

УДК 631.43

Л. К. ЗГАДЗАИ

ОСТРУКТУРИВАНИЕ ОБРАБОТАННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ ПОЧВ И ЕГО МЕХАНИЗМ

Исследовано оструктуривание среднеподзолистых почв поливиниловым спиртом, модифицированным замещенными метил- и оксиметилфосфоновыми кислотами. Рассмотрены свойства оструктурированных почв, особенности механизма взаимодействия в системе почва — полимер — модификатор.

Проблема создания агрономически ценной и прочной структуры почв при помощи структурообразующих веществ была признана одной из важнейших на X Международном конгрессе почвоведов [2]. Одним из эффективных структурообразователей почв является поливиниловый спирт (ПВС), активно взаимодействующий с коллоидно-дисперсной частью почв и уже при дозах 0,1—1% от веса сухой почвы значительно повышающий физические условия плодородия [4]. Основным недостатком образуемых им пленок является их растворимость в воде. Для придания водостойкости пленкам полимера и почвенным агрегатам в данной работе предложен метод модификации ПВС замещенными метил- и оксиметилфосфовыми кислотами (МФК и ОМФК) и изложены результаты изучения особенностей оструктуривания и механизма взаимодействия минеральной составляющей среднеподзолистых почв и глин с модифицированным полимером.

Обработке подвергали почвы: аллювиальную песчаную незасоленную некарбонатную из МАССР, среднеподзолистую лёссовую из окрестностей Казани ТАССР, среднеподзолистую карбонатную среднесуглинистую и тяжелосуглинистую из Куйбышевского района, среднеподзолистую ожелезненную глинистую из Алексеевского района республики, а также мономинеральные глины каолинитового и монтмориллонитового составов.

Исследования проводили на образцах, изготовленных методами пропитки и перемешивания. Водные растворы ПВС и модификаторов 0,3—2,5%-ной концентрации вносили в почву и глину совместно или последовательно с интервалом до 4 сут. Микроагрегатный и механический (с предварительным растиранием с пиррофосфорнокислым натрием) составы определяли по известной методике [3]; для проверки водопрочности и водоустойчивости агрегатов в обработанных почвах время предварительного замачивания было увеличено до 15 сут.

Обработка среднеподзолистых почв и глин способствовала уменьшению количества фракции <1 мк, увеличивая выход частиц 1—0,1 мм с 0—6,6 до 30,3—70,9% (табл. 1, 2). Например, у среднеподзолистой ожелезненной глинистой почвы после обработки 0,5% ПВС + 0,5% МФК выход тонкой песчаной и пылевой фракций уменьшился с 86,7 до 36,8%, исчезла практически фракция <1 мк, содержание частиц 1—0,1 мм составило 63,0%, из которых 36,7% приходилось на фракцию 1—0,25 мм. Эффект агрегации после обработки только модификаторами всегда выше у почв, в глинистой фракции которых преобладает каолинит, у монокатионных Н⁺-насыщенных форм по сравнению с Са²⁺-насы-

Таблица 1

Микроагрегатный состав исходных и обработанных поливиниловым спиртом почв и глин

Индекс почвы. Удельная поверх- ность, м ² /г	ПВС, %	Содержание фракции, %; размер агрегатов, мм				
		1-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,005-0,001	<0,001
I. 108,56			0,3	26,0	72,3	1,4
	0,25	5,3	13,0	43,0	37,6	0,9
	0,5	8,8	10,5	50,2	29,6	0,9
	1,0	15,5	19,1	45,7	18,7	1,0
	2,0	32,7	19,3	18,8	28,1	1,1
II. 147,97	2,0*	13,1	16,8	28,3	41,1	0,7
		2,0	2,7	36,1	55,7	3,5
III. 151,47	0,5	11,2	19,7	30,9	35,3	2,9
		3,0	3,6	39,1	50,2	4,1
IV. 193,79	0,5	8,0	17,5	51,6	20,4	2,5
	2,0	12,2	27,0	28,9	28,1	3,8
		3,5	3,0	45,2	41,5	6,8
V. 109,54	0,5	16,2	34,1	18,3	26,0	5,4
	2,0*	20,5	20,0	26,1	27,5	5,9
VI. 209,05	2,0	39,3	20,2	10,2	27,4	2,9
		0,2	0,2	0,9	20,2	78,7
	2,0	12,8	9,5	1,7	18,5	79,8
				46,3	20,4	11,0

Примечание. Здесь и далее: I — среднеподзолистая лесовая, II — среднеподзолистая карбо-
натная среднесуглинистая, III — среднеподзолистая тяжелосуглинистая, IV — среднеподзолистая оже-
лезиная глинистая, V — каолинистая глина, VI — монтмориллонитовая глина, VII — аллювиальная
песчаная.

* Концентрация раствора для пропитки.

Таблица 2

Микроагрегатный состав обработанных модифицированным поливиниловым спиртом почв и глин

Почва	Реагент	Количество реагента, %		Содержание фракций, %; размер агрегатов, мм				
		ПВС	моди- фика- тор	1-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,001	<0,001
I	ПВС-МФК	0,1	0,05	5,8	24,5	36,5	30,6	2,6
		0,25	0,12	9,7	24,6	40,6	24,1	1,0
		0,5	0,25	14,1	26,1	40,0	19,8	—
		2,0	1,0	64,0	15,0	7,6	13,4	—
		2,0*	2,0*	18,8	17,2	38,7	23,9	1,4
		0,5	0,25	12,2	16,3	41,9	29,6	—
			1,0		7,1	24,2	64,2	4,5
II	ПВС-ОМФК	0,5	0,25	25,8	31,4	11,2	29,2	2,4
	МФК	0,5	0,25	24,3	30,2	13,0	30,5	2,0
III	ПВС-МФК	0,5	0,25	8,0	17,5	51,6	20,4	2,5
IV	»	0,5	0,25	21,5	29,2	27,0	20,5	1,8
		0,5	0,5	36,7	26,3	17,9	18,9	0,2
IV**	МФК		1,0	8,0	20,6	28,7	40,5	2,2
V	ПВС-МФК	2,0	1,0	52,3	15,6	12,0	19,1	1,0
	МФК				6,3	16,7	16,9	60,1
VI	ПВС-МФК	2,0	1,0	39,4	7,4	18,7	22,0	12,5
VI**	ПВС-МФК	2,0	1,0	56,2	14,7	10,6	11,5	7,0
	МФК				3,2	12,8	18,2	65,8

* Концентрация раствора для пропитки.

** Н-насыщенная форма почв и глин.

щенными, у почв со слабокислой реакцией среды, обогащенных полуторными окислами железа и алюминия.

Процесс структурообразования протекает не только на воздухе, но и в более замедленном темпе во влажных условиях, причем агрегирующая способность модифицированного ПВС не определяется режимом твердения. Так, например, выход фракции 1—0,25 мм у обработанной 2% ПВС+1,0% МФК среднеподзолистой лёссовой почвы составлял на четвертые сутки воздушного хранения 55,1, влажного—48,1, через 14 суток—64,2 и 64,0% соответственно. Количество образующихся почвенных агрегатов и их устойчивость в воде определяются дозой реагентов, возрастающей с увеличением дисперсности и удельной поверхности при переходе от песчаных почв к глинистым и мономинеральным глинам (табл. 2), и способом их внесения в почву; наибольший эффект был получен при последовательном внесении ПВС и модификаторов.

Образовавшиеся в почвах и глинах после обработки модифицированным ПВС агрегаты сохраняются при длительном пребывании в воде, устойчивы к кипячению, попеременному увлажнению и высушиванию, механическому растиранию в присутствии сильных диспергаторов.

Оструктуренные почвы остаются гидрофильными, сохраняют способность к набуханию и водопоглощению (табл. 3). Исследования кинетики набухания и водопоглощения оструктуренных почв показали, что эти характеристики быстро нарастают в течение первых суток, а в дальнейшем практически не зависят от времени пребывания агрегатов в воде и зависят от минералогического состава и дисперсности почв, увеличиваясь с увеличением содержания глинистой фракции. Так, у обработанных смесью 0,5% ПВС+0,25% МФК среднеподзолистых почв, в которых выход фракции <1 мк изменяется от 0 до 1,8%, полная влагоемкость и набухание возрастают соответственно от 18,9 до 24,6% и от 2,4 до 5,4%. У оструктуренных модифицированным поливиниловым спиртом почв и глин понижается объемный вес, повышается пористость, что связано с образованием в почве крупных агрегатов.

Лабораторные опыты показали, что модифицированный ПВС не оказывает отрицательного влияния на биологический режим почвы, в частности на активность грибов. Полимер в данном случае служит источ-

Таблица 3

Полная влагоемкость и набухание обработанных модифицированным поливиниловым спиртом почв и глин

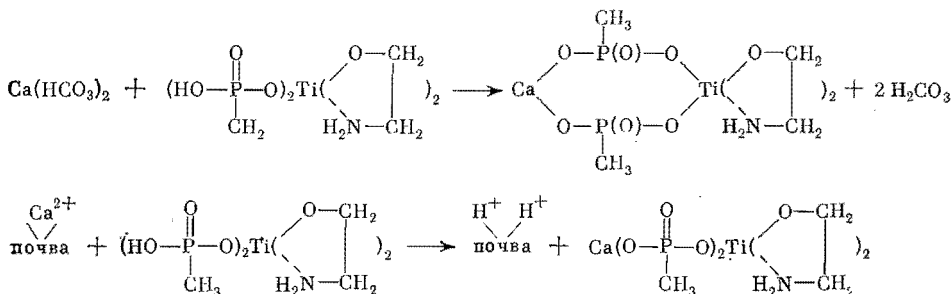
Почва	Реагент	Количество реагента		Полная влагоемкость, %	Набухание, %
		ПВС	модификатор		
I	ПВС	0,25		18,9	1,4
		1,0		18,5	1,7
	ПВС-МФК	0,25	0,12	19,4	2,5
		0,5	0,25	18,9	2,4
II	ПВС-ОМФК	1,0	0,5	17,8	1,9
		0,25	0,12	19,4	2,4
	ПВС	1,0	0,5	17,9	1,9
		0,5		18,5	3,4
III	ПВС-МФК	0,5	0,25	17,2	3,2
		0,5		21,7	3,8
IV	ПВС-МФК	0,5	0,25	20,8	3,6
		0,5		25,5	5,5
V	ПВС-МФК	0,5	0,25	24,6	5,4
		2,0		29,1	3,6
VI	ПВС-МФК	2,0	1,0	28,5	3,4
		2,0		34,5	8,5
VII	ПВС-МФК	2,0	1,0	33,4	8,2
		0,5		22,2	
	ПВС-МФК	0,25	0,12	21,2	
		0,5	0,25	21,3	

ником углерода для грибов в почвах, в которых содержание минеральных солей, согласно результатам водных вытяжек, невелико и составляет 0,021—0,056%.

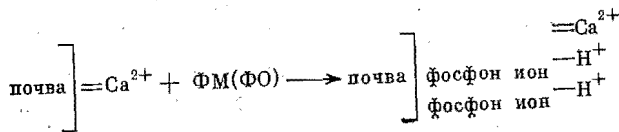
Остановимся подробнее на особенностях взаимодействий, происходящих в системе почва — полимер — модификатор. С увеличением содержания глинистой фракции и удельной поверхности минеральных частиц от среднеподзолистых почв к глинам даже при увеличении содержания ПВС растет с 0,9 до 11,0% количество частиц <1 мк, неподвергшихся влиянию полимера (табл. 1). В то же время выход фракции 1—0,1 мм выше из образцов с более значительным содержанием природных агрегатов. Взаимодействие ПВС с минеральной составляющей происходит на поверхности частиц сразу же после внесения его в почву, а стабилизирующее действие полимера при пропитке почв нарушенного сложения обусловлено заполнением крупных межагрегатных пор поливиниловым спиртом подобно тому, как это имеет место при стабилизации природных агрегатов почвы полисахаридной составляющей почвенной органической материи [4, 5].

Результаты рентгеновского анализа и изучение емкости обмена почв и глин показали, что полимер не проникает в межплоскостное пространство структуры монтмориллонита, а адсорбционные процессы носят характер «покрытия краской» [5]. Полимерные цепи в почве ориентируются так, что большинство их гидроксильных групп направлено к поверхности минеральных частиц, с которыми они вступают в водородные связи, обнаруживаемые методом ИК-спектроскопии в обработанных почвах и глинах [1]. Структурообразующая роль ПВС при обработке песчаных почв зависит от характера и минералогического состава поверхностных пленок на зернах песка. Удаление поверхностных пленок снижает взаимодействие ПВС с минеральной составляющей, приводя к ухудшению водопроцентных характеристик. Наоборот, обработка зерен соляной кислотой или нанесение железистой пленки, активно взаимодействующей с ПВС, повышают водопроцентность, влагоемкость, снижают водопроницаемость и размываемость песчаных почв.

При наиболее эффективном способе внесения реагентов — последовательном — приходится учитывать, что модификаторы не только легко вступают в реакцию сложной этерификации с ОН-группами ПВС, но и активно поглощаются минеральной составляющей, причем процесс поглощения носит химический и физико-химический характер и зависит от реакции почвенной среды. В почвах с щелочной или близкой к нейтральной реакцией среды, карбонатных или содержащих в обменном комплексе кальций и магний МФК и ОМФК осаждаются с образованием кальциевых и магниевых солей фосфоновых кислот в результате реакции

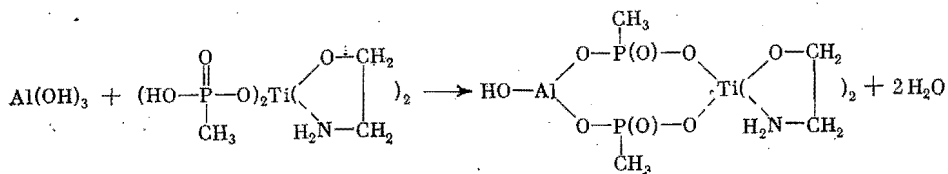


Молекулы модификаторов могут адсорбироваться также в потенциально определяющем слое отрицательных коллоидов, притягиваясь к алюминию кристаллической решетки.

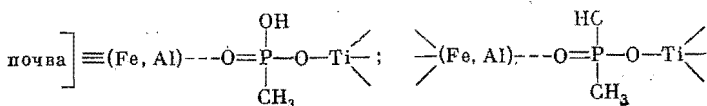


Следствиями таких взаимодействий является разложение карбонатов, количество которых в обработанных ПВС-МФК, ПВС-ОМФК, МФК и ОМФК почвах сокращается в 1,5—3,6 раза; появление в водных вытяжках из обработанных почв повышенного количества бикарбонатов кальция и магния; увеличение в обменном комплексе карбонатных почв иона кальция и уменьшение магния; присутствие кальцита в шлифах в измененной форме; пониженная стойкость микроагрегатов системы среднеподзолистая карбонатная среднесуглинистая почва — ПВС-МФК к механическому растиранию.

В почвах со слабокислой и кислой реакцией среды замещенные фосфоновые кислоты осаждаются за счет реакции с ионами железа и алюминия, активными в этих средах. Упрощенная схема реакции имеет вид:



Не исключена возможность взаимодействия атомов металлов и фосфорильной группы с образованием координационных связей типа



В самом деле, обработка глинистых почв и глин модификаторами сопровождается интенсивной микроагрегацией. Повышение активности полуторных окислов при замене в поглощающем комплексе среднеподзолистой ожелезненной глинистой почвы катионов Ca^{2+} на H^+ увеличивает поглощение замещенных фосфоновых кислот и приводит к высокой микроагрегации обработанной 1%-ным раствором МФК H^+ -насыщенной формы этой глины за счет участия в образовании связей труднорастворимых фосфоновых солей железа и алюминия. У песчаных почв с кислой реакцией среды и железистыми пленками на зернах после обработки ПВС-МФК (ОМФК) водопропрочностные характеристики выше, а водопоглощение ниже, чем у остальных. Снижение поглощения замещенных фосфоновых кислот, которое достигалось у монтмориллонитовой глины заменой катиона Ca^{2+} на H^+ , повышает водопропрочность этой системы и увеличивает количество агрегатов 1—0,1 мм с 46,8 до 71,0%.

Приведенные данные об особенностях механизма взаимодействия ПВС и модификаторов с почвами достаточно убедительно свидетельствуют о сложности протекающих процессов, хотя молекулы ПВС, МФК и ОМФК относительно просты. Последнее обстоятельство позволяет рассматривать эти молекулы как модельные, в связи с чем проведенное изучение механизма взаимодействий в системе почва — полимер — модификатор может иметь определенное теоретическое значение для раскрытия природы структурообразования в целом и поиска новых искусственных структур.

Следует отметить, что поскольку ПВС уже применяется в качестве структурообразователя для улучшения почв [6], использование для этой цели модифицированного полимера представляется экономически и

практически обоснованным, ибо МФК и ОМФК почти втрое дешевле ПВС, а их использование позволяет улучшить некоторые характеристики почвы и стабилизировать ее агрономически ценную структуру.

Выводы

1. Установлена возможность применения для оструктурирования аллювиальных, песчаных, среднеподзолистой лёссовой, среднесуглинистой, тяжелосуглинистой и глинистой почв модифицированного замещенными фосфоновыми кислотами поливинилового спирта.

2. Склеивание частиц на контактах без сплошного заполнения пор в обработанных модифицированным поливиниловым спиртом почвах обеспечивает создание агрономической структуры, состоящей из агрегатов 1—0,1 мм, улучшает за счет увеличения пористости водный режим и физическое состояние почвы.

3. Полученные структуры устойчивы к длительному замачиванию, механическому растиранию и даже кипячению в воде, попеременному увлажнению и высушиванию. Сохранение этих структур в течение нескольких лет свидетельствует об устойчивости к водной и ветровой эрозии почв, обработанных модифицированным поливиниловым спиртом.

4. Разработаны основные закономерности проникновения реагентов в почву и характер образующихся связей.

Литература

1. Варфоломеева Е. К., Згадзай Л. К. Изучение особенностей взаимодействия монтмориллонита с поливиниловым спиртом методом ИК-спектроскопии. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 6.
2. Герасимов И. П. Рождение почвоведения как самостоятельной естественной науки и роль Международного общества почвоведов в ее дальнейшем развитии. Почвоведение, 1974, № 7.
3. Качинский Н. А. Механический и микроагрегатный состав почвы и методы его изучения. Изд-во АН СССР, 1958.
4. Рогини О. Т., Секуи П. Прогресс в области повышения плодородия почвы и питания растений. Почвоведение, 1974, № 8.
5. Greenland D. J. Adsorption polyvinyl alcohols on montmorillonite. J. Colloid Sci., v. 18, № 1, 1963.
6. Polyvinyl alcohols-properties and applications. Ed. Finch C. A. London, Wiley-Interscience, 1973, s. 331.

Казанский инженерно-
строительный институт

Дата поступления
22.I.1975 г.

L. K. ZGADZAI

STRUCTURE FORMATION IN SOILS USING POLIVINYL ALCOHOL

Polyvinyl alcohol modified with substituted phosphonic acids has been used for structure formation in alluvial sandy and medium podzolic loamy, clayey and loessial soils. It has been shown that the cementation of particles at the contacts without an entire filling of pores in soils treated with modified polymer provides the formation of agronomically valuable structure composed of 1—0,1 mm aggregates, improves water regime, physical state of the soil, decreases water and wind erosions of soils and does not affect negatively the biological soil regime. The obtained structures are resistant to long-term moistening, alternative moistening and drying and, even, to boiling in water. The interactions of components in the system soil — polyvinyl alcohol — modifier have been studied. The character of penetration of the above reagents into soils and of the forming bonds is discussed.