

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ И ОБРАБОТКИ ВОДЫ

УДК 532.614:543.42:541.183

Ю.И. Тарасевич

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЫ, СЛАБО СВЯЗАННОЙ С ПОВЕРХНОСТЬЮ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Определен изохорно-изотермический потенциал ΔF взаимодействия слабо (осмотически) связанной воды с поверхностью каолинита. По величине он не превышает 1,5 % свободной поверхностной энергии каолинита. Оценена теплота, выделяющаяся при взаимодействии граничных слоев воды с каолинитом. Она положительна (энтальпия $-\Delta H = Q$ отрицательна), и не превышает 1 % суммарной интегральной теплоты смачивания. По данным ΔF и ΔH определена энтропия ΔS слабосвязанной воды, которая сопоставлена с избыточной энтропией поверхностных слоев жидкой воды. Положительный знак энтропии свидетельствует о большей разупорядоченности структуры граничных слоев по сравнению с объемной фазой. Судя по соотношению ΔH и $T\Delta S$, осмотическое набухание глин определяется именно энтропийной составляющей изохорно-изотермического потенциала.

Ключевые слова: граничные слои, каолинит, монтмориллонит, осмотически связанная вода, почвенная константа, свободная энергия, теплота смачивания, энтальпия и энтропия слабосвязанной воды.

Введение. Дадим определение понятиям сильно и слабо связанная с поверхностью твердого тела вода. Сильно связанная вода взаимодействует с гидрофильной поверхностью твердого тела с заметным тепловым эффектом. Примеры такого взаимодействия показаны в [1, 2]. Термодинамическим параметром, определяющим взаимодействие молекул сильно связанной воды, является энтальпия $\Delta H < 0$ (теплота

© Тарасевич Ю.И., 2013

Q , равная по абсолютной величине энтальпии, положительна ($Q > 0$). Энтропийное слагаемое $T\Delta S$ изобарного или изохорного термодинамического потенциала играет подчиненную роль. По форме кривая $\Delta S(a)$, где a – адсорбция, повторяет зависимость $\Delta H(a)$ [1, 2]. Это так называемый параллелизм изменения энтальпии и энтропии с величиной адсорбции при сильном адсорбционном взаимодействии.

Принято считать, что слабосвязанная вода взаимодействует с поверхностью твердого тела без заметного теплового эффекта. По своей природе это так называемая осмотически связанная вода [3]. На расстоянии $>10 - 12 \text{ \AA}$ от поверхности, что эквивалентно приблизительно четырем молекулярным слоям адсорбированной воды, энергия гидратации поверхности является не основным фактором, определяющим взаимодействие глина – вода. Основным при этом становится электростатическое отталкивание между элементарными силикатными пластинками, природа которого обязана отталкиванию электрических слоев между индивидуальными частицами. В результате происходит набухание глины, которое и принято называть осмотическим набуханием, так как его природа близка к явлению осмоса.

В самом деле, в близкорасположенных силикатных пластинках приходящие им двойные электрические слои перекрываются, концентрация ионов в межпластинчатой области выше, чем в растворе, и молекулы воды проникают в эту область с тем, чтобы уравнивать концентрации ионов во внешнем и внутреннем растворах. В результате глинистые частицы раздвигаются, и глина испытывает осмотическое набухание.

Разрыхление (набухание) твердого тела резко увеличивает число возможных микросостояний системы. Поскольку, с кинетической точки зрения, энтропию лучше всего определять как меру неупорядоченности системы, то становится ясным, что при набухании твердого тела конфигурационная энтропия системы резко увеличивается, т.е. $T\Delta S > 0$, а $\Delta G = -T\Delta S < 0$.

К сожалению, последними общими рассуждениями и ограничиваются учебники по коллоидной химии [4, 5], хотя в основе явления осмотического набухания глин сконцентрированы главные современные проблемы коллоидной химии: гидрофильность и термодинамика дисперсных систем, двойной электрический слой, структурообразование в дисперсиях и др.

В научной литературе, наоборот, достаточно много внимания уделяется системе глина – вода, в особенности ее свойствам. Прежде

всего, было показано, что осмотическое набухание глин по величине намного превосходит значения адсорбции на их поверхности. Так, по данным малоугловой рентгенографии [6], при осмотическом набухании элементарные пакеты Na- и Li-монтмориллонита раздвигаются на расстояния до 200 – 300 Å. Полному развитию гидратных слоев осмотически связанной воды препятствует тиксотропное структурообразование, в основе которого лежит взаимодействие разнозаряженных боковых и базальных граней соседних частиц глин в дисперсии.

Для крупных и более жестких частиц бутиламмониевого вермикулита с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов установлено [7], что *d*-расстояние вермикулита (в зависимости от концентрации внешнего солевого раствора) изменяется от 122 Å (0,1 М раствор) до 330 Å (0,01 М раствор) и вплоть до 630 Å (0,001 М раствор). Но и в этом случае набухание вермикулита, в отличие от некоторых полимеров [5], является ограниченным. Последнее также в основном вызвано тиксотропным структурообразованием в органовермикулитовом геле.

Важными свойствами слабосвязанной воды являются ее пониженная плотность по сравнению с объемной жидкостью, анизотропный характер движения кластеров, в которые объединяются молекулы этой воды [8], наличие в ней, кроме кластеров, значительного количества молекул с разорванными Н-связями [9] и др.

Методом ЯМР было подтверждено [10] присутствие в воде граничных слоев слабосвязанных молекул. Данные ЯМР также показывают [11], что именно по мономерным молекулам происходит диффузия ионов в гелях Na-монтмориллонита и синтетической Na-слюде.

К сожалению, в двух последних работах не цитируется классическая работа [12], выполненная с применением метода ЯМР высокого разрешения на ядрах водорода и лития, в которой впервые было четко показано наличие мономерных молекул (молекул с разорванными связями) в осмотически связанной воде в дисперсиях-гелях Na- и Li-монтмориллонита. Как здесь не вспомнить крылатые слова: "новое – это хорошо забытое старое".

Приведенные выше данные свидетельствуют, что свойства и отчасти даже структура слабо связанной глинами воды достаточно хорошо освещены в литературе (см., например, [1 – 4]). Поэтому закономерной является постановка вопроса о ее термодинамических характеристиках и их сопоставлении с таковыми для сильносвязанной воды.

В настоящей статье оценена свободная энергия (изохорно-изотермический потенциал) осмотически связанной воды и ее энтальпийная (тепловая) и энтропийная составляющие. Полученные данные сопоставлены с ранее опубликованными [1 – 2] термодинамическими характеристиками поверхности глины и прочно связанной ею воды. (Встречающиеся в статье термины: слабосвязанная вода, осмотически связанная вода, вода граничных слоев следует рассматривать как синонимы.)

Методика эксперимента. Для исследования по [1] были приготовлены Na-формы структурно-несовершенного глуховского каолинита и пыжевского монтмориллонита из месторождений Украины. Емкость обмена E полученных образцов по иону Na^+ составляет: каолинит – 0,25, монтмориллонит – 1,0 мг-экв/г сорбента.

Для определения значений E точные навески Na-образцов дважды обрабатывали 0,5 М раствором BaCl_2 . В равновесном растворе с помощью пламенного фотометра ФПЛ-1 определяли концентрацию вытесненных катионов Na^+ . Даже при аккуратной отмывке бидистиллированной водой Na-форм слоистых силикатов происходит их частичный гидролиз как соли сильного основания и слабой кислоты. При этом на некоторых обменных позициях вместо катионов Na^+ появляются обменные протоны (фактически ионы H_3O^+ или H_5O_2^+). Последние в результате известного процесса "старения" довольно быстро замещаются катионами Al^{3+} , выходящими из октаэдрической сетки алюмосиликатного слоя.

Поэтому были проведены дополнительные исследования по определению содержания ионов Al^{3+} в равновесных растворах. Их анализ выполнен по методике с алюмином [13] на фотометре КФК-3. В равновесном растворе после контакта хлорида бария с монтмориллонитом найдено 0,08, а в растворе после контакта с каолинитом – 0,01 мг-экв/г Al^{3+} . Погрешность определения – $\pm 5\%$.

Таким образом, суммарная обменная емкость ($E_{\text{общ}}$) монтмориллонита составляет 1,08, а каолинита – 1,26 мг-экв/г.

Во всех адсорбционных исследованиях приготовленные Na-образцы вакуумировали в течение 8 ч при остаточном давлении $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре для каолинита 110, а монтмориллонита – 200°C. При определении их удельной поверхности с помощью уравнения БЭТ использовали низкотемпературную адсорбцию азота. Эксперименты проводили на приборе ASAP-2000 М (фирма "Micromeritics", США). Молекулярную площадку азота ω приняли равной 0,162 нм².

Изотермы адсорбции паров воды на изучаемых образцах снимали при 20°C на вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак Бэна-Бакра. Чувствительность кварцевой спирали – 2,096 мг/мм. Абсолютная погрешность в определении адсорбции воды не превышала $\pm 1,7$ мкмоль, относительная ошибка не превышала $\delta = 1$ %. Молекулярную площадку воды ω приняли равной 0,108 нм².

Суммарные интегральные теплоты смачивания сорбентов водой Q_0 измеряли при 26°C на микрокалориметре Кальве (Франция). Сорбенты предварительно загружали в толстостенные ампулы из молибденового стекла и вакуумировали при указанных выше температурах и остаточном давлении 1,3 Па. После запаивания под вакуумом ампулы помещали в микрокалориметр и измеряли суммарную интегральную теплоту по методике [14]. Удельную теплоту смачивания каолинита q находили делением полученной величины на его поверхность, измеренную по низкотемпературной адсорбции азота.

Результаты и их обсуждение. По данным низкотемпературной адсорбции азота, внешняя поверхность Na-формы монтмориллонита составляет 40 м²/г, а его условная емкость монослоя по парам воды a_m – 4,0 ммоль/г. Геометрическая поверхность этого минерала равна 720 м²/г [3]. При переходе от внутрикristаллического к осмотическому набуханию участвуют только пакеты с катионами Na⁺ в обменном комплексе. Поэтому при оценке внутренней поверхности ($S_{\text{внутр}}$) минерала, участвующей в осмотическом набухании, необходимо из геометрической поверхности вычесть внешнюю поверхность сорбента и геометрическую поверхность его пакетов с катионами Al³⁺ в обменном комплексе, не участвующими в процессе осмотического набухания. Величина последней пропорциональна концентрации Al³⁺ в обменном комплексе монтмориллонита, составляющей 0,08 мг-экв/г (см. методику эксперимента), и равна 58 м²/г. Таким образом, внутренняя поверхность, участвующая в осмотическом набухании минерала, составляет 620 м²/г.

При плоскопараллельном расположении элементарных слоев в набухшей дисперсии Na-монтмориллонита толщина водных прослоек, принадлежащих одному элементарному слою, равна половине зазора между элементарными частицами и, согласно [3], должна быть отнесена к половине внутренней поверхности Na-образца, т.е. $1/2 S_{\text{внутр}} = 310$ м²/г. Именно это значение было использовано в наших дальнейших расчетах.

Оценка термодинамических характеристик слабосвязанной воды проведена на примере Na-формы глуховского каолинита. Поэтому ее структурно-сорбционные и гидрофильные свойства вынесены в отдельную таблицу. В ней, кроме полученных экспериментальных данных, приведена свободная поверхностная энергия этого сорбента, найденная по корреляционному графику $\sigma(q)$, представленному в [2].

Структурно-сорбционные свойства и гидрофильность Na-каолинита

Характеристика	Единицы измерения	Значение
Содержание породообразующего минерала	%	99
Емкость катионного обмена по иону Na^+ , E	мг-экв/г	0,25
Удельная поверхность (по низкотемпературной адсорбции азота), S	м ² /г	70
Предельный сорбционный объем (по парам воды), V_s	см ³ /г	0,23
Емкость условного монослоя (по адсорбции воды), a_m	ммоль/г	1,15
Суммарная интегральная теплота смачивания Na-каолинита водой, Q_0	Дж/г	32,3
Удельная теплота смачивания Na-каолинита водой, q	мДж/м ²	462
Свободная поверхностная энергия Na-каолинита, σ_s^*	мДж/м ²	460
Теплота взаимодействия гидратированных ионов Na^+ с матрицей ионообменника, Q^{**}	кДж/моль	220

* Определено по корреляционному графику $\sigma_s(q)$ [2]; ** использованы данные по величине Q для катионов Na^+ , взаимодействующих с поверхностью сапонита [15].

Для оценки теплоты взаимодействия гидратированных тремя – шестью молекулами воды ионов Na^+ с поверхностью каолинита Q_M были использованы данные для Na-формы сапонита [15]. Этот минерал так же, как и структурно-несовершенный глуховский каолинит, характеризуется нестехиометрическим изоморфизмом в тетраэдрических и октаэдрических сетках структуры, а оцененные значения Q_M являются промежуточными между таковыми для монтмориллонита и вермикулита [1].

Проведем первичную оценку теплоты, выделяющейся при осмотическом набухании каолинита. Для этого необходимы надежные данные о степени диссоциации катионов Na^+ при набухании минерала. В работе [16] было показано, что степень поверхностной диссоциации Na^+ для натриевого каолинита составляет 25 %.

Таким образом, при контакте глуховского каолинита с жидкой водой в диффузную часть двойного электрического слоя переходит 0,06 мг-экв/г катионов. В диффузной части катионы, полностью оторванные от матрицы, гидратируются за счет сил дальней гидратации, которая составляет 67 ккал/г-ион (281 кДж/г-ион) [17]. В результате выделяется теплота $Q_{\text{д.гидр}} = 281 \cdot 0,06 \sim 17$ кДж/г-экв. Эта теплота расходуется на отрыв от поверхности тех же 0,06 мг-экв/г катионов ($Q_{\text{М}} = 220 \cdot 0,06 \sim 13$ кДж/г-экв) и гидратацию оставшихся без катионов поверхностных атомов кислорода.

Энергия кислородной поверхности каолинита примерно равна энергии, характерной для изолированных ОН-групп поверхности аморфного кремнезема (силикагеля) – ~ 54 кДж/моль. Тогда на гидратацию "оголенных" атомов кислорода поверхности каолинита расходуется теплота $Q_{\text{ОН}} = 3$ кДж/моль [18].

Таким образом, суммарная теплота, выделяющаяся при переходе обменных катионов в диффузную часть двойного электрического слоя каолинита, может быть оценена как $Q_{\Sigma} = Q_{\text{д.гидр}} - Q_{\text{М}} - Q_{\text{ОН}} = 17 - 13 - 3 \sim 1$ кДж/г-ион. Эта оценка подчеркивает незначительную величину теплоты, выделяющейся за счет осмотического набухания слоистых силикатов, по сравнению с суммарной теплотой взаимодействия воды с каолинитом.

Суммарная интегральная теплота смачивания Na-формы глуховского каолинита равна $Q_0 = 32,3$ Дж/г (см.таблицу), а отнесенная к его емкости катионного обмена – 129 кДж/г-экв. Конечно, это значение включает и теплоту, выделяющуюся при формировании слоя осмотически связанной воды. Но сопоставление двух значений 1 кДж/г-экв и 129 кДж/г-экв показывает, что на долю слабосвязанной воды приходится < 1 % общей теплоты, выделяющейся при взаимодействии воды с каолинитом.

Далее рассмотрим еще одно доказательство, подтверждающее малое значение энергии, выделяющейся при формировании граничного слоя осмотически связанной воды.

Почвоведы в своих работах уже давно используют такую характеристику слабосвязанной воды, как почвенная влажность устойчивого

завядания растений. Эту влажность для многих практических целей предлагается считать "почвенной константой" [19]. Влажность завядания (ВЗ) связана с максимальной гигроскопичностью почвы (МГ) соотношением $VЗ = 1,34 МГ$ [20].

В науке об адсорбции и адсорбентах максимальной гигроскопичности соответствует предельный сорбционный объем V_s , определяемый по изотерме адсорбции паров воды при $P/P_s \rightarrow 1,0$; для каолинита $V_s = 0,23 \text{ см}^3/\text{г}$ (см.таблицу). Тогда $VЗ = 0,31 \text{ см}^3/\text{г} = 17,2 \text{ ммоль}/\text{г}$. Используя это значение и емкость условного монослоя глуховского каолинита $a_m = 1,15 \text{ ммоль}/\text{г}$, можно определить количество граничных слоев воды n и толщину прилегающего к поверхности каолинита водного слоя h : $n = 17,2 : 1,15 \approx 15$; $h = 15 \cdot 3 \text{ \AA} = 4,5 \text{ нм}$.

Влаге устойчивого завядания соответствует водный потенциал $\Psi = 1,5 \cdot 10^6 \text{ Па}$, равный всасывающему давлению, которое приравнивается к осмотическому давлению P [19]. Исходя из известного термодинамического соотношения $(dF/dV)T = -P$ [21] и при замене объема V толщиной водного слоя h , можно оценить изохорно-изотермический потенциал (свободную энергию) осмотически связанной с поверхностью каолинита воды:

$$-\Delta F = 15 \cdot 10^6 \text{ дн}/\text{см}^2 \cdot 45 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 6,75 \text{ дн}/\text{см} \sim 6,8 \text{ эрг}/\text{см}^2 = 6,8 \text{ мДж}/\text{м}^2.$$

Сопоставление этой величины со свободной поверхностной энергией каолинита $-\Delta F = \sigma_s = 460 \text{ мДж}/\text{м}^2$ (см.таблицу) показывает, что $-\Delta F$ осмотически связанной с каолинитом воды составляет около 1,5 % значения σ_s каолинита.

Теперь оценим энтальпийную и энтропийную составляющие потенциала ΔF . Для этого воспользуемся данными [22] по калориметрическому определению теплоты, выделяющейся при формировании осмотически связанной Na-монтмориллонитом воды. Вывод работы [23], что свойства водных слоев не зависят от природы поверхности глины и определяются только толщиной водных пленок на этой поверхности, позволяет это сделать. Тем более что и в [22], и в нашем исследовании используются Na-формы слоистых силикатов.

Таким образом, применительно к Na-каолиниту для правильного использования полученной в [22] зависимости $Q_{осм}(a)$, где a – количество осмотически связанной воды, необходимо из указанной зависимости выделить величину a , соответствующую толщине слоя $h = 4,5 \text{ нм}$. Из

приведенных ранее данных о половине геометрической поверхности Na-монтмориллонита и емкости его условного монослоя по парам воды находим, что значению $h = 4,5$ нм соответствуют величина $a \sim 2$ г/г и характерная для нее теплота смачивания $Q_{\text{осм}} = 27$ мкал/г = 113 мДж/г.

Отнесением этого значения к удельной поверхности каолинита получаем удельную теплоту смачивания минерала осмотически связанной водой: $Q_{\text{осм}} = 113 : 70 = 1,6$ мДж/м². Подставляя это значение в уравнение $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$, получаем $T\Delta S = 6,8 - 1,6 = 5,2$ мДж/м², или в энтропийных единицах $\Delta S = 5,2 : 293 \approx 0,018$ мДж/(м²·град). Данная величина сопоставима с избыточной энтропией поверхностных слоев воды на границе раздела вода – гелий [24]: $\bar{S} \cdot 10^9 = 0,5$ кал/(см²·град) = 0,021 мДж/(м²·град).

Такое сопоставление вполне корректно, так как плотность осмотически связанной Na- и Li-формами монтмориллонита воды [8] и шести поверхностных слоев жидкой воды [24] ниже ее объемной плотности. Количество водородных связей в обоих случаях меньше, чем в объемной воде [2, 9, 10, 24]. Количество молекул воды с разорванными Н-связями достигает 25 – 30 % [2, 9]. Все это приводит к положительной энтропии взаимодействия шести молекулярных слоев воды с поверхностью каолинита.

Выводы. Сопоставление значений энтальпийной и энтропийной составляющих ΔF показывает, что количество и свойства граничных слоев действительно регулируются энтропийной составляющей. Для науки о воде [10, 25] важно, однако, что впервые в настоящей работе дана количественная оценка роли энтальпии и энтропии в определении свойств граничных слоев слабосвязанной воды.

Резюме. Визначено ізохорно-ізотермічний потенціал ΔF взаємодії води, слабо (осмотично) зв'язаної з поверхнею каолініту. За величиною цей потенціал не перевищує 1,5 % вільної поверхневої енергії каолініту. Оцінено теплоту, що виділяється при взаємодії граничних шарів води з каолінітом. Ця теплота позитивна (відповідна ентальпія $\Delta H = Q$ від'ємна), але не перевищує 1 % сумарної інтегральної теплоти змочування. По даних ΔF і ΔH визначено ентропію ΔS слабо зв'язаної води. Цю ентропію співставлено з надлишковою ентропією поверхневих шарів рідкої води. Позитивний знак ентропії свідчить про більш розупорядковану структуру граничних шарів у порівнянні з об'ємною водою. Судячи з співвідношення величин ΔH і $T\Delta S$, осмотичне набухан-

ня глин визначається ентропійною складовою ізохорно-ізотермічного потенціалу.

Yu.I. Tarasevich

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF WATER WEAKLY BONDED TO THE SURFACE OF LAYER SILICATES

Summary

The isochoric-isothermal potential ΔF of the interaction of weakly (osmotically) bonded water with the kaolinite surface is determined. This potential does not exceed 1,5 % of the free surface energy of kaolinite. The heat Q which is released during the interaction between the kaolinite and adjacent water layers is estimated. This heat is shown to be positive (the corresponding enthalpy $\Delta H = Q$ is negative) but does not exceed 1 % of total integral heat of wetting. From the ΔF and ΔH values thus determined, the entropy of weakly bonded water is calculated. This entropy is compared with the excess entropy of boundary layers of liquid water. The fact that this entropy is positive indicates that the structure of water surface layers is more disordered as compared with that of bulk water. It can be concluded from the relation between ΔH and $T\Delta S$ values that the osmotic swelling of clays is governed by the entropy constituent of the isochoric-isothermal potential.

Список использованной литературы

- [1] *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 352 с.
- [2] *Тарасевич Ю.И.* Поверхностные явления на дисперсных материалах. – К.: Наук. думка, 2011. – 390 с.
- [3] *Van Olphen H.* An Introduction to Clay Colloid Chemistry. – New York e.a.: Wiley, 1977. – 318 p.
- [4] *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
- [5] *Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Лебідь О.В.* Колоїдна хімія. – Х.: Вид-во ХНУ ім. В.Н.Каразіна, 2012. – 500 с.
- [6] *Norrish K., Rausell-Colom J.A.* // Proc. 10 th Natl. Conf. "Clays and Clay Minerals" (Oxford, 1963). – Oxford: Pergamon Press, 1963. – P. 133 – 149.

- [7] *Smalley V.* Swelling and Colloid Stability. – London; New York: CRS Press, 2006. – 272 p.
- [8] *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наук. думка, 1981. – 207 с.
- [9] *Shen Y.R. Ostroverhov V.B.* // Chem.Rev. – 2006. – **106**, N4. – P. 1140 – 1154.
- [10] *Гулько В.М., Туров В.В., Горбик П.П.* Вода на межфазной границе. – К.: Наук. думка, 2009. – 694 с.
- [11] *Nakashima Y.* // Clays and Clay Minerals. – 2002. – **50**, N1. – P. 1 – 10.
- [12] *Манк В.В., Суюнова З.Э., Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* // Докл. АН СССР. – 1972. – **202**, №1. – С. 117 – 119.
- [13] *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Колориметрический анализ. – М.: Госхимиздат, 1951. – 408 с.
- [14] *Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И.* // Коллоид. журн. – 1976. – **38**, №1. – С. 188 – 191.
- [15] *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е.* // Там же. – 2012. – **74**, №1. – С. 121 – 124.
- [16] *Кульчицкий Л.И., Усьяров О.Г.* Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. – М.: Недра, 1981. – 178 с.
- [17] *Лилич Л.С., Хрипун М.К., Воронович А.Н.* // Проблемы современной химии координационных соединений. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975. – Вып.5. – С. 51 – 65.
- [18] *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – К.: Наук. думка, 1988. – 247 с.
- [19] *Слейчер Р.* Водный режим растений. – М.: Мир, 1970. – 365 с.
- [20] *Роде А.А.* Основы учения о почвенной влаге: В 2-х т. – Л.: Гидрометеозидат., 1969. – Т.2. – 287 с.
- [21] *Карпетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 583 с.
- [22] *Oliphant J.L., Low P.F.* // J. Colloid and Interface Sci. – 1982. – **89**, N2. – P. 366 – 373.
- [23] *Лоу Ф.Ф.* // Коллоид. журнл. – 1986. – **48**, №6. – С. 1081 – 1089.
- [24] *Хабаров В.Н., Русанов А.И., Кочурова Н.Н.* // Там же. – 1976. – **38**, №1. – С. 120 – 125.
- [25] *Гончарук В.В.* Наука о воде. – К.: Наук. думка, 2010. – 511 с.

Поступила в редакцию 21.09.2012 г.