

УДК 553.611.6 : 678.744.842

**Е.В. Собонович, Г.П. Задвернюк, В.М. Кадошніков,
Б.П. Злобенко, І.Р. Писанська, Ю.Г. Федоренко**

ПРИРОДА ВЗАЄМОДІЇ БЕНТОНІТУ З ПОЛЯРНИМИ І НЕПОЛЯРНИМИ ОРГАНІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ

Розглянуто природу взаємодії бентоніту Черкаського родовища з водорозчинними поліакриламидами і неполярними вуглеводнями. Показано, що за концентрації полімеру у глині не більше 5 % адсорбція обмежується зовнішньою поверхнею кристалів. Катіонні поліакриламиди на поверхні монтморилоніту фіксуються головним чином за рахунок електровалентних сил, а неіоногенні та аніонні — водневих зв'язків. Переважно поглинання неполярних вуглеводнів глинами відбувається у мікропорах, а води — у макропорах. Внаслідок поглинання неполярних вуглеводнів глинами змінюється текстура і збільшується вологоємність останніх.

Проблема покращення фізико-хімічних властивостей глин за допомогою модифікування їх органічними сполуками має теоретичне і практичне значення. В Інституті геохімії і фізики мінералів НАН України (нині — Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України) під керівництвом д-ра геол.-мінерал. наук Є.Г. Куківського [5, 7, 10] тривалий час проводились роботи з вивчення взаємодії глинистих мінералів з полярними органічними сполуками, завдяки яким доведено, що органічні речовини, сорбовані глиною, змінюють її фізико-хімічні властивості. Деякі низькомолекулярні полярні сполуки, поглинуті глиною, входять у міжшаровий простір, утворюючи клатратні сполуки (сполуки проникнення) [7, 10]. Відомо, що обробка каолініту чи монтморилоніту концентрованими розчинами органічних катіонів і низькомолекулярних амінів супроводжується проникненням останніх у міжшаровий простір мінералів та їх сорбцією на зовнішній поверхні кристалів. Отримані органомінеральні сполуки мають теоретичне і практичне значення. Десорбція органічних молекул з міжшарового простору супроводжується

зменшенням структурної впорядкованості глини і, відповідно, хімічної стійкості [7, 10]. Обробка каолініту карбамідвмісними розчинами впродовж декількох років дозволяє розщепити кристали каолініту на тонкі пластинки, придатні для виготовлення високоякісного фарфору.

Солі органічних кислот, здатні проникати у міжшаровий простір смектитів, що набухають, утворюють специфічний структурований адсорбційний шар. Однак використання низькомолекулярних органічних катіонів і амінів не набуло широкого застосування для модифікування глин, натомість для цього почали застосовувати водорозчинні полімери, зокрема поліакриламиди (ПАА) [1]. Модифікування бентонітів за допомогою ПАА дозволяє отримати сорбенти, придатні для застосування їх як тампонажних і гідроізоляційних матеріалів для гідроінженерних споруд. Водночас інформаційні матеріали щодо досліджень природи взаємодії ПАА з глинистими мінералами обмежені і часто є конфіденційними. Отже, необхідність у проведенні таких робіт очевидна.

Мета роботи — вивчення взаємодії бентоніту з ПАА різної природи і можливості його використання для поглинання неполярних вуглеводнів з водомасляної суміші.

Матеріали і методи досліджень. Вивчення впливу ПАА на фізико-хімічні властивості

© Е.В. Собонович, Г.П. Задвернюк,
В.М.Кадошніков, Б.П. Злобенко, І.Р. Писанська,
Ю.Г. Федоренко, 2008

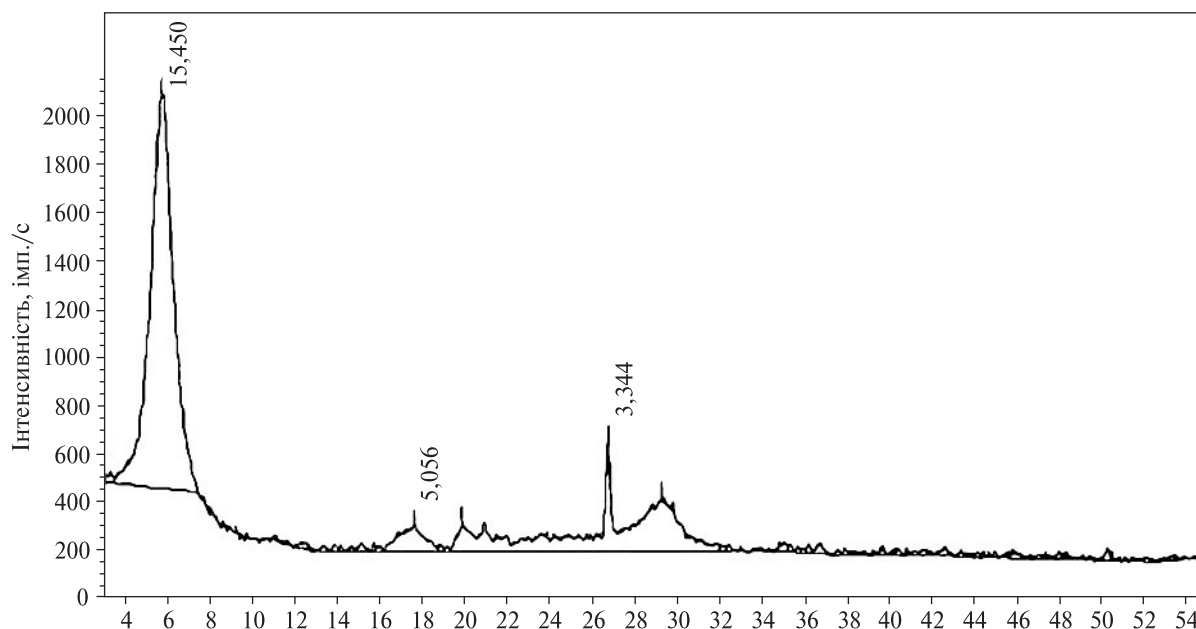


Рис. 1. Дифрактограма бентонітової глини (орієнтований препарат)

глин проводили на зразках бентоніту з Черкаського родовища бентонітових та палигорськітових глин (Черкаська обл., Україна). Для модифікації бентоніту використовували аніонний ПАА марки А 63023, катіонний — К 83912, неіоногенний — Н 70010 виробництва "HENGFLOK" (Китай), деякі фізико-хімічні властивості яких наведені у табл. 1. У якості неполярних вуглеводнів використовували очищене трансформаторне масло.

Застосовані такі методи досліджень: рентгенівського фазового аналізу (ДРОН УМ 1), інфрачервоної спектроскопії (спектрофотометр UR 20), оптичної мікроскопії (поляризаційний мікроскоп МИН 6), "Enslin" для визначення вологемності [2], Тюріна для оцінки вмісту вуглеводнів у зразках [9].

Мінеральний склад глин, за даними рентгенівської дифрактометрії (рис. 1) та вивчення шліфів (рис. 2), показав, що бентонітова глина на 80 % складена лужноземельним монтморилонітом з розміром частинок 0,02—0,2 мкм і високодисперсними домішками кварцу, кальциту, кристалами польового шпату та акцесорних мінералів (рутил, анатаз та ін.).

Таблиця 1. Властивості ПАА

Властивості ПАА	Марка ПАА		
	А 63023	К 83912	Н 70010
Ступінь гідролізу, %	30	39	—
Молекулярна маса	$23 \cdot 10^6$	$12 \cdot 10^6$	$10 \cdot 10^6$

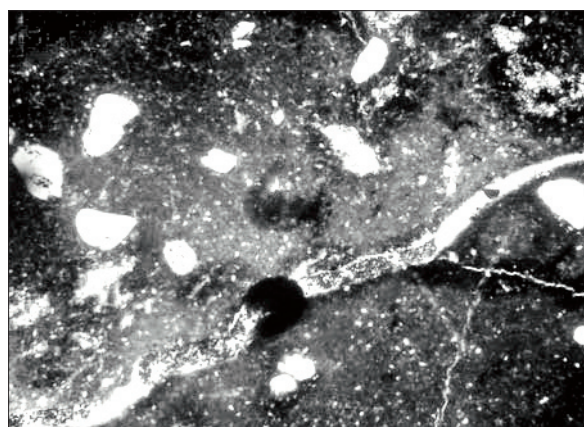


Рис. 2. Шліф бентонітової глини. Нік. ||, зб. 100

Модифікування глини проводили наступним чином: до суспензії бентоніту додавали розчин карбонату натрію — 2 % Na_2CO_3 від вихідної маси бентоніту і перемішували до утворення однорідної суспензії. Через добу додавали певну кількість водного розчину відповідного полімеру. Модифіковану глину висушували за кімнатної температури до повітряно сухого стану і подрібнювали. Фракцію ≤ 100 мкм використовували у подальшій роботі [2].

Вивчення взаємодії полімеру з сорбентами проводили за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. Аналітичні зразки готували за стандартною методикою пресування у таблетки з КВт. Враховуючи, що чутливість методу ІЧ-спектроскопії не дозволяє вивчати бентонітполі-

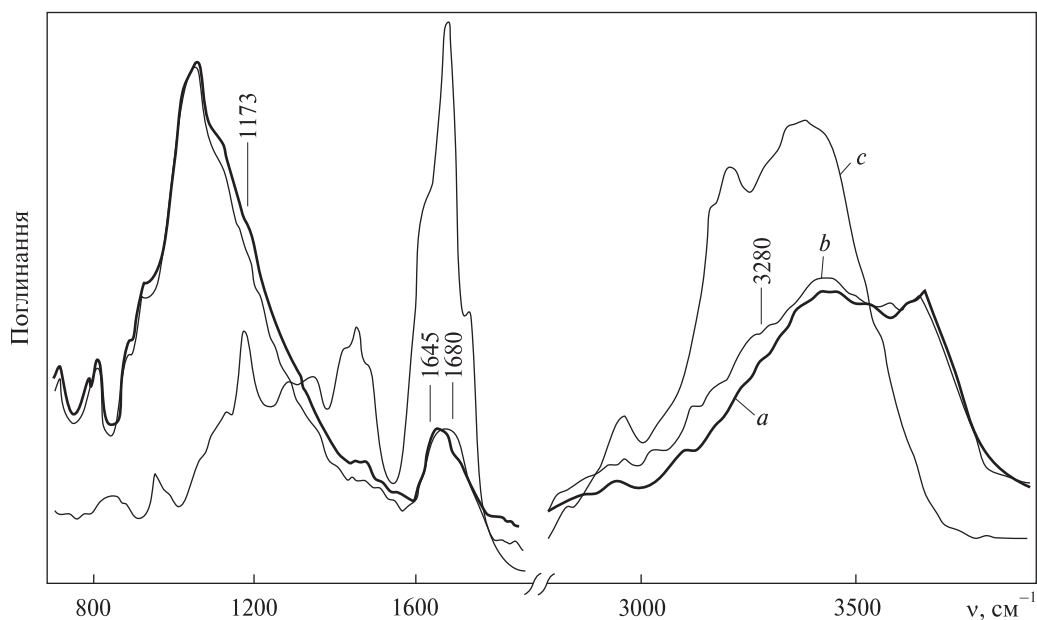


Рис. 3. ІЧ-спектри: *a* — бентоніт; *b* — бентоніт, модифікований катіонним ПАА; *c* — катіонний ПАА

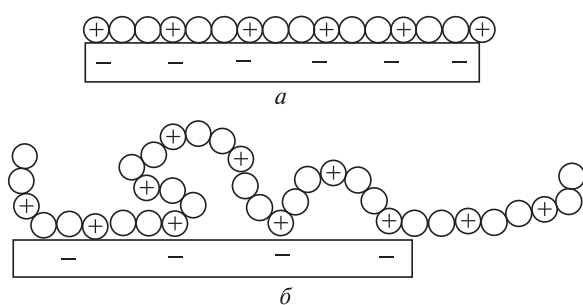


Рис. 4. Схематичне розташування катіонного поліелектроліту на поверхні глинистої частинки: *a* — низька концентрація поліелектроліту (до 3 мг/г); *b* — висока (>3 мг/г)

мерну суміш за вмісту полімеру < 5 %, ми готували бентонітполімерні суміші з вмістом ПАА 10 %. До бентоніту додавали розраховану кількість полімеру і води. Отриманий гель висушували за температури 105–110 °С, подрібнювали і використовували для приготування аналітичних препаратів. Метод пресування з КВг не надає можливості отримати якісний аналітичний зразок ПАА, тому ми приготували тонку плівку відповідного полімеру на флюоритовій пластинці, наносячи певну кількість водного розчину полімеру на оптично чисту пластинку флюориту. Суміш висушували спочатку за кімнатної температури, а потім — 105–110 °С. Результати досліджень наведені на рис. 3.

На рис. 3 наведено ІЧ-спектри бентоніту, катіонного ПАА і бентоніту, модифікованого

катіонним ПАА. На основі отриманих спектрів було розраховано оптичну густина. Смуги поглинання функціональних груп у досліджуваних зразках наведено у табл. 2. Смуга 1050 cm^{-1} у монтморилоніті, яка відповідає за коливання Si—O, зміщується до 1045 cm^{-1} у модифікованому зразку. Смуга поглинання 1625 cm^{-1} у полімері, яка відповідає за деформаційні коливання азоту у поляризованій NH-групі, а також слабкі коливання гідроксильних груп, зміщується до 1645 cm^{-1} у модифікованій глині. Аналогічно, смуга 3220 m^{-1} у полімері зміщується до 3280. Зміщення цих смуг у модифікованих зразках можна пояснити тим, що після обробки бентонітової глини водним розчином катіонного ПАА утворюються поверхневі органомінеральні сполуки внаслідок взаємодії негативно заряджених центрів поверхні монтморилоніту з позитивно зарядженими ділянками ланцюга ПАА. Крім цього, взаємодія полімеру з монтморилонітом може здійснюватися за рахунок водневих зв'язків між карбонільною групою полімеру і відповідними центрами на поверхні кристала монтморилоніту, що призводить до зміщення смуги 3440 cm^{-1} (ОН-груп) у монтморилоніті до 3430 у модифікованому зразку.

Отримані нами результати, а також аналіз літературних даних [11] дають змогу представити схему розташування полімеру на поверхні глини. За низького вмісту поліелектроліту позитивно заряджений азот в молекулі

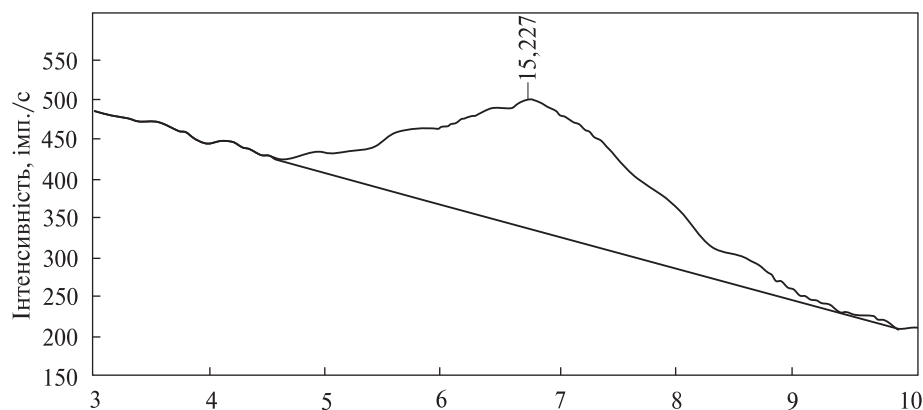


Рис. 5. Фрагмент дифрактограми модифікованого бентоніту (1 % аніонного ПАА)

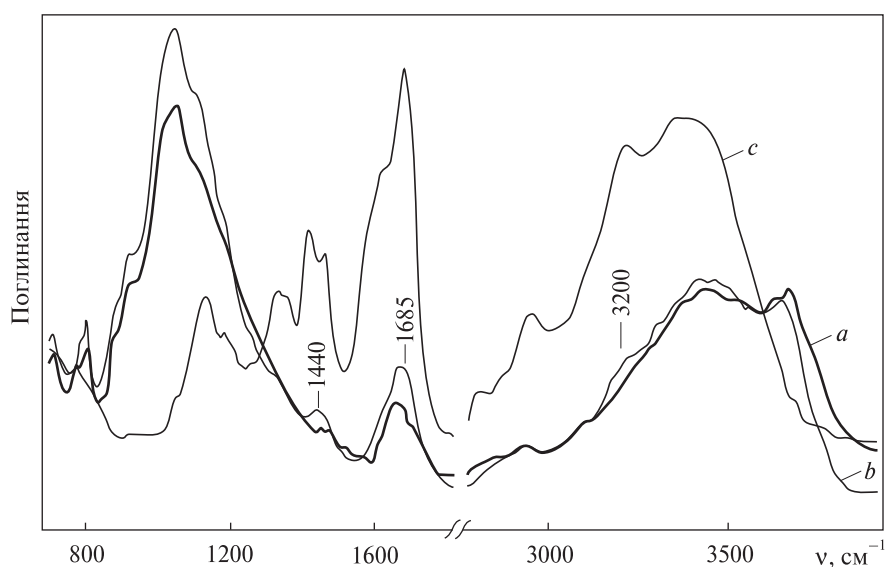


Рис. 6. Спектри ІЧ-поглинання: *a* — бентоніт; *b* — бентоніт, модифікований аніонним ПАА; *c* — аніонний ПАА

ПАА заміщує обмінний катіон на зовнішній поверхні глини таким чином, що ланцюг поліелектроліту розташовується на поверхні кристала тонким шаром (рис. 4, *a*). Збільшення концентрації ПАА призводить до утворення на поверхні кристала монтморилоніту петель і складок, внаслідок чого утворюється адсорбційний шар більшої товщини, ніж у випадку, проілюстрованому рис. 4, *a* [11].

Наші дослідження показали, що за концентрації полімеру у бентоніті до 5 % проникнення ланцюгів ПАА у міжшаровий простір монтморилоніту не відбувається, оскільки величина базального рефлексу 001 на дифрактограмі, яка становить 1,52–1,55 нм, у бентоніті і модифікованих зразках не змінюється (рис. 5).

Обробка бентоніту розчином аніонного ПАА супроводжується поглинанням остан-

нього тільки на зовнішній поверхні кристалів. Вивчення ІЧ-спектрів (рис. 6) і даних, наведених у табл. 3, показало, що смуга поглинання 920 см^{-1} (Al—OH) у монтморилоніті зміщується до 925 см^{-1} у модифікованому зразку, смуга 1050 см^{-1} (Si—O) зміщується до 1045 см^{-1} , а смуга 1415 см^{-1} (C—OH, CH) — до $1430\text{—}1455\text{ см}^{-1}$. Смуга поглинання 1680 см^{-1} (C=O) у полімері зміщується до 1685 см^{-1} , смуга 3440 см^{-1} (OH) у бентоніті і ПАА — до 3450 см^{-1} у модифікованому зразку. Отримані результати легко пояснити: адсорбція полімеру поверхнею монтморилоніту здійснюється головним чином за рахунок утворення водневих зв'язків між карбонільними і гідроксильними групами полімеру і відповідними активними центрами Si—O—Si, Si—OH, Al—OH зовнішньої поверхні кристалів монтморилоніту. Ймовірно є також взаємодія між аміногрупами полімеру і

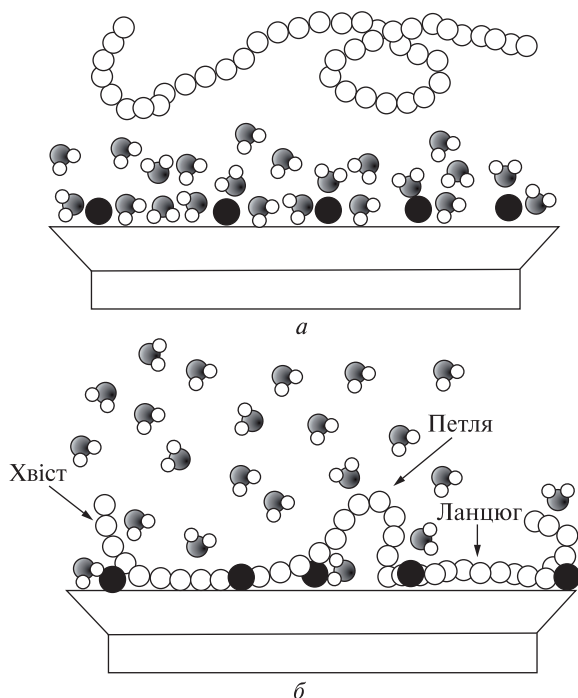


Рис. 7. Схема адсорбції неіоногенного ПАА на зовнішній поверхні глинистої частинки: *a* — до адсорбції; *b* — після адсорбції

O^- -центрами монтморилоніту з утворенням електровалентного зв'язку. Проте для аніонного ПАА така взаємодія має другорядне значення. Враховуючи, що заряд ланцюга полімеру негативний, а електрокінетичний потенціал глинистої частинки (дзета потенціал) складає $-50 \div -70$ mV, сорбція аніонного ПАА бентонітом значно слабша, ніж катіонного ПАА. Ймовірно утворення зв'язку між карбонільною групою полімеру і $Al-OH$ -центром монтморилоніту. Можливість утворення комплексу між карбоксильними групами поліакрилової кислоти і Al^{3+} -іонами, отриманими під час розчинення Al_2O_3 , показано у роботах [15–17].

На адсорбцію полімеру глиною істотно впливає вміст електролітів у розчині. Адсорбція значно зростає внаслідок збільшення іонної сили розчину. У розчині, що містить підвищену кількість катіонів (морська вода), заряд полімеру зростає, ланцюг стає довшим та менш гнучким, отже може агрегуватись більше частинок, оскільки вільні катіони екранують негативні заряди в полімері та сприяють утворенню петель на поверхні глини.

П'ять основних механізмів фіксації аніонних поліелектролітів на поверхні кристалів монтморилоніту запропоновано [13]: 1 — об-

мін лігандами між гідроксильними групами мінералу і карбоксильними групами полімеру; 2 — утворення водневих зв'язків між OH -центрами глини і $C=O$ -групами полімеру; 3 — утворення полівалентних катіонних зв'язків (містків) між негативно зарядженими центрами на зовнішній поверхні мінералу і карбоксильними групами ПАА; 4 — протонізація молекул води на поверхні монтморилоніту, що відбувається після переміщення водню до амідних груп полімеру, і подальша адсорбція ПАА на утворених протонних центрах; 5 — гідрофобний зв'язок між SH -групами ланцюгів полімеру і відповідними незарядженими гідрофобними центрами базальної поверхні глини.

Під час поглинання неіоногенного ПАА бентонітом основною рушійною силою адсорбції полімеру є приріст ентропії, який супроводжує десорбцію численних молекул води внаслідок адсорбції сегментів полімеру на базальних поверхнях кристалів глини (рис. 7) [11]. Аналогічне явище десорбції молекул води з поверхні глинистих мінералів раніше спостерігалось під час адсорбції гумінових кислот на зовнішніх поверхнях кристалів каолініту та монтморилоніту [14].

Оскільки спорідненість полімерного ланцюга з поверхнею глини вища, ніж молекул води з глинистою поверхнею, адсорбційно зв'язана вода частково витісняється у дисперсне середовище (рис. 6) [11]. За однакових умов кількість поглиненого полімеру є функцією від молекулярної маси ПАА, зі збільшенням якої їх адсорбція на поверхні глини зростає.

Збільшення розміру частинок глини призводить до зменшення поглинання полімеру, тому що багатозарядні обмінні катіони (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} та ін.) з'єднують ламелі глини і площа базальної поверхні, доступної для адсорбції, зменшується. Кількість поглиненого полімеру також зменшується внаслідок збільшення іонної сили середовища, що сприяє утворенню глинистих агрегатів [11]. Завдяки фізико-хімічній моделі глинистих коагуляційних структур [6] стає зрозумілим, що кількість поглиненого ПАА може зменшуватися зі збільшенням молекулярної маси полімеру через те, що кількість пор, до яких молекули полімеру можуть проникати, обмежена, до того ж згорнуті у спіраль клубки полімеру випрямляються внаслідок витягу-

вання на поверхні розділу фаз глина — розчин [18]. Це призводить до утворення конформацій, в яких лінійні ділянки ланцюга чергуються з петлями, що спрямовані у бік розчину і адсорбційно не зв'язані з поверхнею кристала глини (рис. 4, б).

Показано [11], що ПАА сорбується у вигляді лінійних ділянок ланцюга на поверхні Na^+ -монтморилоніту до досягнення концентрації 200 мг/г. За умови перевищення цієї концентрації, для полімерів з молекулярною масою до 10^4 кількість петель і хвостів зростає, через що збільшується товщина сорбційного шару. Кількість поглиненого полімеру зростає з 200 до 700 мг/г зі збільшенням молекулярної маси ПАА від $4,4 \cdot 10^4$ до $3,0 \cdot 10^6$. Ймовірно, що адсорбовані на початкових стадіях макромолекули мають витягнуті конформації, а під час подальшої сорбції молекули полімеру перекиваються шаром попередньо адсорбованих. Аналогічні результати були отримані під час

вивчення сорбції меланіну і гумінових кислот монтморилонітом [12].

Особливістю бентонітової глини, основним мінералом якої є монтморилоніт, є те, що на поверхні кристалів наявні гідрофільні і гідрофобні центри, що дають змогу застосовувати їх для сорбції полярних і неполярних речовин, тобто під час ліквідації наслідків розливів нафти і нафтопродуктів у водних акваторіях [3].

Наші досліді з вивчення сорбції неполярних вуглеводнів (трансформаторного масла) з поверхні води [3] довели придатність для цього глин Черкаського родовища. У табл. 4 наведено дані про вміст вуглеводнів у глиномасляних асоціатах після сорбції масла з поверхні води глинами Черкаського родовища, з яких видно, що глини четвертого шару (суміш монтморилоніту і палигорськіту у співвідношенні 1 : 1) поглинають майже удвічі більше масла, ніж бентонітова глина. Голкоподібні

Таблиця 2. Смуги ІЧ-спектрів поглинання Na-активованого бентоніту, катіонного поліакриламідом і бентоніту, модифікованого поліакриламідом

Na-активований бентоніт		Катіонний ПАА К 83912		Модифікований бентоніт	
1	2	1	2	1	2
415	Si—O			415	Si—O
470	Si—O			470	Si—O
530	Si—O—Al _{VI}			530	Si—O—Al _{VI}
695	Si—O			695	Si—O
780	Si—O—Si			780	Si—O—Si
800				800	
885	CO ₃ ²⁻			885	CO ₃ ²⁻
920	Слабкі Н—O—Al			925	Слабкі Н—O—Al
1050	Si—O	963	СН	1045	Si—O
1100	Si—O	1130	С—ОН	1100	Si—O
		1175	Валентні середні С—ОН	1173	Валентні середні С—ОН
		1273	Валентні слабкі С—O		
		1320—1350	Широкі середні деформаційні CH ₂		
		1420	Середні С—ОН, СН		
1460	CO ₃ ²⁻	1452	Середні CH ₂		
		1480	Слабкі деформаційні NH		
		1625	Слабкі деформаційні NH ₂	1645	Деформаційні ОН
1655	Деформаційні ОН	1680	Сильні валентні С=O	1680	Середні валентні С=O
		1735	Валентні С=O		
		2960	Валентні С—Н	~2950	Валентні С—Н
		3220	Валентні NH	3280	Валентні NH
3440	Валентні ОН	3400	Валентні ОН, NH	3430	Валентні ОН, NH
3650	" "			3650	Валентні ОН

Примітка. Тут і у табл. 3: 1 — смуга поглинання, см⁻¹; 2 — функціональні групи.

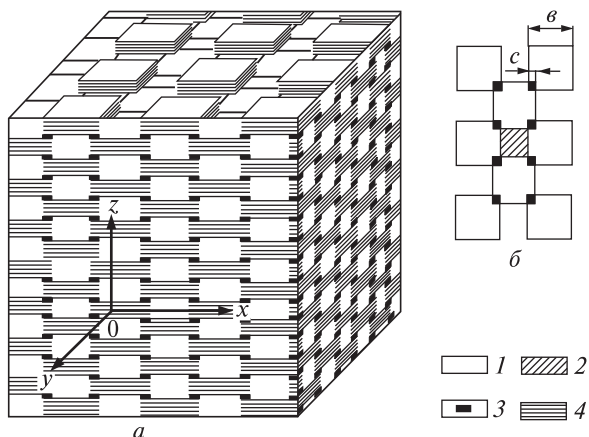


Рис. 8. Фізико-хімічна модель водонасиченої глини: *a* — загальний вигляд моделі; *b* — фрагмент моделі (вигляд зверху в пл. xoy); 1 — наскрізні макропори в пл. $\parallel xoy$, 2 — ненаскрізні макропори в пл. $\perp xoy$, 3 — мікропора, 4 — мікроагрегати глинистих частинок

кристали палигорськіту разом з пластинками монтморилоніту утворюють більш пухку коагуляційну текстуру, ніж у бентоніті, і це відповідним чином визначає кількість поглиненого масла.

Наші дослідження показали, що сорбція вуглеводнів глинами змінює їх водопоглинання. Вологоємність глиномасляних асоціатів значно вища, ніж вихідних глин, проте наявність полімеру у них істотно зменшує їх водопоглинання. Наприклад, вологоємність глиномасляного асоціату збільшується на 40 % у порівнянні з вихідним бентонітом, тоді як для глиномасляних асоціатів, модифікованих аніонним ПАА, ця величина зменшується на 30 %. Аналогічні результати отримано для глин четвертого шару.

Невідповідність отриманих даних очікуваним результатам можна пояснити за допомогою фізико-хімічної моделі водонаповнених глин Кульчицького (рис. 8) [6]. Ми вважаємо, що вологоємність глинистих коагуляційних систем забезпечується переважно за рахунок наскрізних і ненаскрізних макропор. Об'єм мікропор є значно меншим і у процесі водопоглинання відіграє вторинну роль. Під час обробки глини водомасляною сумішшю вуглеводні поглинаються здебільшого мікропорами, оскільки вони розташовані вздовж ба-

Таблиця 3. Смуги поглинання ІЧ-спектрів бентоніту, аніонного ПАА і бентоніту, модифікованого аніонним ПАА

Бентоніт		Аніонний ПАА А 63023		Модифікований бентоніт	
1	2	1	2	1	2
415	Si—O			415	Si—O
470	Si—O			470	Si—O
530	Si—O—Al _{VI}			530	Si—O—Al _{VI}
695	Si—O			695	Si—O
780	Si—O—Si			780	Si—O—Si
800				800	
885	CO ₃ ²⁻			885	CO ₃ ²⁻
920	Слабкі Н—О—Al			925	Слабкі Н—О—Al
1050	Si—O			1045	Si—O
1100	Si—O			1100	Si—O
		1133	С—ОН		
		1185	Слабкі валентні С—ОН		
		1330	CH ₂		
		1415	Валентні С—ОН, деформаційні СН	1430—1455	Широкі валентні С—ОН, деформаційні CH ₂
		1420	С—ОН, СН		
1460	CO ₃ ²⁻	1455	CH ₂		
		1620	Слабкі деформаційні NH ₂		
1655	Деформаційні ОН	1680	Сильні валентні С=О	1685	Середні валентні С=О деформаційні ОН
		2960	Валентні С—Н		
		~3215	Валентні NH	~3200	Валентні NH
3440	Валентні ОН	3400	Валентні ОН, NH	~3450	Валентні ОН, NH
3650	" "			3640	Валентні ОН

Таблиця 4. Водопоглинання глини до і після сорбції масла

Зразок	Вміст масла у зразках, %	Водопоглинання, %						Різниця водопоглинання до і після сорбції, %
		До сорбції масла		Після сорбції масла				
		за час, хв						
		5	15	30	5	15	30	
Бентоніт	45	160	170	180	200	210	220	+40
Четвертий шар	83	270	280	290	320	340	350	+60
Бентоніт + 0,5 % аніонного ПАА	47	210	220	230	180	190	200	-30
Бентоніт + 1 % аніонного ПАА	48	200	220	240	180	190	200	-40
Бентоніт + 5 % аніонного ПАА	40	160	210	250	180	210	220	-30
Четвертий шар + 1 % аніонного ПАА	92	310	320	330	270	290	300	-30

зальних площин глинистих мікроагрегатів (рис. 8), що мають значно більше гідрофобних центрів, ніж бокові поверхні. Наявність гідрофобних центрів на базальних площинах обумовлена силанольними групами (Si—O—Si), в яких заряди між кремнієм і киснем повністю скомпенсовані, внаслідок чого ця група має в цілому гідрофобний характер [8]. Додаткові гідрофобні центри можуть утворюватись у гідратних оболонках обмінних катіонів, де молекули води розташовуються так, що компенсують протилежні заряди, утворюючи незаряджений гідрофобний центр [8].

Проникнення молекул вуглеводнів у мікропори призводить до виникнення розклинювального тиску внаслідок багатшарової адсорбції, умови чого розглянуто у роботах Р.І. Злочевської [4] і Л.І. Кульчицького [6]. Розклинювальний тиск збільшує розмір мікропор, змінює текстуру мікроагрегатів кристалів монтморилоніту.

Ми вважаємо, що зміна розміру мікропор призводить до збільшення об'єму макропор, через це зростає загальна вологемність глини. На користь нашої гіпотези свідчить те, що за вмісту полімеру у глині понад 1 % поглинання вуглеводнів нею зменшується за рахунок блокування мікропор полімером. У цьому випадку частина вуглеводнів, на нашу думку, поглинається макропорами. Наслідком цього є зменшення вологемності глиномасляних асоціатів, до складу яких входить полімер. Враховуючи всі ці факти, ми стверджуємо, що переважно макропори є відповідальними за поглинання води та інших полярних речовин глиною, оскільки на їх поверхні зосереджена

основна кількість гідрофільних центрів (обмінні катіони, силанольні і алюмінільні зв'язки з некомпенсованими зарядами), тоді як мікропори є відповідальними головним чином за сорбцію неполярних речовин, оскільки на їх поверхнях знаходяться переважно гідрофобні центри. Запропонована нами гіпотеза потребує додаткових досліджень.

Висновки. 1. Обробка суспензії бентоніту водними розчинами ПАА супроводжується сорбцією полімеру на зовнішній поверхні кристалів монтморилоніту. За концентрації ПАА у глині не більше 5 % проникнення ланцюгів поліелектроліту у міжшаровий простір монтморилоніту не відбувається.

2. Основною рушійною силою, яка забезпечує поглинання катіонного ПАА глиною, є взаємодія негативно заряджених центрів поверхні монтморилоніту з позитивно зарядженими ділянками ланцюга ПАА. Крім цього, можливе утворення водневих зв'язків між карбонільною групою полімеру і відповідними центрами на поверхні кристала монтморилоніту.

3. Адсорбція аніонного і неіоногенного ПАА поверхнею монтморилоніту здійснюється головним чином за рахунок утворення водневих зв'язків між карбонільними та гідроксильними групами полімеру і відповідними центрами поверхні монтморилоніту. Крім того, можлива додаткова взаємодія за рахунок аміногруп полімеру з центрами, які забезпечують іонний обмін.

4. Поглинання неіоногенного ПАА супроводжується витісненням частини адсорбційно зв'язаної води з поверхні монтморилоніту внаслідок адсорбції сегментів полімеру на базальних поверхнях кристалів глини.

5. Поглинання бентонітами неполярних вуглеводнів призводить до утворення глино-масляних асоціатів, вологоємність яких більша, ніж у вихідних бентонітах.

6. Додавання ПАА до глини призводить до зменшення вологоємності глиномаляних асоціатів.

1. А. с. № 1707052 СССР, МКИ⁴ А 1. Способ получения полимерминерального композита / С.С. Григорян, К.А., Гулакян, А.А. Шахназаров. — Опубл. 23.01.92, Бюл. № 3.
2. Задвернюк Г.П., Кадошников В.М., Федоренко Ю.Г. та ін. Гидросорбційні властивості бентонітових глин, модифікованих поліакриламидами // Мінерал. журн. — 2008. — **30**, № 2. — С. 80—85.
3. Задвернюк Г.П., Кадошников В.М., Злобенко Б.П. та ін. Глини Черкаського родовища як сорбенти нафтопродуктів // Зб. наук. ст. IV міжнар. конф. "Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення" (8—12 верес. 2008, Харків — Алушта). — 2008. — Т. 9. — С. 319—323.
4. Злочевская Р.И. Связанная вода в глинистых грунтах. — М.: Изд-во МГУ, 1969. — 176 с.
5. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. — Киев: Наук. думка, 1967 — 131 с.
6. Кульчицкий Л.И., Усъяров О.Г. Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. — М.: Недра, 1981. — 178 с.
7. Пластинина М.А., Шпигун А.А., Федоренко Ю.Г., Кадошников В.М. Деинтеркалированные каолиниты, природа изменения их структурной упорядоченности и некоторых физико-химических характеристик // Мінерал. журн. — 1989. — **11**, № 6. — С. 52—60.
8. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. — Киев: Наук. думка, 1975. — 352 с.
9. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. — М.: Протектор, 2001. — 304 с.
10. Шаркина Э.В. Строение и свойства органоминеральных соединений. — Киев: Наук. думка, 1976. — 91 с.
11. Breen C. The characterization and use of polycation-exchanged bentonites // Appl. Clay Sci. — 1999. — **15**, No 1—2. — P. 187—219.
12. Fomina M., Kadoschnikov V., Zlobenko B. Fungal biomass grown on media containing clay, as sorbent of radionuclides // Proc. Biohydrometallurgy and environmental toward the mining of the 21th century ABS-99. — Madrid: Elsevier, 1999. — Pt. B. — P. 245—253.
13. Heller H., Keren R. Anionic polyacrylamide polymer adsorption by pyrophyllite and montmorillonite // Clays and Clay Miner. — 2003. — **51**, No 3. — P. 334—339.
14. Kadoschnikov V., Golovko N., Fomina M. et al. On the melanin and humic acids interaction with clay minerals // Proc. Biohydrometallurgy and environmental toward the mining of the 21th century ABS-99. — Madrid: Elsevier, 1999. — Pt. A. — P. 289—297.
15. Pefferkorn E., Ringenbach E., Chauveteau G. Polyelectrolyte complexation at oxide-water interfaces. Influence on colloidal stability // Rev. Inst. franc. petrole. — 1997. — **52**. — P. 222—225.
16. Ringenbach E., Chauveteau G., Pefferkorn E. Polyelectrolyte desorption induced by ion complexation — structural and electrochemical characteristics of the polymeric interface // J. Colloid and Interface Sci. — 1995. — **171**. — P. 218—223.
17. Ringenbach E., Chauveteau G., Pefferkorn E. The effect of soluble aluminium on polyelectrolyte-alumina interaction — kinetics of polymer adsorption and colloid stabilization // Colloids and Surfaces. A. Physicochem. and Eng. Aspect. — 1995. — **99**. — P. 161—173.
18. Theng B.K.G. Clay-polymer interaction: summary and perspectives // Clays and Clay Miner. — 1982. — **30**. — P. 1—10.

Ін-т геохімії навколиш. середовища НАН та МНС України, Київ

Надійшла 28.08.2008

РЕЗЮМЕ. Рассмотрена природа взаимодействия бентонита Черкасского месторождения с полиакриламидами. Показано, что при концентрации полимера в глине не более 5 % адсорбция полимера ограничивается внешней поверхностью кристаллов. Катионные полиакриламиды фиксируются на поверхности монтмориллонита главным образом за счет электростатических сил, а неионогенные и анионные — водородных связей. Преимущественно поглощение неполярных углеводородов глинами происходит в микропорах, а воды — в макропорах. Вследствие поглощения неполярных углеводородов глинами изменяется текстура и увеличивается влагоемкость последних.

SUMMARY. The nature of Cherkassy deposit bentonite interaction with polyacrylamides is considered in the paper. It is shown that the polymer concentration in the clay being no more than 5 %, the polymer adsorption takes place only on the external surface, but polyacrylamide intercalation in the interlayer space of montmorillonite is not observed. Cationic polyacrylamides are fixed on montmorillonite surface, mainly at the expense of electrovalent forces, but nonionogenic and anionic polyacrylamides are fixed by hydrogen bonds. Nonpolar hydrocarbons adsorption by clays occurs, mainly in micropores, but water adsorption mainly takes place, in macropores. As a result of nonpolar hydrocarbons adsorption by clays their texture changes and their water-absorbing capacity increases.