом режиме с помощью программируемых электронных датчиков гигрохрон DS1923 (США) [11, 13]. Для получения непрерывных кривых изотерм сорбции паров воды образцы анализировали точным динамическим методом в потоке газа-носителя (He) с определением выходных кривых десорбции паров воды при помощи газового хрома-

Таблица 1. Исходная экспериментальная и расчетная информация по образцам почвенных коллоидов (5–8 – номера образцов)

Исходные данные [24]					Расчет по моделям (4), (13)				
$T, ^\circ\text{C}$	$W, \%$				$ \Psi ,$ Дж/г	$W, \%$			
	5	6	7	8		5	6	7	8
27	39.8	33.3	39.9	45.8	145	28.6	24.2	25.6	26.1
47	23.0	18.8	24.3	24.8	305	13.2	10.7	11.6	8.0
70	11.6	9.0	13.4	16.4	489	2.7	1.6	1.8	0.7
110	8.7	7.3	11.4	15.6	809	0.0	0.0	0.0	0.0
200	7.4	6.1	9.3	14.0	1529	0.0	0.0	0.0	0.0
340	3.9	3.6	6.7	4.0	2649	0.0	0.0	0.0	0.0
400	2.0	0.8	3.4	1.6	3129	0.0	0.0	0.0	0.0
500	0.0	0.0	0.0	0.0	3929	0.0	0.0	0.0	0.0
$S, \text{м}^2/\text{г}$	1022.3	864.6	1005.8	1157.1		822.8	712.7	742.3	1052.7

тографа ЛХМ-80м (детектор-катарометр) или программируемого датчика относительной влажности воздуха гигрохрон DS1932, согласно нашим разработкам [13, 14]. Эти изотермы выбраны в качестве эталонов сравнения при анализе результатов нового метода.

Для получения числовых значений физически обоснованных параметров, входящих в модель для расчета термодинамического потенциала [12], использовали известные справочные данные о зависимости давления насыщенного водяного пара от температуры в диапазоне $0 \leq T \leq 374^\circ\text{C}$ от состояния заморзания воды до ее критической точки [2]. Математическую и статистическую обработку результатов производили с помощью компьютерных программ S-Plot 9 и таблиц MS Excel 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В равновесной термодинамике хорошо известно фундаментальное выражение для удельной энергии Гиббса или термодинамического потенциала водяного пара, в приближении идеального газа имеющее вид [3]:

$$\Psi = \frac{RT}{M} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right), \quad (1)$$

где Ψ – потенциал, Дж/кг; T – температура, К; M – молярная масса пара, кг/моль; p/p_0 – относительное давление или соответствующая ему для идеального газа относительная влажность воздуха, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К).

На основании этого уравнения и эмпирической регрессии [7] между давлением (концентрацией) насыщенных водяных паров и их температурой в работе [16] впервые получена следующая эмпирическая формула расчета потенциала влаги

по данным о температуре термического анализа (кДж/кг):

$$\Psi = 2417 - 8.38T. \quad (2)$$

Регрессия характеризовалась высоким коэффициентом детерминации ($R^2 = 0.99$) при уровне значимости меньше 0.05, что указывало на возможность существования функциональной (фундаментальной) зависимости p/p_0 от T . Такая зависимость получена в теоретической работе [12] на основании фундаментального уравнения Клаузиуса–Клапейрона и распределения Больцмана для фазового равновесия жидкость–пар. В первом (линейном) приближении она имеет вид:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{QM}{RT} - \left(\frac{QM}{RT_k} - \ln(f)\right), \quad (3)$$

где Q – удельная теплота парообразования, Дж/кг; f – исходная относительная влажность воздуха (относительное давление паров воды) при комнатной температуре резервуара лаборатории T_k . Соответствующее уравнению (3) фундаментальное выражение для полного термодинамического потенциала влаги с учетом уравнения (1) выглядит как [12]:

$$\Psi = Q - T \left(\frac{Q}{T_k} - \frac{R}{M} \ln(f) \right). \quad (4)$$

Очевидно, что в первом приближении зависимость потенциала влаги от температуры при нагревании или остывании образцов в резервуаре с постоянным содержанием паров воды (f) носит линейный характер:

$$\Psi = Q - aT, \quad (5)$$

где a – физически обоснованный параметр:

$$a = \frac{Q}{T_k} - \frac{R}{M} \ln(f). \quad (6)$$

Сравнивая уравнение (5) с полученной в [16] регрессией (2), несложно убедиться, что показатель Q здесь имеет значение 2417 кДж/кг. Умножая его на 1000 для перевода в Дж/кг и подставляя в выражение (6) при использованных в [16] значениях $T_k = 298$ К и $f = 0.55$, получаем с учетом известных констант $R = 8.314$ Дж/(моль К) и $M = 0.018$ кг/моль оценку параметра $a = 8387$ Дж/кг или 8.39 кДж/кг, что практически совпадает с его оценкой по регрессии (2). Таким образом, (2), при выбранных в [16] фиксированных значениях $T_k = 298$ К и $f = 0.55$ для атмосферы лаборатории, является частным случаем фундаментальной зависимости (4).

Независимая оценка базового параметра Q по данным о влиянии температуры на давление насыщенных паров воды более современного химического справочника [2], проведенная в работе [12] на основе физической модели Кирхгофа–Ренкина, дала близкий к регрессии (2) результат в виде $Q = 2401 \pm 3$ кДж/кг для температурного диапазона 0–100°C. Для всего интервала существования чистой (несвязной) жидкой воды и соответствующего равновесия с ней водяных паров от 0 до 374°C (критическая точка) аналогичная оценка привела к значению исследуемого параметра $Q = 2255 \pm 3$ кДж/кг.

Для проверки адекватности моделей (3) и (4) проведен специальный эксперимент с нагревом воздуха в лабораторных сушильных шкафах разного типа и синхронным автоматическим анализом температуры и влажности воздуха (рис. 1). Как видно, при последовательном повышении температуры от комнатной ($T_k = 23.5 \pm 1.1^\circ\text{C}$) до осредненной максимальной ($82 \pm 3^\circ\text{C}$) относительная влажность воздуха, как и предсказывала теоретическая зависимость (3), также последовательно уменьшалась от исходной ($35.6 \pm 2.8\%$ или $f = 0.36$) до осредненной минимальной ($2 \pm 1\%$ или $p/p_0 = 0.02$).

Расчет теоретических значений потенциалов по уравнению (4) производился при двух разных значениях параметра удельной теплоты парообразования: $Q = 2255$ кДж/кг, полученном при настройке по всему диапазону температур от 0 до 374°C (до критической точки для воды), и $Q = 2401$ кДж/кг, соответствующем более узкому температурному интервалу 0–100°C (до температуры кипения). Поскольку экспериментальные данные $p/p_0(T)$ или $\Psi(T)$ также находились в диапазоне 0–100°C, использование параметра $Q = 2401$ кДж/кг для расчета теоретической зависимости $\Psi(T)$ по уравнению (4) привело практически к полному совпадению с экспериментом. Это видно из рис. 2, где черная жирная линия $\Psi(T)$, соответствующая расчету при $Q = 2401$ кДж/кг, совпадает с регрессионным линейным трендом для экспериментальных данных (белая линия).

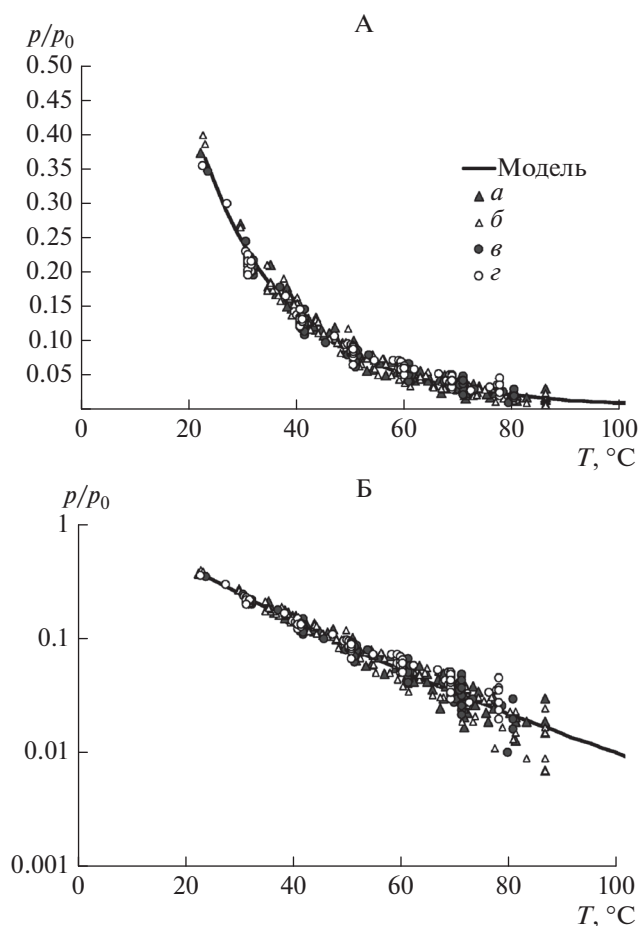


Рис. 1. Зависимости относительной влажности воздуха (p/p_0) от температуры (линия – фундаментальная модель (3), символы – эксперимент: a, b – шкаф со статичной атмосферой; v, z – шкаф с принудительной циркуляцией воздуха и вентиляцией; А – обычные, Б – полулогарифмические координаты.

Остаточный член в регрессионном уравнении для экспериментальных данных (2391.8 кДж/кг), согласно уравнению (5), является удельной теплотой парообразования Q . Очевидно, его значение практически тождественно полученному независимым путем при настройке модели (4) по табличным данным значению $Q = 2401$ кДж/кг при очень небольшом допустимом варьировании этого параметра на уровне 0.5% от средней величины.

Таким образом, разработанные в [12] физически обоснованные модели (3) и (4) для оценки зависимости показателей относительной влажности воздуха и термодинамического потенциала влаги от температуры оказались адекватными реальным экспериментальным данным для вполне допустимых как в природных, так и в технических системах термодинамически равновесных условий с квазиограниченным объемом внешнего резервуара, в котором поддерживается постоянное содержание паров воды и существуют темпе-

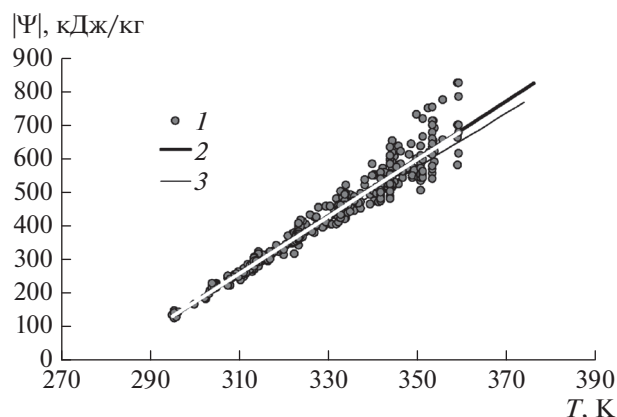


Рис. 2. Зависимость потенциала влаги (Ψ) от температуры: 1 – экспериментальные данные, 2 – модель (4) при $Q = 2401$ кДж/кг, 3 – модель (4) при $Q = 2255$ кДж/кг; белая прямая линия – аппроксимация экспериментальных данных линейной регрессией (5); уравнение регрессии: $|\Psi| = 8.54T - 2391.8$, $R^2 = 0.95$; параметры значимы при уровне $P < 0.05$.

ратурные изменения. Это позволяет воспользоваться ими при обосновании нового инструментального метода определения потенциала влаги и дисперсности (удельной поверхности) в почвах и грунтах посредством последовательной сушки образцов на разных стадиях (уровнях) температуры.

На рис. 3 представлены результаты опытов по определению зависимости потенциала влаги от

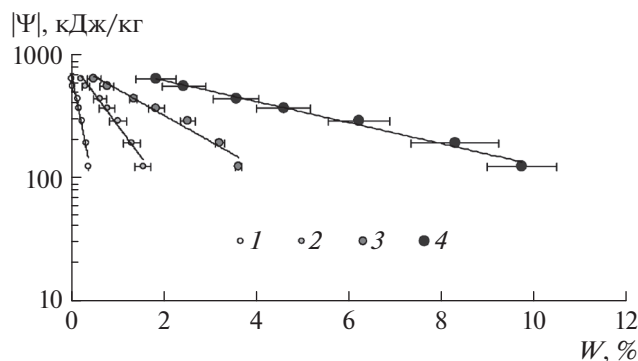


Рис. 3. Зависимости полного потенциала почвенной влаги от влажности (термостатно-весовой метод, вариант с принудительной циркуляцией воздуха и вентиляцией): вертикальные планки – стандартные отклонения, сплошные линии – аппроксимация данных экспоненциальной моделью [17]:

Номер образца	Уравнение аппроксимации:
1	$\Psi = 752.7 \exp(-4.31W)$; $R^2 = 0.97$
2	$\Psi = 878.0 \exp(-1.18W)$; $R^2 = 0.98$
3	$\Psi = 853.2 \exp(-0.49W)$; $R^2 = 0.97$
4	$\Psi = 915.7 \exp(-0.20W)$; $R^2 = 0.99$

содержания (массовой влажности W) в четырех различающихся по генезису и дисперсности почвенных образцах. Поскольку отличия между вариантами сушки в разных типах шкафов были незначительными, чтобы не загромождать рисунок, на иллюстрации приведены графические данные только для варианта с принудительной циркуляцией воздуха. Влажность оценивалась обычным способом по данным о массах образцов на каждой стадии иссушения (m_s) и массе абсолютно сухой почвы (m_0):

$$W = 100 \frac{(m_s - m_0)}{m_0}. \quad (7)$$

Расчет потенциала производился по уравнению (4) для зафиксированных во время проведения данного эксперимента условий лаборатории с комнатной температурой $T_k = 22.5 \pm 0.8^\circ\text{C}$ (295.5 K) и относительной влажностью воздуха $40.8 \pm 0.8\%$ ($f = 0.41$).

Полученные зависимости (ОГХ) в исследованном интервале температур и соответствующим ему диапазоне абсолютных значений потенциалов от 120 до 640 кДж/кг закономерно указывают на увеличение водоудерживающей способности в ряду от песчаной почвы до торфа. При этом сами зависимости носят экспоненциальный характер, что косвенно может расцениваться в пользу ионно-электростатического механизма водоудерживания (расклинивающего давления влаги), согласно [17]. Полученные при аппроксимации данных экспоненциальные модели с высокими коэффициентами детерминации ($R^2 = 0.96-0.99$) приведены в подрисуночной подписи. Тренды моделей (прямые в полулогарифмических координатах рисунка) при устремлении массовой доли влаги (W) к нулю имеют тенденцию сходимости к области абсолютных величин потенциалов порядка 1000 кДж/кг (от 753 до 916 кДж/кг, согласно уравнениям экспоненциальных моделей). Эти предельные величины в данном опыте с сухим состоянием при температуре 105°C в пересчете на эквивалентное давление $((8-9) \times 10^8$ Па или 8–9 тыс. атм.) значительно превышают оценку внутреннего (молекулярного) давления жидкой влаги по ее поверхностному натяжению (2×10^8 Па или 2 тыс. атм., согласно [23]), но не больше оценок молекулярного давления по теплоте испарения ($10-24 \times 10^8$ Па или 10–24 тыс. атм., по [6]). Можно предположить, что в исследуемой области капиллярные явления не будут выражены, но вода еще способна будет к образованию сольватных слоев при адсорбции на поверхности, поскольку разорвать присущие ей молекулярные связи даже при температуре 105°C с предельным эквивалентным давлением в 8–9 тыс. атм. полно-

стью не удастся, так как оно ниже (по модулю) внутреннего молекулярного давления.

По адсорбции влаги в физике почв традиционно оценивается эффективная удельная поверхность (S) твердой фазы [18, 22]. Постараемся определить этот показатель из полученной выше зависимости $\Psi(W)$, используя следующие теоретические положения. Согласно потенциальной теории адсорбции Поляни [19], зависимость термодинамического потенциала от количества адсорбированного вещества, инвариантна относительно температуры. Имея такую зависимость (а это и есть ОГХ), легко рассчитать изотермы сорбции для любой температуры, а по ним оценить эффективную удельную поверхность. Поскольку в почвоведении принята оценка по изотермам сорбции, полученным при комнатной температуре (T_k), рассчитаем, как это и предложено в потенциальной теории Поляни, такие изотермы из ОГХ, используя обратное уравнению (1) уравнение для оценки p/p_0 :

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{|\Psi|M}{RT}\right), \quad (8)$$

где $T = T_k$ по оговоренному выше условию. Влажность при данном потенциале теперь соответствует рассчитанному по Ψ с помощью уравнения (8) значению p/p_0 , то есть определена искомая изотерма сорбции при фиксированной температуре T_k как функция $W(p/p_0)$.

Построенные таким способом изотермы сорбции для исследуемых образцов приведены на рис. 4. Чтобы не загромождать рисунок, показаны только результаты из эксперимента в сушильном шкафу с принудительной циркуляцией атмосферы и вентиляцией. Визуальное сравнение данных с непрерывными изотермами десорбции, полученными для комнатной температуры динамическим методом, указывает на их соответствие друг другу в пределах допустимого для подобных опытов варьирования. Причем здесь отсутствуют явно выраженные тенденции в различиях — в одних случаях принятые за эталон непрерывные кривые располагаются преимущественно выше полученных новым методом данных (образцы 2, 4), в других — ниже (образец 3) или пересекают их (образец 1). Этот факт можно, по-видимому, расценивать и как отсутствие систематических погрешностей.

Для аппроксимации экспериментальных данных нового метода воспользовались двумя видами физически обоснованных моделей адсорбции — классическим уравнением Ленгмюра [5, 21]:

$$W = W_m K \frac{p/p_0}{1 + Kp/p_0} \quad (9)$$

и модифицированным от него выражением, названным моделью Ленгмюра—Штерна, в котором при $p/p_0 \rightarrow 0$ учитывалась возможность существо-

вания конечной, отличной от нуля влажности (аналог слоя Штерна), обозначенной W_0 :

$$W = W_m K \frac{p/p_0}{1 + Kp/p_0} + W_0, \quad (10)$$

где K — константа сорбционного равновесия, W_m — емкость монослоя по Ленгмюру. На наличие остаточной влажности (W_0) в особенности для изотерм тонкодисперсных образцов указывает само расположение экспериментальных данных в области $p/p_0 \rightarrow 0$ и увеличение коэффициентов детерминации при использовании модели (10) вместо (9), как это видно из подписи к рис. 4. Вместе с тем только для образцов чернозема с $W_0 = 0.15\%$ и торфа ($W_0 = 1.3\%$) этот параметр оказался статистически значимым (достоверно отличным от нуля на уровне вероятности менее 0.05). Выявление подобного слоя при аппроксимации экспериментальных данных не является чем-то новым в почвоведении и параметр, аналогичный W_0 , содержится, например, в полиномиальной модели Харитоновой—Витязева [20, 21]. Его возможную физическую природу обсудим несколько ниже.

Полученный при аппроксимации данных моделями ленгмюровского типа (9) и (10) параметр емкости монослоя W_m , очевидно, дает возможность оценить эффективную удельную поверхность, для чего его необходимо умножить на константу 36.14 — числовое выражение произведения площади единичной молекулы воды на их количество в монослое в виде отношения числа Авогадро к молекулярной массе [5]. Такая предварительная оценка приведена в табл. 2. Как видно, данные во всех случаях, независимо от способов (моделей) оценок, статистически значимо различаются для выбранных классов дисперсности образцов (пылеватый песок—легкий суглинок—средний суглинок—органический коллоид) с закономерным нарастанием значений показателя S в исследуемом ряду. Различия оценок между моделями Ленгмюра (9) и Ленгмюра—Штерна (10) следует признать незначительными (статистически не значимыми на уровне $P = 0.05$). То же можно сказать и для сравнения оценок нового (термостатно-весового) метода с данными, рассчитанными из непрерывных эталонных изотерм десорбции, полученных динамическим методом по [13, 14].

В почвоведении, грунтоведении и науках о материалах общепринят другой метод оценки S — по модели БЭТ, которая является результатом развития теории сорбции Ленгмюра, применительно к парообразным веществам, дающим изотермы s -образного типа [5]. В этом случае для получения показателя емкости монослоя — влажности W_m , экспериментальные данные изотерм сорбции располагают в координатах БЭТ $x = p/p_0$, $y =$

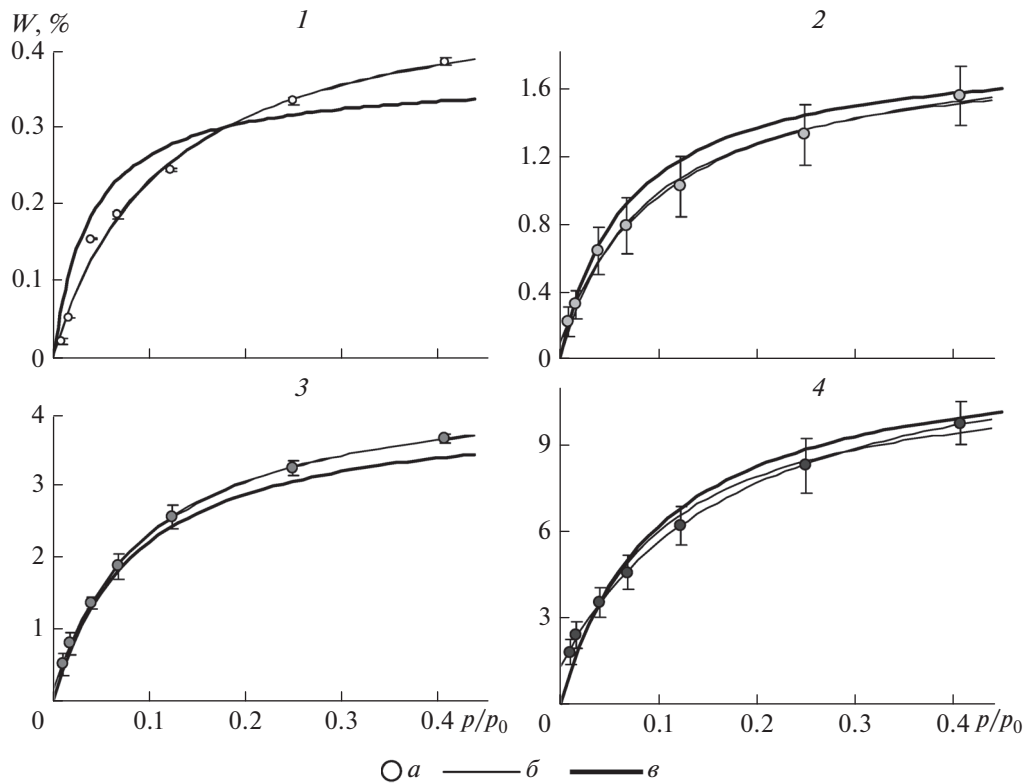


Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды почвенными образцами для комнатной температуры: *a* – экспериментальные данные (термостатно-весовой метод с расчетом p/p_0 по уравнению (8)), *б* – их аппроксимация моделями Ленгмюра (9) и Ленгмюра–Штерна (10); *в* – эталонные экспериментальные изотермы сорбции, полученные динамическим методом (по [13, 14])

Номер образца	Модель Ленгмюра	Модель Ленгмюра–Штерна
1	$y = 0.49 \times 8.63x / (1 + 8.63x); R^2 = 0.985$	$y = 0.48 \times 8.99x / (1 + 8.99x) + 0.01; R^2 = 0.988$
2	$y = 1.84 \times 11.44x / (1 + 11.44x); R^2 = 0.993$	$y = 1.82 \times 9.12x / (1 + 9.12x) + 0.1; R^2 = 0.995$
3	$y = 4.42 \times 10.96x / (1 + 10.96x); R^2 = 0.999$	$y = 4.36 \times 9.66x / (1 + 9.66x) + 0.15; R^2 = 0.999$
4	$y = 11.57 \times 10.75x / (1 + 10.75x); R^2 = 0.981$	$y = 12.11 \times 5.51x / (1 + 5.51x) + 1.3; R^2 = 0.999$

$= (p/p_0) / \{W(1-p/p_0)\}$, что позволяет легко определить искомую величину по аппроксимационным параметрам получаемой при этом прямой по уравнению [10]:

$$W_m = \frac{1}{a + b}, \quad (11)$$

откуда

$$S = \frac{36.14}{a + b}, \quad (12)$$

где a – угловой коэффициент (тангенс угла наклона), b – остаточный член в линейном уравнении аппроксимации $y = ax + b$.

Отметим, что подобный графический способ оценки субъективен, поскольку даже для узкого

Таблица 2. Сравнительная оценка величин эффективной удельной поверхности в почвах (Э – эталонные изотермы сорбции, динамический метод, $\pm$ – границы доверительных интервалов при $P = 0.05$), m^2/g

Модель	Образец			
	1	2	3	4
Ленгмюра	17.7 ± 1.2	66.6 ± 2.6	159.8 ± 2.6	418.2 ± 26.5
Ленгмюра–Штерна	17.5 ± 1.2	65.8 ± 2.8	157.7 ± 1.4	437.5 ± 8.4
Ленгмюра, Э	13.2 ± 0.2	66.9 ± 0.5	147.5 ± 1.8	448.2 ± 4.1
БЭТ	10.1 ± 1.5	40.6 ± 3.0	100.2 ± 12.5	250.6 ± 15.1
БЭТ, Э	9.8 ± 1.3	43.6 ± 2.9	102.4 ± 10.8	266.7 ± 16.3

интервала $0 < p/p_0 < 0.3$ (0.4), где применим подобный расчет, существует возможность проведения прямых с различными аппроксимационными параметрами a и b в зависимости от количества выбранных исследователем точек. Отсюда даже для непрерывных кривых изотерм сорбции не получается однозначной оценки и данные S могут достаточно сильно варьировать (6–13% доверительные интервалы), как видно из табл. 2 (модель БЭТ “Э”). Вместе с тем новый метод продемонстрировал близкое варьирование данных и некоторые различия полученных с его помощью средних оценок S с эталонными (в основном в сторону занижения) оказываются статистически не значимыми. Интересно, что величины эффективной удельной поверхности, рассчитанные по модели БЭТ, для всех образцов и способов получения исходных данных в 1.4–1.7 раза меньше таковых для определения по моделям ленгмюровского типа. Следовательно, методика расчета в исследованиях дисперсности может вносить серьезные коррективы в получение результатов, и при их сравнении обязательно надо убедиться в однотипности используемых моделей определения емкости монослоя W_m .

В целом можно заключить, что новый физически обоснованный метод термogravitационной оценки ОГХ и удельной поверхности позволяет получать данные, вполне соответствующие значениям и варьированию исследуемых показателей для традиционных в почвоведении методик. При оценке S он, очевидно, будет более репрезентативным и точным по сравнению с общепринятыми методами по Кутилеку (одна точка на изотерме) или насыщения над солями (две точки в интервале БЭТ), а по сравнению с менее распространенными динамическими методами, требующими специального оборудования, не будет уступать им в точности.

В конце работы рассмотрим результаты определения водоудерживающей способности и дисперсности почвенных коллоидов с использованием предложенного подхода. Расчет величины термодинамического потенциала производился по данным о температуре сушки коллоидов, показателю $Q = 2255$ кДж/кг и для условно выбранных параметров внешнего резервуара $T_k = 20^\circ\text{C}$ (293 K) и $f = 0.5$ (50% относительная влажность воздуха), близких к использованным в [16]. Полученные значения Ψ в Дж/г (кДж/кг в СИ) приведены в табл. 1. Их абсолютные значения менялись от 145 до 3929 кДж/кг, то есть в диапазоне, верхняя граница которого на порядок превышает предельные возможности существующих в почвоведении методов определения ОГХ, в частности, равновесия над гигроскопичными солями хлористого лития и цинка с $p/p_0 = 0.1$ – 0.15 ($|\Psi| = 250$ – 300 кДж/кг).

Полученные ОГХ почвенных коллоидов (рис. 5, А) уже не соответствовали во всем интервале варьирования показателей Ψ и W экспоненциальной зависимости, как ранее для почв при сушке до 105°C (рис. 3). Можно связать это с формированием за пределами 70 – 100°C слоя особо прочно удерживаемой влаги (слоя Штерна), в котором исчезает феномен ионно-электростатического расклинивающего давления, смачивание и капиллярные явления второго рода. Подобная смена механизма водоудерживания отчетливо проявляется на рис. 5, А, где ОГХ по прошествии границы 480 – 500 кДж/кг (температура сушки в районе 70°C) становятся не прямолинейными (в полулогарифмическом масштабе), а выпуклыми кривыми. Это же видно и на рассчитанных по ОГХ изотермах сорбции паров воды, приведенных к комнатной температуре (рис. 5, Б, В). По аналогии с тонкодисперсными образцами почв (3, 4) при сушке до 105°C , здесь тоже визуально выделяется слой Штерна, в диапазоне крайне малых значений p/p_0 (менее 0.003 при температуре более 100°C), достигающий для исследуемых коллоидов весьма высоких величин влажности $W_0 = 10$ – 15% . Для визуальной детализации слой изображен в логарифмическом по оси абсцисс масштабе на вставке рис. 5, В.

Расчет величин эффективной удельной поверхности по БЭТ с использованием данных изотерм сорбции дал для коллоидов очень высокие величины S порядка 1000 м²/г (табл. 1). При этом линейность функции БЭТ (коэффициенты $R^2 = 0.99$ – 1), обеспечивающая необходимую оценку параметра влажности монослоя W_m , сохранялась лишь в пределах значений $0.03 \leq p/p_0 \leq 0.35$, соответствующих диапазону температур сушки от комнатной до 70°C . Это важно учитывать с методической точки зрения, поскольку дифференциальная сушка образцов, независимо от их дисперсности (от песков до коллоидов) при оценке удельной поверхности предложенным в работе способом, очевидно, должна производиться в данном температурном диапазоне (до 70°C).

Очевиден и еще один результат. Для почвенных коллоидов и тонкодисперсных образцов сушка при 105°C не обеспечивает удаления всей влаги, то есть сухого состояния. Важно ли это с точки зрения почвоведения? Для основных классов природных почв и грунтов по дисперсности (удельной поверхности), обычно не более 100 – 200 м²/г, остаточная влажность (слой Штерна W_0) не будет превышать 1% , что для большинства задач и расчетов гидрофизики, включая баланс и моделирование влаги не существенно. Мало того, повышая температуру сушки почвенных образцов, в погоне за точностью абсолютного нуля влажности, здесь можно достичь обратного результата, уменьшив массу самой твердой фазы,

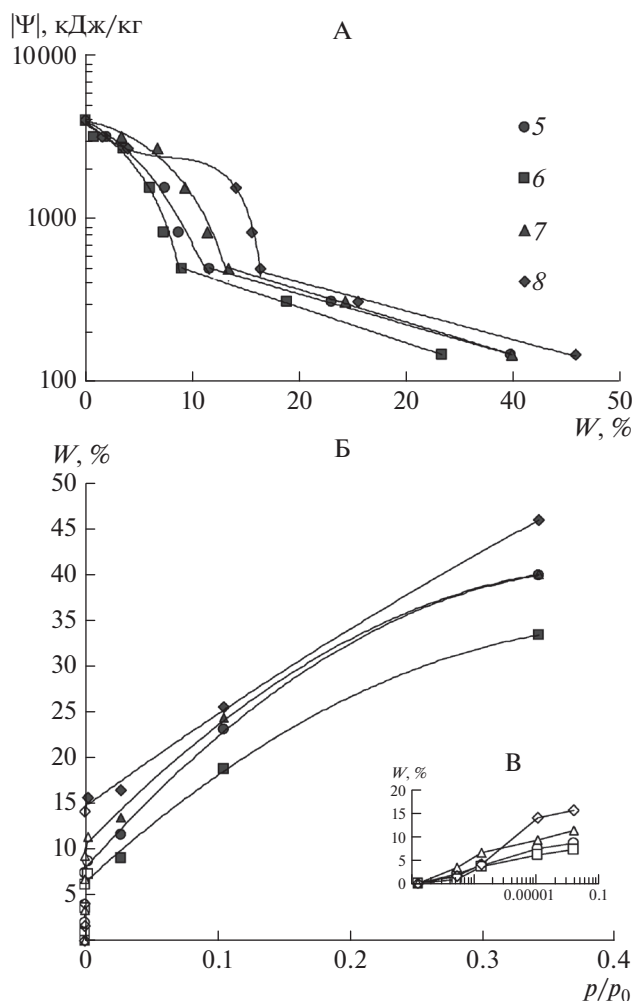


Рис. 5. ОГХ (А) и рассчитанные по ним изотермы сорбции паров воды почвенными коллоидами (Б, В), 5–8 – номера образцов, незакрашенные символы на изотермах – адсорбционный слой Штерна.

например, при разложении и улетучивании неустойчивых к температуре компонентов (органических веществ, карбонатов и др.).

Однако для почвенных коллоидов и подобных им материалов с дисперсностью порядка $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ситуация иная. Пересчитаем данные Хозе Мордека с сухим состоянием при 500°C на стандартный для почвоведения (грунтоведения) нуль при 100°C . С этой целью воспользуемся простой алгебраической формулой, следующей из определения влажности (уравнение (7)), как отношения разности масс влажного и сухого вещества к массе сухого:

$$W(T) = 100 \frac{W_0(T) + 100}{W_{100} + 100} - 100, \quad (13)$$

где $W(T)$ – искомая новая влажность с абсолютным нулем при 100°C , $W_0(T)$ – соответствующая

ей исходная влажность с абсолютным нулем при 500°C . При $W_0(T) = W_{100}$ формула, очевидно, даст нулевое значение $W(T)$.

Полученные по уравнению (13) новые значения влажности для образцов коллоидов 5, 6, 7, 8 помещены в правую часть табл. 1. По ним с помощью модели БЭТ были вновь оценены соответствующие значения эффективной удельной поверхности. При их сравнении с исходной оценкой (правая и левая части последней строки в табл. 1) выявляются весьма большие даже для коллоидов различия в $100\text{--}260 \text{ м}^2/\text{г}$ или $10\text{--}25\%$ от исходного значения, принимаемого нами за истинное. То есть сушка коллоидов, слой Штерна в которых достигает величин W_0 в $10\text{--}15\%$, при низкой для удаления такой влаги стандартной температуре порядка 100°C приводит к существенному завышению массы сухой почвы и, как следствие, искусственному занижению влажности, эффективной удельной поверхности и всех расчетных характеристик, связанных с нормировкой по массе твердой фазы. Среди реальных природных объектов подобная ситуация, по-видимому, может возникать в активных илах, удельная поверхность которых характеризуется значениями порядка $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. То же можно сказать и о многочисленных синтезируемых в настоящее время наноматериалах, свойства которых по удерживанию влаги, иных химических веществ и элементов, способности к обмену, в количественном выражении могут сильно искажаться, если масса твердой фазы определяется стандартным обезвоживанием при температуре кипения воды.

Полученные в работе экспериментальные оценки эффективной удельной поверхности (S) и влажности слоя Штерна (W_0) в почвенных коллоидах позволяют предположить следующий вариант его структурной организации. Поскольку эффективная (по воде) толщина слоя Штерна $h_0 = W_0/(Sp)$, при плотности воды $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$, S порядка $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ или $10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$ и W_0 порядка 10% (0.1 кг/кг) составит всего 0.1 нм , а диаметр молекулы воды 0.3 нм , очевидно, что молекулы воды здесь не смогут расположиться сплошным (сольватным) слоем, а будут образовывать некие группы (кластеры) вокруг адсорбционных центров поверхности. Через подобные мостики к ним, вероятно, будет присоединяться первый сплошной (сольватный) монослой, удаленный от поверхности на расстояние h_0 и имеющий поэтому меньшую энергию вододерживания (температуры дегидратации ниже 70°C). При температурах больше 300°C потенциал начинает по абсолютным значениям превышать удельную теплоту парообразования ($Q = 2255 \text{ кДж/кг}$) и соответствующее ей внутреннее молекулярное давление ($20\text{--}24 \text{ тыс. атм.}$), что означает разрушение водородных связей и возможной кластерной структу-

ры слоя W_0 . В результате в интервале 400–500°C полностью исчезает явление смачивания (теплота смачивания коллоидов стремится к нулю, согласно [8, 24]). При этих температурах коллоидные частички, скорее всего, приходят в полное соприкосновение друг с другом (процесс спекания), необратимо утрачивая рыхлое (дисперсное) состояние. Описанное выше гипотетическое строение слоя Штерна, очевидно, исключает возможность появления в этой области диффузных структур типа двойного электрического слоя, отсюда попытки [16] найти в данной области ионно-электростатический механизм водоудерживания с расклинивающим (по Дерягину) давлением и экспоненциальной зависимостью $\Psi(W)$ представляются с физической точки зрения не состоятельными.

Резюмируя работу, еще раз подчеркнем перспективность предложенного термогравиметрического анализа на базе физически обоснованных теоретических моделей (3), (4) в области наук, значительно более широкой, чем круг интересов почвоведения (грунтоведения), то есть для многочисленных естественнонаучных и технических дисциплин, занимающихся количественной оценкой физического состояния дисперсных систем и влаги в них.

ВЫВОДЫ

1. Обоснован новый термостатно-весовой метод количественной оценки водоудерживающей способности (ОГХ) и эффективной удельной поверхности в почвах и грунтах, базирующийся на фундаментальных зависимостях относительного давления (активности) влаги и термодинамического потенциала от температуры, а также на положениях потенциальной теории Поляни.

2. Экспериментальные результаты тестирования нового метода по определению ОГХ и S выявили их полное соответствие традиционным способам оценки этих показателей в пределах допустимого для данного вида анализов варьирования данных.

3. Эксперименты по оценки дисперсности по БЭТ должны ограничиваться дифференциальной сушкой образцов в интервале температур от комнатной до 70°C ($|\Psi| = 100\text{--}500$ кДж/кг), соответствующим области приложения теории БЭТ.

4. Стандартная сушка при 105°C (потенциал порядка 800 кДж/кг) не обеспечивает полного удаления влаги, особенно в тонкодисперсных (коллоидных) образцах, что может искусственно завышать массу безводной твердой фазы (сухой почвы) и приводить к ошибкам в оценках любых количественных показателей, нормированных массой твердой фазы, в частности величин W и S .

5. В интервале температур 70–500°C, соответствующих абсолютным значением термодинамиче-

ских потенциалов в 500–4000 кДж/кг, в исследованных дисперсных системах отчетливо выделяется адсорбционный слой Штерна с предположительно кластерной структурой, исключающей сплошное покрытие частиц молекулами воды и, следовательно, проявление в полной мере эффектов смачивания, капиллярности и расклинивающего давления.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РНФ и РФФИ, проект № 16-04-00284.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А.* Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
2. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. М.: Современная школа, 2005. 608 с.
3. *Воронин А.Д.* Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 204 с.
4. *Глобус А.М.* Почвенно-гидрофизическое обеспечение агроэкологических математических моделей. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 428 с.
5. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
6. *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1981. 400 с.
7. *Перельман В.И.* Краткий справочник химика. М.: ГНТИ ХЛ, 1954. 559 с.
8. *Роде А.А.* Почвенная влага. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 456 с.
9. *Смагин А.В.* Теория и методы оценки физического состояния почв // Почвоведение. 2003. № 3. С. 328–341.
10. *Смагин А.В.* Теория и практика конструирования почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2012. 544 с.
11. *Смагин А.В.* Физически обоснованные математические модели сорбции паров воды почвами // Почвоведение. 2011. № 6. С. 719–730.
12. *Смагин А.В.* Фундаментальная зависимость относительной влажности воздуха от температуры и возможности ее использования в термодинамике почвенной влаги // Экологический вестник Северного Кавказа. 2015. Т. 11. № 3. С. 4–17.
13. *Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Глаголев М.В., Кириченко А.В.* Новые инструментальные методы и портативные электронные средства контроля экологического состояния почв и сопредельных сред // Экологический вестник Северного Кавказа. 2006. Т. 2. № 1. С. 5–16.
14. *Смагин А.В., Смирнов Г.В.* Использование газохромографического метода для определения изотерм сорбции паров воды // Почвоведение. 1991. № 9. С. 155–158.
15. *Судницын И.И.* Движение почвенной влаги и водопотребление растений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 254 с.
16. *Судницын И.И.* Перспективы использования термического анализа для оценки величины полного по-

- тенциала почвенной влаги // Почвоведение. 2016. № 8.
17. Судницын И.И., Смагин А.В., Шваров А.П. Учение Максвелла—Больцмана—Гельмгольца—Гуи о двойном электрическом слое дисперсных систем и его использовании в почвоведении (к 100-летию публикации работы Гуи) // Почвоведение. 2012. № 4. С. 507—512.
18. Теории и методы физики почв. М.: Гриф и К., 2007. 616 с.
19. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989. 464с.
20. Харитонова Г.В., Витязев В.Г. Изотермы сорбции водяного пара почвами // Почвоведение. 2000. № 4. С. 446—453.
21. Харитонова Г.В., Манучаров А.С., Смагин А.В., Витязев В.Г., Дембовецкий А.В. Адсорбция паров воды почвами и почвенными агрегатами. Тула: Гриф и К., 2009. 100 с.
22. Шейн Е.В. Курс физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.
23. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. 352 с.
24. Mordecai H. Heat of wetting of some soil colloids at different moisture content // Soil Sci. 1937. V. 43. P. 257—276.
25. Šimůnek J., van Genuchten M.Th., Šejna M. The HYDRUS Software Package for Simulating Two- and Three-Dimensional Movement of Water. Heat. and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media. Technical Manual. V. 1.0. PC Progress. Prague. Czech Republic. 2006. 241 p.