

УДК 631.413:631.445.53:631.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА СОЛОНЦОВЫХ ПОЧВ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. И. КУРБАТОВ, Е. И. ШЕСТАКОВ, З. Р. ТОКОВ, О. Г. УСЬЯРОВ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Показана возможность электрофоретического определения электрокинетического потенциала солонцовых почв при использовании аппарата с ротационной измерительной камерой. Результаты, полученные этим методом и методом потенциала протекания, хорошо сопоставимы. Установлены оптимальные параметры измерения. Вследствие непродолжительного времени определения ξ -потенциала (— 15 мин) метод рассматривается как экспрессный и рекомендуется для широкого использования в почвенно-мелиоративных исследованиях. Химические мелиоранты позволяют уменьшить значение ξ -потенциала ниже критического уровня, причем дозы мелиорантов, рассчитанные по порогу коагуляции, эффективнее доз, рассчитанных по содержанию поглощенного натрия.

При решении многих практических и теоретических задач, связанных с интенсивным использованием удобрений и ядохимикатов, оро-

шением и химической мелиорацией солонцовых почв, необходимо располагать данными о закономерностях изменений ξ -потенциала в почвах. Не случайно в последние годы в ряде работ отечественных [3—6, 9, 11] и зарубежных авторов [14, 15] большое внимание уделяется электрокинетическим свойствам почв и в первую очередь ξ -потенциалу. Как показали наши исследования [3, 8, 9, 12], наиболее информативным параметром является электрокинетический потенциал. Он с достаточной надежностью позволяет диагностировать признаки солонцеватости и определять мелиоративное состояние почв.

Совокупность отрицательных водно-физических свойств солонцов является следствием их дисперсного состояния, обобщенным показателем которого служит электрокинетический потенциал, связанный обратно пропорциональной зависимостью с дисперсностью почв:

$$\xi = \frac{Q}{DR}, \quad (1)$$

где Q — заряд частицы; R — радиус частицы; D — диэлектрическая постоянная дисперсной среды.

В некоторых работах [4, 9, 11] рассматривается возможность использования электрокинетического потенциала в качестве критерия, необходимого для количественной оценки (в первом приближении) мелиоративного состояния почв. Однако отсутствие точной и хорошо разработанной методики определения ξ -потенциала не позволяет широко использовать этот показатель в почвенных исследованиях.

Значения ξ -потенциала почв и многих других дисперсных систем обычно определяют электроосмотическим методом [1, 2, 8, 15]. В этом случае учитываются величины, характеризующие перемещение дисперсионной среды под воздействием внешней ЭДС. В последнее время большое распространение получил метод потенциала протекания с учетом поверхностной проводимости [4, 11, 12]. Здесь разность потенциала возникает за счет выноса противоионов из диффузного слоя при механическом продавливании жидкости через диафрагму. Метод электрофореза, при котором регистрируются параметры, характеризующие перемещение дисперсной фазы под влиянием электрического тока, нашел широкое применение при определении ξ -потенциала в случае использования суспензии гуминовых кислот, а также коллоидных фракций почв [2, 5, 15].

Перечисленные методы определения ξ -потенциала довольно трудоемкие, требуют сложного оборудования и больших затрат времени (электроосмос, метод потенциала протекания), а электрофорез малоприемлем для измерения электрокинетического потенциала почв, которым свойственна полидисперсность. В связи с указанным возникла необходимость в разработке методики, сочетающей в себе экспрессность электрофоретического метода и универсальность и точность электроосмоса и метода потенциала протекания. Примером такой методики может служить электрофоретический метод измерения электрокинетического потенциала с использованием ротационной измерительной камеры [14], в которой происходит перемешивание почвенных частиц. При этом значительная часть почвенного материала находится во взвешенном состоянии, что позволяет до некоторой степени сохранять кинетическую устойчивость суспензии.

Данный метод был применен для измерения ξ -потенциала подзолистых почв [14].

Основной целью нашей работы была отработка методики определения электрокинетического потенциала солонцов электрофоретическим методом и установление оптимальных параметров измерения ξ -потенциала. Поэтому во внимание прежде всего принимались концентрация дисперсионной среды и дисперсной фазы, а также время, в течение которого пропускали электрический ток. Кроме того, перед нами стояла задача проследить изменение электрокинетического потенциала в процессе мелиорации солонцов.

В качестве объектов исследования были выбраны две почвы (табл. 1): черноземно-солончевато-слитая почва Ставропольского края (разрез 5) и корковый лугово-степной многонариевый солонец Омской области (разрез 33). Первая характеризуется слабощелочной реакцией среды, незначительным содержанием гумуса, невысокой степенью минерализации водной вытяжки; в составе обменных катионов натрий занимает меньше 30 %. У второй — сильнощелочная реакция среды, повышенное содержание гумуса, высокая степень минерализации водной вытяжки, в составе которой из анионов преобладают сульфат-ионы и ионы HCO_3^- , из катионов — натрий; в составе обменных катионов также преобладают ионы натрия. По механическому составу исследуемые почвы относятся к тяжелоглинистым.

Мелиорацию почв проводили фосфогипсом и полупродуктами минеральных удобрений — азотной и серной кислотами. Дозы мелиорантов рассчитывали по поглощенному натрию и порогу коагуляции.

В качестве дисперсионной среды использовали растворы КС1 0,001; 0,01 и 0,1 н. концентрации. Концентрация дисперсной фазы — 5 и 10 г, соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды — соответственно 1:20 и 1:10.

Электрокинетический потенциал определяли на приборе ПАН-1 (Польша), основным рабочим органом которого является ротационная камера, где происходят перемешивание почвенной суспензии и ее электрофорез.

Электрофоретическую подвижность V_E почвенных частиц суспензии рассчитывали по формуле, приведенной в [14],

$$V_E = \frac{\Delta W}{t} \cdot \frac{1}{E \cdot A \cdot M} \times \frac{P_S}{P_S - P_W} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{M}{P_S}\right)}, \quad (2)$$

где ΔW — увеличение массы измерительной кюветки, г; t — время; A — внутрен-

нее сечение отверстия измерительной кюветки, см^2 ; M — масса твердого тела в 1 см^3 суспензии, г/см^3 ; P_S — удельная масса твердой фазы исследуемой суспензии, г/см^3 ; P_W — удельная масса раствора, г/см^3 ; E — электроудвижающая сила, В:

$$E = \frac{Jx}{A}, \quad (3)$$

где J — сила тока, А; x — удельная электропроводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В ходе расчетов мы сочли возможным множитель $1 - \left(\frac{M}{P_S}\right)$ сократить, поскольку

при значениях M , полученных экспериментально (табл. 2), он незначительно отличается от единицы и разница между значениями ξ -потенциала, рассчитанного с учетом и без учета этого множителя, меньше ошибки его определения данным методом.

Учитывая высокую полидисперсность солонцов, а также то, что минеральная часть их состоит в основном из глинистых минералов гидрослюдистой группы, имеющих пластинчатую форму (по данным электронно-микроскопических исследований), мы использовали коэффициент 4л, как это рекомендуется при определении ξ -потенциала методом электрофореза [7], а не 6л, который используется для расчета электрокинетического потенциала гуминовых кислот и коллоидных частичек, имеющих в основном сферическую форму.

Таким образом, зная электрофоретическую подвижность V_E , ξ -потенциал рассчитывали по формуле

$$\xi = \frac{4\pi\eta}{\epsilon} \cdot V_E, \quad (4)$$

где η — вязкость раствора; ϵ — диэлектрическая постоянная среды.

Все определения проводили при постоянной температуре (20°), электроды платиновые. Результаты сравнивали с данными, полученными методом потенциала протекания, модифицированным на кафедре физической и коллоидной химии Тимирязевской академии [12].

Результаты

Как видно на рис. 1, продолжительность электрофореза всего 5—10 мин (на этом отрезке кривой происходит пропорциональное увеличение массы измерительной кюветки). При дальнейшем пропускании электрического тока не наблюдалось увеличения массы измерительной кюветки, соответственно не изменялся и ξ -потенциал. Подобные результаты были получены исследователями при определении электрокинетического потенциала подзолистых почв [14].

Хотя с увеличением концентрации КС1 от миллимолярной до децимолярной масса измерительной кюветки возрастала в 1,5—2,5 раза (табл. 2), электрокинетический потенциал закономерно уменьшался (рис. 2), что связано с резким повышением удельной электропроводности суспензии (в 18—35 раз). Наблюдаемая закономерность согласуется с известным фактором, что при разбавлении всякой коллоидной системы ξ -потенциал возрастает, так как происходит увеличение толщины двойного электрического слоя в результате уменьшения концентрации противоионов в растворе [10]. Известно, что солонцы, являясь

высокодисперсной системой, при достижении критических значений ξ -потенциала способны к коагуляции при введении ионов коагуляторов. В нашем случае значения ξ -потенциала при концентрациях КС1 0,01 и 0,1 н. ниже критического произошла коагуляция, о чем свидетельствуют близкие значения электрокинетического потенциала, определенного при этих концентрациях (табл. 2).

В процессе исследования закономерностей изменения электрокинетического потенциала и концентрации дисперсной фазы было установ-

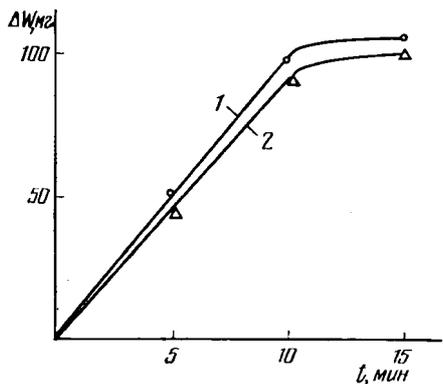


Рис. 1. Зависимость между временем электрофореза и массой измерительной кюветки.

1 — разрез 33; 2 — разрез 5.

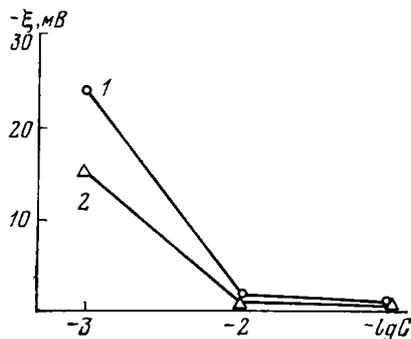


Рис. 2. Изменение ξ -потенциала в зависимости от концентрации дисперсионной среды (г*эвв/л).

Обозначения те же, что на рис. 1.

лено (рис. 3), что при навеске 5 г значения ξ -потенциала, полученные электрофоретическим методом, выше, чем в случае использования метода потенциала протекания. Так как последний является классическим методом и широко применяется для определения ξ -потенциала

солонцов и солонцовых почв различных регионов, мы считаем, что для получения более сопоставимых результатов при определении электрокинетического потенциала данных почв электрофоретическим методом следует брать навеску 10 г. В нашем эксперименте сопоставимые значения ξ -потенциалов были получены при использовании в качестве дисперсионной среды 0,001 н. раствора К.С1, при концентрации дисперсной фазы 10 г и времени электрофореза 10 мин (табл. 2).

С целью детальной проверки сопоставимости значений ξ -потенциалов, полученных двумя методами, и определения возможного отклонения этих значений при мелиорации солонцовых почв мы провели лабораторный опыт, в котором в качестве мелиорантов наряду с традиционным фосфогипсом использовали HNO_3 и H_2SO_4 . Для опыта был взят солонцевато-солончаковатый слитой чернозем Ставропольского края. Из табл. 3 видно, что оба метода определения ξ -потенциала дали близкие результаты.

Иллювиальный горизонт слитого солонцевато-солончаковатого чернозема имеет высокий электрокинетический потенциал (34,2 мВ) и очень низкую фильтрационную способность.

При гипсовании фосфогипсом и кисловании дозами, рассчитанными по поглощенному натрию, значения рН почвенных вытяжек снижа-

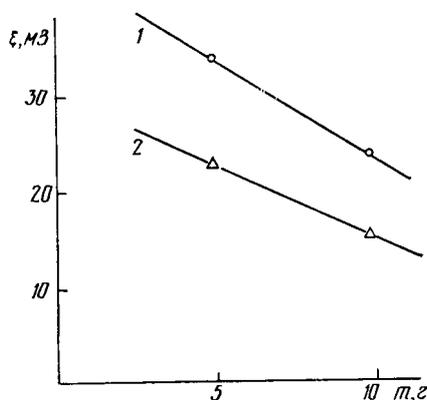


Рис. 3. Изменение ξ -потенциала в зависимости от содержания дисперсной фазы.

Обозначения те же, что на рис. 1.

лись незначительно, а значение ξ -потенциала с 32,3 мВ в контроле уменьшилось до 22,3 и 18,2—19,6 мВ. При расчете доз мелиорантов по порогу коагуляции было обеспечено более сильное снижение щелочности и уменьшение электрокинетического потенциала до 17,1 и 14,3—15,7 мВ соответственно.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические свойства и водная вытяжка горизонта A_{II}^* исследуемых почв

Показатель	Разрез 5	Разрез 33	Показатель	Разрез 5	Разрез 33
Емкость поглощения, мг·экв/100 г	28,4	35,0	Плотный остаток, %	0,100	0,586
Обменный Na:			Содержание ионов в почвенном растворе мг·экв/100 г:		
мг·экв/100 г	8,2	22,3	HCO_3^-	0,24	4,40
% от емкости	28,8	63,7	Cl^-	0,67	0,15
pHвод	8,12	9,20	SO_4^{2-}	1,54	3,05
Гумус, %	2,3	4,2	Ca^{2+}	0,24	0,79
Содержание фракций:			Mg^{2+}	0,18	0,02
<0,01	71,36	65,12	Na^+	1,36	6,70
<0,001	45,47	37,90			

* A_{II} 0—20 в разрезе 5 и 0—18 в разрезе 33.

Т а б л и ц а 2

Изменения электрокинетических параметров солонцов в разрезах 33 (в числителе) и 5 (в знаменателе) в зависимости от концентрации дисперсной фазы и дисперсионной среды

Концентрация КСl, н.	$1 \cdot 10^4, \text{A}$	$\kappa \cdot 10^4, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\bar{M} \cdot 10^2, \text{г/см}^3$	$\Delta \bar{W} \cdot 10^2, \text{г}$	ξ -потенциал, мВ		Средний радиус пор $\text{г} \cdot 10^3, \text{см}$	$K_{\Phi}, \text{г} \cdot 10^{10}, \text{см}^2 \cdot \text{с/г}$
					метод протекания	электрофорез		
Навеска 5 г								
0,001	0,5	0,40	2,64	2,37	31,7	33,4	0,65	0,40
	1,0	0,70	2,66	5,84	20,1	22,8	0,36	0,08
0,01	4,0	2,40	2,62	5,72	—	1,69	—	—
	6,0	2,80	2,63	6,93	—	1,13	—	—
0,1	30,0	22,00	2,56	9,12	—	0,040	—	—
	35,0	22,00	2,64	9,33	—	0,033	—	—
Навеска 10 г								
0,001	1,0	0,60	4,93	9,55	23,6	24,1	1,08	0,92
	0,8	1,10	4,86	8,90	16,4	15,0	0,62	0,18
0,01	6,0	2,50	5,09	14,87	—	1,44	—	—
	6,0	3,20	5,19	13,17	—	0,95	—	—
0,1	30,0	22,00	4,97	17,85	—	0,040	—	—
	35,0	22,00	5,26	17,22	—	0,031	—	—

П р и м е ч а н и е. K_{Φ} — коэффициент фильтрации здесь и в табл. 3.

Как и следовало ожидать, снижение ξ -потенциала до значения ниже критического (18—20 мВ) в этих вариантах привело к резкому возрастанию фильтрационных свойств. Так, в вариантах с дозой фосгофипса, рассчитанной по порогу коагуляции, средний радиус пор поч-

вы увеличился в 2,8 раза, в вариантах с соответствующими дозами HNO_3 и H_2SO_4 — в 3—3,5 раза, а фильтрация — в 19 и 34—36 раз по сравнению с контролем. При дозах мелиорантов, рассчитанных по обменному натрию, средний радиус в вариантах с кислотами увеличился в 3 раза, а с фосфогипсом — только в 2 раза, соответственно низкой оказалась и фильтрация (табл. 3).

Анализ полученных данных показывает, что дозы мелиорантов (фосфогипса, HNO_3 , H_2SO_4), рассчитанные по порогу коагуляции, спо-

Т а б л и ц а 3

Изменение электрокинетических и фильтрационных свойств горизонта В слитого солонцевато-солончакового чернозема в условиях модельного эксперимента с применением химических мелиорантов в дозах, рассчитанных по содержанию обменного натрия (в числителе) и по порогу коагуляции (в знаменателе)

Вариант	Доза, т/га	рН	Удельная электропроводность $\kappa \cdot 10^2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$			ξ -потенциал, мВ		K_{ϕ} т. 10^{11} , $\text{см}^2 \cdot \text{с/г}$	Средний радиус пор $r_{\text{ср}} \cdot 10^6$, см
			κ_V	κ_S	κ_{V+S}	метод протекания	экспрессный метод		
Контроль	—	8,48	3,48	10,40	13,88	32,3	31,0	1,2	4,3
	6,5	8,03	4,22	4,04	8,26	22,3	20,9	19,3	9,6
Фосфогипс	9,0	7,73	2,88	3,18	6,06	17,1	16,0	23,5	11,9
	5,0	7,83	4,47	2,06	6,53	19,6	18,5	26,7	14,2
H_2SO_4	6,9	7,21	2,92	0,64	3,56	15,7	15,0	43,6	21,4
	6,5	7,78	4,51	2,31	6,82	18,2	17,5	25,2	14,7
HNO_3	8,9	7,15	2,70	0,59	3,29	14,3	13,9	41,8	20,3

способствуют снижению электрокинетического потенциала до значений ниже критических (18—20 мВ), а их дозы, рассчитанные по поглощенному натрию, снижают значения ξ -потенциала только до критического уровня, т. е. до 18—20 мВ. Именно сильным снижением значений электрокинетического потенциала определяется высокая эффективность доз мелиорантов, рассчитанных по порогу коагуляции. Необходимо отметить важную особенность изучаемых слитых солонцевато-солончаковых черноземов: их высокую дисперсность, которая и обуславливает, по всей видимости, низкую фильтрационную способность как до мелиорации, так и после ее проведения.

Выводы

1. Электрофоретическим методом с помощью прибора, основным рабочим органом которого является ротационная измерительная камера, определен электрокинетический потенциал солонцов. Получена хорошая сходимости результатов при использовании данного метода и метода потенциала протекания.

2. При определении ξ -потенциала электрофоретическим методом рекомендуется использовать в качестве дисперсионной среды 0,001 н. раствор KCl при соотношении дисперсной фазы и дисперсионной среды 1 : 10 и времени электрофореза 10 мин.

3. Непродолжительное время определения ξ -потенциала позволяет рассматривать предлагаемую методику как экспрессную и рекомендовать ее для широкого использования в почвенно-мелиоративных исследованиях.

4. Простота работы на приборе и сокращенная формула расчета ξ -потенциала дают возможность даже неквалифицированному специалисту определять электрокинетический потенциал в 20—25 образцах за смену.

5. При химической мелиорации фосфогипсом и кислотами значение ξ -потенциала падает ниже критического уровня (18—22 мВ).

6. Дозы мелиорантов, рассчитанные по порогу коагуляции, эффективнее доз, рассчитанных по поглощенному натрию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алешин С. Н. К методике определения знака заряда и величины дзета-потенциала электроосмотическим методом. — Коллоидный журн., 1940, т. 6, вып. 8, с. 701—704. — 2. Гамаюнов Н. И., Масленников Б. И., Шульман Ю. А. Методика определения ξ -потенциала водных суспензий гуминовых кислот. — Науч. докл. высш. шк. Биолог. науки, 1976, № 10, с. 131—135. — 3. Гурьева Н. А., Курбатов А. И. Электрокинетические свойства солонцов и солонцеватых почв Северного Казахстана. — Изв. ТСХА, 1971, вып. 6, с. 119—122. — 4. Кипнис В. М., Максютя В. Н., Азовцева Т. В. Электрокинетический потенциал некоторых почв Нижнего Поволжья. — Почвоведение, 1977, № 11, с. 62—71. — 5. Кипнис В. М. Изучение коллоидной фракции солонцовых почв методами электрофореза. — В сб.: Новые методы исследования почв солонцовых комплексов. М.: Наука, 1982, с. 13—17. — 6. Коржуева Е. А. Электрокинетические свойства солонцовых почв Волгоградской сельскохозяйственной опытной станции. — В сб.: Солонцы и их с.-х. использование. М.: Наука, 1975, с. 55—60. — 7. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. — М.: Наука, 1955, с. 538. — 8. Курбатов А. И. Определение электрокинетического потенциала почв. — Изв. ТСХА, 1975, вып. 5, с. 104—108. — 9. Маттсон С. Почвенные коллоиды. — М.: Сельхозгиз, 1938, с. 432. — 10. Минкин М. Б. Электрокинетические свойства почв каштаново-солонцовых комплексов востока Ростовской области. — Науч. тр. Донского с.-х. ин-та, 1973, вып. 8, № 3, с. 200—202. — 11. Окопков В. В., Курбатов А. И. Определение электрокинетического потенциала почв методом потенциала протекания. — Изв. ТСХА, 1975, вып. 3, с. 121—127. — 12. Трубецкой О. А. Электрокинетические свойства лугово-черноземного солонца-солончака и краснозема. — Вестн. МГУ, сер. Почвоведение, 1979, № 1, с. 31—35. — 13. Qlinski I., Hajnos M., Stawinski I. — Polish J. Soil. Sci., 1977, vol. 10, N 2, p. 91—96. — 14. Sennet P., Oliver I. P. — Industrial a. Engineering Chemistry, 1965, vol. 57, N 8, p. 32—50.

Статья поступила 15 ноября 1986 г

SUMMARY

The possibility to determine electrokinetic potential of solonetz soils by means of electrophoresis by using the apparatus with rotating measuring chamber is shown. The results obtained by this technique and by passage potential technique are well comparable. Optimal measuring parameters are established. Due to rather short time of determining ξ -potential (≈ 15 min), this technique is considered an express method and is recommended for wide application in soil reclamation research. Chemical ameliorants allow to lower the ξ -potential value below the critical level, ameliorant doses calculated by coagulation threshold being more efficient than doses calculated by absorbed sodium.