

Оригинальная статья / Original article

УДК 544.7

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-159-168>

## Некоторые особенности барьерных качеств песков Юго-Западного Прибайкалья по отношению к типичным экологически агрессивным стокам

© А.А. Яковлева, Ч.Т. Нгуен, В.Т. До

Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
г. Иркутск, Российская Федерация

**Резюме:** Для определения барьерных качеств некоторых песков юго-западного побережья Байкала проведена оценка их удерживающей способности по отношению к таким агрессивным средам, как нефтепродукты (на примере бензиновой эмульсии) и бытовые стоки (на примере растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) и бытового жидкого моющего средства «Биолан»). Изучены пропускная способность песков по отношению к носителям, имитирующим бытовые стоки, и адсорбционная способность по отношению к индивидуальным ПАВ – типовым детергентам (олеат натрия, додецилсульфат натрия, гексадецилсульфат натрия и тетрадецил сульфат натрия). Установлено, что удерживающая способность песков, образцы которых взяты из разных мест юго-западного Прибайкалья, по отношению к нефтепродуктам и бытовым стокам различна. Так, по отношению к бензиновым стокам пески с побережья вблизи пос. Хужир имеют самую высокую удерживающую способность, далее она снижается для песков, отобранных вблизи г. Байкальск и пос. Ангасолка, и оказывается самой незначительной для песка из пади Обутеиха. Это различие объясняется многими факторами, значимым из которых является гранулометрический состав песка. По отношению к стокам бытового моющего средства «Биолан» удерживающая способность песков преимущественно оказывается зависимой от кристаллохимического состава, и лучшие качества в этой серии опытов продемонстрировал песок из Ангасолки, содержащий глинистый минерал антофиллит. Результаты адсорбционных исследований показали, что индивидуальные ПАВ могут адсорбироваться на поверхности минеральных частиц по молекулярному или мицеллярному механизму. Высказано предположение, что механизм адсорбции зависит как от кристаллографических особенностей минеральных адсорбентов, так и от состава и строения молекул ПАВ. Таким образом, показано, что по своим природным качествам пески юго-западного побережья Байкала могут служить защитным барьером для нижележащих почв и подземных вод.

**Ключевые слова:** пески, геохимический состав, фильтрующая способность, адсорбция, эмульсия, поверхностно-активное вещество, агрессивные стоки

**Информация о статье:** Дата поступления 20 мая 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

**Для цитирования:** Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т., До В.Т. Некоторые особенности барьерных качеств песков Юго-Западного Прибайкалья по отношению к типичным экологически агрессивным стокам. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 1. С. 159–168. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-159-168>

## Barrier property features of various sands of the South-Western Baikal region in relation to typical environmentally hazardous wastewater

Ariadna A. Yakovleva, Thuy Tr. Nguyen, Tuan V. Do

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

**Abstract:** To determine the barrier properties of some sands of the southwestern coast of Lake Baikal, their holding capacity of such aggressive substances as petroleum products (tested on the example of gasoline emulsion) and household wastewater (tested on the example of surface-active substances (surfactants) and a

common household liquid detergent "Biolan") was evaluated. The throughput capacity of sands with respect to carriers imitating domestic wastewater was studied along with the adsorption capacity with respect to individual surfactants – in this case, typical detergents (sodium oleate, sodium dodecyl sulphate, sodium hexadecyl sulphate and sodium tetradecyl sulphate). It was established that holding capacity with respect to oil products and domestic wastewater varies according to the different source locations of sand samples obtained from the southwestern Baikal region. For instance, sands from the Baikal lake coast near the village Khuzhir possess the highest holding capacity for gasoline effluent; this capacity decreases for the sand samples collected near Baykalsk and Angasolka, and is most insignificant for sand samples derived from Obuteikha. Although this difference may be attributed to many factors, the most significant of these is particle size distribution. In relation to the effluents of the Biolan household detergent, the holding capacity of the sands predominantly depends on the crystalline chemical composition, with the best properties in this series of experiments being demonstrated by the sand obtained from Angasolka containing the clay mineral antophyllite. The results of adsorption tests showed that individual surfactants can be adsorbed on the surface of mineral particles via a molecular or micellar mechanism. It has been suggested that the adsorption mechanism depends both on the crystallographic features of mineral adsorbents and on the composition and structure of surfactant molecules. Thus, it is shown that, in terms of their inherent qualities, natural sands occurring in the southwestern coast of Lake Baikal can serve as a protective barrier for underlying soils and groundwater.

**Keywords:** sands, geochemical composition, filtering capacity, adsorption, emulsion, surfactant, hazardous waste

**Information about the article:** Received May 20, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

**For citation:** Yakovleva AA, Nguyen ThT, Do TV. Barrier property features of various sands of the South-Western Baikal region in relation to typical environmentally hazardous wastewater. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):159–168. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-159-168>

## ВВЕДЕНИЕ

Оценка способности экосистемы к самовосстановлению и сохранению своего стабильного и неизменного состояния (несмотря на воздействия на нее) в настоящее время является важнейшей задачей.

Песчаный грунт – один из многих разновидностей почв, существующих на планете. Чаще пески находятся на берегах водоемов – озер, рек и морей, которые являются привлекательными местами отдыха многих людей. Многочисленные экологически агрессивные стоки, попадающие на пески, могут просачиваться и загрязнять водоемы вредными веществами. Процессы, происходящие в поверхностных слоях песчаных почв, имеют большое значение. Как правило, слои песка принимают на себя функцию барьеров на пути проникновения различных стоков в нижележащие слои, важные для подземных вод, жизни растений и животных<sup>1, 2</sup> [1].

Поглотительные свойства песчаных грунтов и их удерживающая способность являются важными в биобезопасности территории. Фильтрация через слой песка имеет сложный механизм и зависит как от характера песка (размер частиц, пористость и др.), так и от свойств фильтруемой жидкости. Знание свойств песков

помогает оценивать масштабы антропогенного воздействия на чистоту водного бассейна, разрабатывать меры в области охраны природы, поддерживать естественные возможности окружающей среды.

При оценке антропогенного воздействия на природу необходимо и важно выяснять механизм фильтрования различных стоков через природные поверхностные слои, оценивать их удерживающую способность и стойкость к деградации [2]. В зависимости от территории относительную значимость приобретают физические, биологические или химические аспекты фильтрования, например, в песках и крупнообломочных песчаных почвах передвижение жидкости в порах во многом зависит от ее характера<sup>2</sup>. При протекании раствора через слой фильтрующего материала механизм взаимодействия становится иным, потому что большую значимость при этом приобретают капиллярные силы, взаимодействие поверхностных сил с прилегающими слоями жидкости, водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса. Существенно меньшая по сравнению с порой частица (молекула или ион) с большой вероятностью останется на поверхности поры за счет адсорбции или ионного обмена [1]. Для таких частиц существенным становится заполнение микropop, так как они могут закрепляться не только

<sup>1</sup> Экологические проблемы: что происходит, кто виноват и что делать?: учеб. пособие для вузов / под ред. В.И. Данилова-Данильяна. М.: Изд-во МНЭПУ, 1997. 330 с.

<sup>2</sup> Николайкин Н.И., Николайкина Н.Е., Мелехова О.П. Экология: учебник для вузов; 8-е изд., перераб. и доп. М.: Академия, 2012. 572 с.

на внешней, но и на внутренней поверхности пор фильтрующего материала.

Значимость и вклад различных механизмов адсорбции в каждом конкретном случае фильтрования зависит от свойств фильтрующего слоя (пористости, особенностей рельефа и размера песчаных частиц и др.), а также от характера стока.

Целью исследования являлась количественная оценка удерживающей способности песков юго-западного побережья Байкала по отношению к экологически агрессивным стокам: нефтепродуктам (на примере бензиновой эмульсии) и бытовым стокам (на примере растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) и бытового жидкого моющего средства «Биолан»).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали пески, отобранные вблизи водной полосы поселков Ангасолка, Хужир и Черноруд, г. Байкальск, пади Обутеиха. Для упрощения введено

обозначение песков по месту отбора (табл. 1).

При подготовке минеральных образцов для коллоидно-химических исследований проводили очистку исходных песков от примесей, которая включала освобождение кусков минералов, отобранных непосредственно на местах, от органических включений и других нетипичных включений, заметных невооруженным глазом. После очистки пески готовили к дисперсионному (ситовому) анализу, чтобы получить представление об их фракционном составе [3].

Рассеивание на фракции проводили с помощью набора стандартных сит по известной методике, изложенной в работе [3]. В результате определены используемые в дальнейшем фракции с характерными размерами  $r$  и относительное содержание частиц  $f$  с размерами, близкими к характерным (табл. 2).

На основе теоретических представлений о рентгеноспектральном флуоресцентном анализе [4] определен минеральный состав песков (табл. 3).

**Таблица 1**

**Сокращенное обозначение песков**

**Table 1**

**Shortened name of sands**

Место отбора	г. Байкальск	пос. Ангасолка	падь Обутеиха	пос. Черноруд	пос. Хужир
Обозначение	П-1	П-2	П-3	П-4	П-5

**Таблица 2**

**Характеристика дисперсного состава песков**

**Table 2**

**Dispersed composition of sands**

Параметр	Песок				
	П-1	П-2	П-3	П-4	П-5
$r$ , мм	0,240	0,125	0,520	> 0,125	0,125
$f$ , %	75	93	83	85	72

**Таблица 3**

**Кристаллохимические характеристики песков**

**Table 3**

**Crystallochemical characteristics of sands**

Минерал	Формула	Песок				
		П-1	П-2	П-3	П-4	П-5
α-Кварц	SiO <sub>2</sub>	59,29	23,23	56,39	36,40	35,81
Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	—	—	—	17,67	—
Альбит	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	16,02	27,73	23,18	5,21	29,92
Анортоклаз	(Na,K)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	23,61	36,17	15,37	3,83	31,78
Диксит	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	2,29	1,58	1,39	—	0,70
Индиалит	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	1,79	2,52	3,67	—	2,74
Антофиллит	(Mg,Fe) <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ]	—	8,75	—	24, 21	—
Диалсид	CaMg[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	—	—	—	11,40	—

Для имитации стоков готовили различные носители в лабораторных условиях. Для водных эмульсий бензина отмеряли 1 мл бензина марки АИ-92, переносили в мерную коническую

колбу на 100 мл и доводили до метки водой.

Переливали эмульсию в мерный стакан на 500 мл и перемешивали в течение 5–10 мин на магнитной мешалке. Таким образом получали

исходную эмульсию, остальные эмульсии получали последовательным разбавлением исходной эмульсии вдвое, в результате получены эмульсии концентрацией 1; 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625; 0,03125 и 0,015625 % об.

В качестве ПАВ были выбраны чистые препараты (олеат натрия, додецилсульфат натрия, тетрадецилсульфат натрия и гексадецилсульфат натрия), а также жидкое моющее средство «Биолан», популярное у населения. Перечисленные соли относятся к широко применяемым детергентам, их использование в исследованиях позволяет выявлять некоторые детали при рассмотрении механизмов поверхностных явлений.

Растворы ПАВ готовили из навесок препаратов марки ч.д.а., использовали типовую методику, применяемую в адсорбционных исследованиях. Полученные растворы имели концентрацию от 0,05 до  $7,8125 \cdot 10^{-5}$  М. Аналогично, разведением вдвое, приготовлены растворы моющего средства «Биолан» с концентрациями 10; 5; 2,5; 1,25; 0,625 и 0,3125 % об.

Были применены два способа определения удерживающей способности песчаных фильтров.

1. Способность песков удерживать загрязняющие вещества оценивали, пропуская различные носители через слои песка в бюретке с краном на шлифе (методика аналогична методу определения статической емкости ионитов). При этом в ходе опытов контролировали время прохождения исследуемого носителя при известном его начальном объеме, выдерживая постоянной или высоту слоя песка (в серии опытов), или его массу (в других сериях). Прошедшую через слой песка жидкость (сток) собирали для определения изменения концентрации активного агента.

2. При оценивании способности песков к адсорбции к навескам песков в конические колбы приливали известный объем раствора ПАВ, хорошо перемешивали и оставляли для осаждения частиц песка до тех пор, пока надосадочная жидкость не становилась прозрачной. Для количественных оценок определяли поверхностное натяжение, измеряли удельную электрическую проводимость и оптическую плотность. Удерживающую способность рассчитывали по соотношению:

$$S = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V,$$

где  $C_0$  и  $C$  – исходная и конечная концентрация растворов соответственно;  $m$  – навеска песка;  $V$  – объем раствора, находящегося в контакте со слоем песка.

Размерность величин удерживающей способности  $S$ , как следует из размерностей концентраций используемых жидких сред, оказывается

неодинаковой, но это не влияет на достижение цели.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показано содержание бензина в стоках после фильтрации эмульсий через слои песков толщиной 5 см.

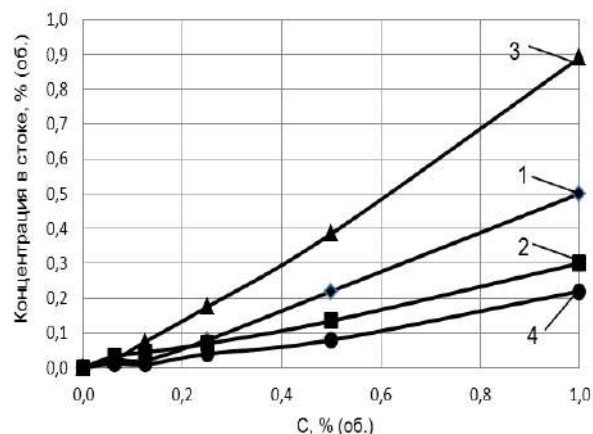


Рис. 1. Влияние типа песка на содержание бензина в фильтрате (толщина слоя 5 см): 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-5

Fig. 1. Effect of the sand type on the benzene content in the filtrate (layer thickness 5 cm): 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-5

При всех исходных концентрациях бензиновых эмульсий влияние дисперсности барьерного слоя проявляется следующим образом: чем больше размер частиц песка, тем менее выражена его удерживающая способность. Через самый крупнозернистый песок – П-3, бензиновые эмульсии истекают быстро и с выносом большей части органической фазы (несмотря на сложный рельеф поверхности зерен). Песок П-1 дает двукратное снижение концентрации бензина в стоке и характеризуется умеренной поглощательной способностью. Удерживание до 70–80 % бензина из эмульсии у песков П-2 и П-5 объясняется их близким гранулометрическим составом.

Для всех типов песков увеличение толщины фильтрующего слоя от 2 до 5 см приводит к снижению бензина в стоках (рис. 2).

Жидкое моющее средство «Биолан» является сложным по составу раствором, его моющее действие обеспечено комплексом веществ, среди которых: от 5 до 15 % анионогенных ПАВ, до 5 % неионогенных ПАВ, соль этилендиаминтетрауксусной кислоты и др. На рис. 3 показано, как изменяется концентрация «Биолана» в фильтратах после прохождения носителя через слои различных песков толщиной 5 см (закономерность аналогична для слоя песка высотой 2 см).

В этой серии опытов видна независимость удерживающей способности от зернистости фильтрующего слоя.

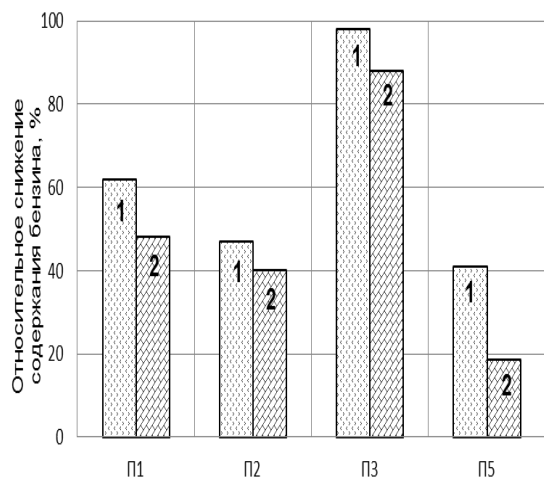


Рис. 2. Содержание бензина в фильтрате: слой песка 2 (1) и 5 (2) см

Fig. 2. Benzene content in the filtrate: the sandy layer 2 (1) and 5 (2) cm

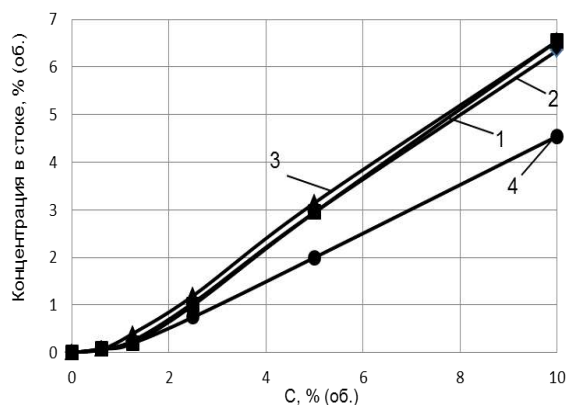


Рис. 3. Содержание моющего средства «Биолан» в фильтрате (толщина слоя 5 см): 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-5

Fig. 3. Content of detergent "Biolan" in the filtrate (layer thickness 5 cm): 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-5

Пески П-1, П-3 и П-5 с разной степенью дисперсности удерживают моющее средство практически одинаково. Песок П-2, близкий по дисперсности песку П-5, показывает количественно иные результаты. Для их объяснения, очевидно, необходимо рассматривать минеральный состав песков и находить какие-либо закономерности, связанные с кристаллохимическими особенностями, например, с содержанием  $\alpha$ -кварца. Как известно, оксид кремния встречается не только в виде правильных гексагональных кристаллов кварца, но также в виде составной части многих минералов [5–7]. Среди них различают кристаллические (имеющие решетчатую структуру), слоистые или волокнистые минералы. Это деление очень важно при рассмотрении механизмов поверхностных явлений, так как определяет особенности и энергетическую неоднородность кристаллографических плоскостей, на которых происходит удержание тех или иных частиц из раствора.

Структура кристаллических минералов часто напоминает структуру самого кварца, но в ней некоторые тетраэдры  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  заменены тетраэдрами  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  и имеются дополнительные ионы (обычно ионы щелочных или щелочноземельных элементов). К алюмосиликатным минералам этой группы относятся альбит и анортотлаз. Их характерная особенность заключается в том, что число атомов кислорода в элементарной кристаллической решетке точно вдвое превышает сумму атомов алюминия и кремния, что объясняет predisposition внешних граней решетки к накоплению зарядов на поверхности и формирование ионных слоев [8]. Теоретически в состав альбита входит 68,74 %  $\text{SiO}_2$ , а анортотлаз отличается от альбита только тем, что имеет несколько большее содержание оксидов щелочных металлов ( $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ), поэтому было определено суммарное содержание данных минералов в песках (табл. 4).

Таблица 4

Суммарное содержание оксида кремния в различных песках

Table 4

Total content of silicon oxide in the various sands

Минерал	Формула	Песок			
		П-1	П-2	П-3	П-5
$\alpha$ -Кварц	$\text{SiO}_2$	59,29	23,23	56,39	35,81
Альбит	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	16,02	27,73	23,18	29,92
Аанортотлаз	$(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	23,61	36,17	15,37	31,78
Суммарно		98,92	80,63	94,94	97,91

Высокое содержание кварца характерно для песков П-1, П-3 и П-5, их минералогическая схожесть очевидна. Отличие песка П-2 проявляется не только в уменьшенной сумме  $\text{SiO}_2$ -содержащих минералов, но еще и в присутствии 8,75 % антофиллита  $(\text{Mg},\text{Fe})_7(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$  – силиката со слоистой структурой, для решетки которого свойственны бесконечные двойные кремнекислород-

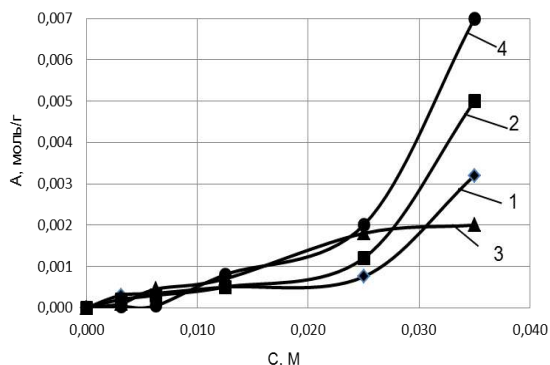
ные цепочки. Алюмосиликаты со слоистой структурой отличаются большей predisposition к адсорбции по сравнению с минералами с решетчатой структурой [9]. Таким образом, в полученных результатах отражается зависимость взаимодействия моющего средства «Биолан» от характерных поверхностных свойств песчинок. Песок П-2 за счет присутствия минерала со слои-



стой структурой, благоприятной для адсорбции анионоактивного ПАВ, способен удерживать большее количество загрязняющего вещества.

Высокую способность песка П-2 удерживать ПАВ подтверждают результаты адсорбционных исследований, в которых использованы растворы чистых химических веществ – органических солей натрия (олеата и алкилсульфатов натрия).

Представленные на рис. 4 изотермы адсорбции олеата натрия на песках в своем большинстве не соответствуют типичным L-изотермам.



**Рис. 4.** Адсорбция олеата натрия на песках: 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-5

**Fig. 4.** Adsorption of sodium oleate on sands: 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-5

Изотерма по типу мономолекулярной адсорбции, имеющая адсорбционное плато, характеризует только песок П-3, отобранный в пади Обутеиха. Крупные включения этого песка в упаковке дают большие межзеренные пространства, через которые различные стоки должны были бы вымываться без затруднений (как в случае с бензиновыми эмульсиями). При пропускании раствора олеата натрия через песок П-3 вначале происходит активное удерживание ПАВ из раствора. Очевидно, поверхность частиц в силу предрасположенности к адсорбции покрывается молекулярной пленкой ПАВ, а затем удерживающая способность исчерпывается. В рассмотренном диапазоне концентраций олеата натрия песок П-3 по сравнению с другими песками имеет минимальную величину адсорбции.

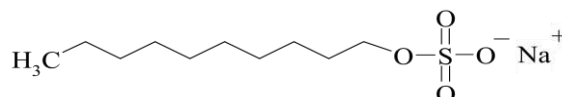
Остальные изотермы в рассмотренном диапазоне концентраций раствора демонстрируют возрастающий характер. Способность поверхности песчаных частиц удерживать ПАВ не достигает пределов, очевидно, что они способны удерживать гораздо большее количество ПАВ. Насыщенность песка П-3 по отношению к олеату натрия можно объяснить мицеллярным механизмом адсорбции, поскольку рассмотренный диапазон концентраций превышает критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) [10].

В целом максимальные величины адсорбции олеата натрия песками (см. рис. 4) симбатны с соотношениями, которые проявляются при про-

пуская через пески бензиновых эмульсий (см. рис. 2).

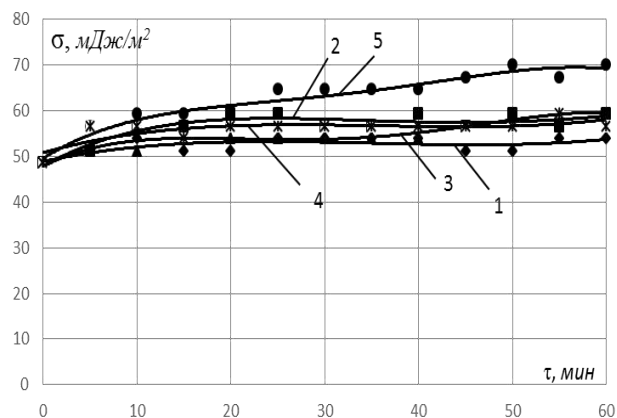
В серии опытов с солями алкилсульфатов натрия использованы 5 типов песка, все они имели одинаковый фракционный состав. Опыты проведены при комнатной температуре (20 °C), для которой известны значения ККМ [10–13]. Длительность эксперимента определена при отработке методики исходя из условий достижения адсорбционного равновесия.

Все соли являются первичными по положению сульфатной группы и имеют идентичное строение:



При переходе от додецилсульфата к тетра- и гексадецилсульфатам натрия длина цепи увеличивается на два радикала  $-\text{CH}_2$  [13, 14].

Свойства ПАВ также во многом аналогичны, снижение поверхностного натяжения воды при растворении этих солей приблизительно одинаково, например, при исходной концентрации  $0,05 \text{ моль/дм}^3$  поверхностное натяжение снижается в среднем до  $50 \pm 5 \text{ мДж/м}^2$ . На рис. 5 показано регенерирование воды при пропускании растворов тетрадецилсульфата натрия  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_4\text{Na}$  через разные пески.



**Рис. 5.** Поверхностное натяжение раствора тетрадецилсульфата натрия при адсорбции на песках: 1 – П-1; 2 – П-2; 3 – П-3; 4 – П-4; 5 – П-5

**Fig. 5.** Surface tension of sodium tetradecyl sulfate solution when adsorbed on sand: 1–П-1; 2–П-2; 3–П-3; 4–П-4; 5–П-5

Оказывается, что за 1 ч опыта вода способна полностью восстановить начальное поверхностное натяжение (при 20 °С 72,75 мДж/м<sup>2</sup>) только фильтрацией через песок П-4. Предрасположенность данного песка к поглощению ПАВ из растворов связана, очевидно, с присутствием в его составе кальцита и глинистых составляющих (антофиллита). На рис. 6 для примера представлены изотермы адсорбции алкилсульфатов натрия на песке П-2.

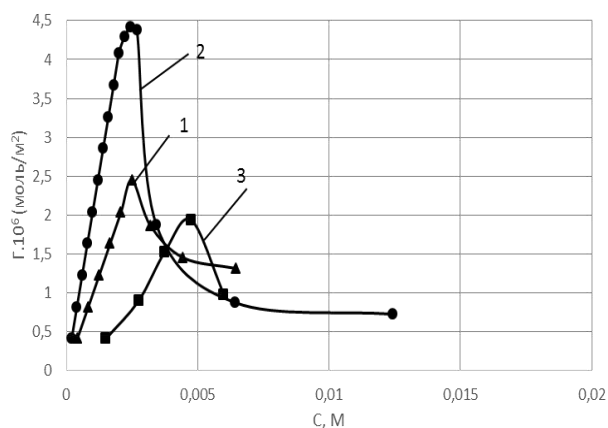


Рис. 6. Адсорбция алкилсульфатов натрия на песке П-2: 1 –  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ; 2 –  $C_{14}H_{29}SO_4Na$ ; 3 –  $C_{16}H_{33}SO_4Na$

Fig. 6. Adsorption of sodium alkyl sulfates on sand П-2: 1 –  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ; 2 –  $C_{14}H_{29}SO_4Na$ ; 3 –  $C_{16}H_{33}SO_4Na$

Не только представленные на рис. 6, но и все изотермы адсорбции имеют весьма своеобразный вид: при небольших концентрациях рас-

творов величины адсорбции растут, хотя и в разной степени, после достижения максимума часто и достаточно резко снижаются. При анализе положения максимального значения адсорбции ПАВ ( $\Gamma_{max}$ ) на изотермах выявляются некоторые закономерности (табл. 5).

Из представленного обобщения следует, что на всех песках додецилсульфат натрия адсорбируется по мономолекулярному механизму. Однако монослой на поверхности кристаллов оказывается ненасыщенным и нестабильным. Наоборот, гексадецилсульфат натрия адсорбируется по мицеллярному механизму, но и в этом случае насыщение поверхности частицами ПАВ не происходит. Это обстоятельство достаточно характерно для минеральных адсорбентов со сложным минералогическим составом и неоднородной энергетикой поверхности [15–17]. Вероятно, сказывается и то, что имея большую молекулярную массу и длинный углеводородный радикал, гексадецилсульфат натрия агрегируется в крупные рыхлые клубки, не экранирующие поверхность и не препятствующие доступу к ней других частиц.

Таблица 5

Концентрация ПАВ при максимальном значении адсорбции  $C(\Gamma_{max})$  для разных песков

Table 5

Surfactant concentration at the maximum adsorption value  $C(\Gamma_{max})$  for different sands

ПАВ	ККМ, М	Песок	$C(\Gamma_{max})$ , М	Соотношение
Додецилсульфат натрия	$8,2 \cdot 10^{-3}$	П-1	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$C(\Gamma_{max}) < \text{ККМ}$
		П-2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	
		П-3	$3,0 \cdot 10^{-3}$	
		П-5	$5,0 \cdot 10^{-3}$	
Тетрадецилсульфат натрия	$2,05 \cdot 10^{-3}$	П-1	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$C(\Gamma_{max}) \approx \text{ККМ}$
		П-2	$2,8 \cdot 10^{-3}$	
		П-3	$2,5 \cdot 10^{-3}$	
		П-5	$5,0 \cdot 10^{-3}$	
Гексадецилсульфат натрия	$0,45 \cdot 10^{-3}$	П-1	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$C(\Gamma_{max}) > \text{ККМ}$
		П-2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	
		П-3	$10,0 \cdot 10^{-3}$	
		П-5	$5,0 \cdot 10^{-3}$	

Для тетрадецилсульфата натрия диапазон концентраций, соответствующих  $C(\Gamma_{max})$ , оказывается практически соизмеримым, точнее, лишь немного превышающим ККМ. Значения величин адсорбции вопреки известному правилу Траубе для гомологов для тетрадецилсульфата натрия оказываются самыми большими. На наш взгляд, в этом проявляется суммарный эффект, обусловленный различными физическими явлениями, сопровождающими мицеллообразование, и прежде всего форма и размеры агрегата на разных стадиях (в виде зародышей, растущих частиц и сформировавшихся сфер), а также эффекты, связанные с деформированностью адсорбентов, что подтверждается данными других авторов [14–17].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что удерживающая способность песков Юго-Западного Прибайкалья по отношению к таким агрессивным средам, как нефтепродукты или бытовые стоки, неодинакова.

По отношению к бензиновым стокам удерживающая способность песков оказывается зависимой от гранулометрического состава и располагается в ряду П-3 < П-2 < П-1 < П-5.

По отношению к стокам бытового моющего средства «Биолан» преимущественной оказывается зависимость от кристаллохимического состава, удерживающая способность располагается в ряду (П-1, П-3, П-5) < П-2.

Песок П-2 хорошо адсорбирует все индивидуальные ПАВ, а также моющее средство

«Биолан». Отклики песков П-3 и П-5 на адсорбцию в использованных средах оказываются схожими, однако песок П-1, неплохо удерживая смесь «Биолан», по отношению к индивидуальным ПАВ проявляет себя неоднозначно. На этом песке адсорбция олеата натрия максимальна, а гексадецилсульфата натрия, наоборот, минимальна, додецилсульфат и тетрадецилсульфат занимают промежуточное положение. Предположение, что в данном случае проявляется влияние сразу нескольких факторов (характер поверхностных граней кристаллов; деформируемость

адсорбентов; механизм адсорбции, совмещенной с мицеллообразованием, и др.), позволяет объяснить полученные результаты.

Таким образом, показано, что по своим природным качествам пески юго-западного побережья Байкала могут служить защитными барьерами для нижележащих почв и подземных вод. Однако при этом возникает вопрос, находящийся за пределами проведенных исследований: насколько сами пески стойки в условиях постоянно возрастающей антропогенной нагрузки.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Марутовский Р.М., Рода И.Г. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. М.: Химия, 1983. 288 с.

2. Орадовская А.Е., Лапшин Н.Н. Санитарная охрана водозаборов подземных вод. М.: Недра, 1987. 167 с.

3. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов; 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1987. 264 с.

4. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.

5. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.

6. Томашпольский Ю.Я. Поверхностная автосегрегация в химических соединениях. М.: Научный мир, 2013. 207 с.

7. Томашпольский Ю.Я. Сегрегационные явления на поверхности кристаллов химических соединений // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. N 6. С. 871–882. <https://doi.org/10.7868/S004453718060031>

8. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопродный: Интеллект, 2016. 568 с.

9. Израелашвили Д.Н. Межмолекулярные и поверхностные силы / пер. с англ. И.М. Охапкина, К.Б. Зельдович. М.: Научный мир, 2011. 456 с.

10. Яковлева А.А., Чыонг С.Н., Придатченко Ю.В., Шуваева Е.М. К вопросу о критической концентрации мицеллообразования олеата натрия // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2013. N 1 (4). С. 105–111.

11. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б.,

Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства / пер. с англ. Н.В. Коноваловой [и др.]. М.: Мир, 1966. 320 с.

12. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / пер. с англ. Г.П. Ямпольской; под ред. Б.Д. Сумма. М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.

13. Русанов А.И., Щёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ; 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2016. 612 с.

14. Kuznetsov V.S., Badelin V.G., Tyunina E.Yu., Zherdev V.P. Properties of micellar solutions of sodium decyl sulfate at relatively high concentrations // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019. Vol. 93. Issue 4. P. 674–681. <https://doi.org/10.1134/S0044453719040174>.

15. Tovbin Y.K. Deformability of adsorbents during adsorption and principles of the thermodynamics of solid-phase systems // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91. Issue 9. P. 1621–1634. <https://doi.org/10.1134/S0036024417090308>

16. Yakovlev V.Y., Fomkin A.A., Tvardovski A.V. Adsorption and deformation phenomena at the interaction of CO<sub>2</sub> and a microporous carbon adsorbent // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 268. Issue 1. P. 33–36. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00696-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00696-9)

17. Shkilev V.P., Lobanov V.V. Thermodynamics of adsorption on deformable adsorbents // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91. N 4. P. 758–765. <https://doi.org/10.1134/S0036024417040276>

#### REFERENCES

1. Koganovskii AM, Klimenko NA, Levchenko TM, Marutovskii RM, Roda IG. *Wastewater treatment and use in industrial water supply*. Moscow: Khimiya; 1983. 288 p. (In Russian)

2. Oradovskaya AE, Lapshin NN. *Sanitary protection of groundwater intakes*. Moscow: Nedra; 1987. 167 p. (In Russian)

3. Kouzov PA. *Fundamentals of analysis of the dispersed composition of industrial dusts and crushed materials*. Leningrad: Khimiya; 1987.

264 p. (In Russian)

4. Revenko AG. *X-ray fluorescence analysis of natural materials*. Novosibirsk: Nauka; 1994. 264 p. (In Russian)

5. Tovbin YK. *Molecular Theory of Adsorption in Porous Bodies*. Moscow: Fizmatlit; 2012. 624 p. (In Russian)

6. Tomashpol'skii YuYa. *Surface autosegregation in chemical compounds*. Moscow: Nauchnyi mir; 2013. 207 p. (In Russian)



7. Tomashpol'skii YuYa. Segregation phenomena on the surface of crystals of chemical compounds. *Zhurnal fizicheskoi khimii* = Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018;92(6):871–882. (In Russian) <https://doi.org/10.7868/S0044453718060031>

8. Roldugin VI. *Physicochemistry of the surface*. Dolgoprudnyi: Intellekt; 2016. 568 p. (In Russian)

9. Israelachvili JN. *Intermolecular and surface forces*. London: Academic press, 1991. (Russ. ed.: Israelachvili JN. *Mezhmolekulyarnye i poverkhnostnye sily*. Moscow: Nauchnyi mir; 2011. 456 p.)

10. Yakovleva AA, Nam TX, Pridatchenko YuV, Shuvaeva EM. About the critical micelle concentration of sodium oleate. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2013;1:105–111. (In Russian)

11. Shinoda BK, Nakagawa T, Tamamushi B-I, Isemura T. *Colloidal surfactants. Some Physicochemical Properties*. Academic Press; 310 p. (Russ. ed.: Shinoda K, Nakagawa T, Tamamushi B, Isemura T. *Kolloidnye poverkhnostno-aktivnye veshchestva. Fiziko-khimicheskie svoystva*. Moscow: Mir; 1966. 320 p.)

12. Holmberg K, Jonsson B, Kronberg B, Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. 2nd ed. John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, 2003. 562 p. (Russ. ed.: Holmberg K, Jonsson B,

Kronberg B, Lindman B. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva i polimery v vodnykh rastvorakh*. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy; 2007. 528 p.)

13. Rusanov AI, Shchyokin AK. *Micelle Formation in Surfactant Solutions*. St. Petersburg: Lan'; 2016. 612 p. (In Russian)

14. Kuznetsov VS, Badelin VG, Tyunina EYu, Zherdev VP. Properties of micellar solutions of sodium decyl sulfate at relatively high concentrations. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019;93(4):674–681. <https://doi.org/10.1134/S0044453719040174>

15. Tovbin YK. Deformability of adsorbents during adsorption and principles of the thermodynamics of solid-phase systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(9):1621–1634. <https://doi.org/10.1134/S0036024417090308>

16. Yakovlev VY, Fomkin AA, Tvardovski AV. Adsorption and deformation phenomena at the interaction of CO<sub>2</sub> and a microporous carbon adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003;268(1):33–36. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00696-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00696-9)

17. Shkilev VP, Lobanov VV. Thermodynamics of adsorption on deformable adsorbents. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(4):758–765. <https://doi.org/10.1134/S0036024417040276>

#### **Критерии авторства**

Яковлева А.А., Нгуен Т.Ч., До Т.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Яковлева А.А., Нгуен Т.Ч., До Т.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

#### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.*

#### **СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

**Яковлева Ариадна Алексеевна**,  
д.т.н., профессор,  
Иркутский национальный исследовательский  
технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
Российская Федерация,  
✉ e-mail: ayakovistu@mail.ru

**Нгуен Чунг Тхуй**,  
Аспирант,  
Иркутский национальный исследовательский  
технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
Российская Федерация,  
e-mail: nguyentrunghuy\_irk@mail.ru

#### **Contribution**

Ariadna A. Yakovleva, Thuy Tr. Nguyen, Tuan V. Do carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Ariadna A. Yakovleva, Thuy Tr. Nguyen, Tuan V. Do have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

#### **Conflict of interests**

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.*

#### **INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

**Ariadna A. Yakovleva**,  
Dr. Sci. (Engineering), Professor  
Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,  
Russian Federation,  
✉ e-mail: ayakovistu@mail.ru

**Thuy Tr. Nguyen**,  
Postgraduate Student,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,  
Russian Federation,  
e-mail: nguyentrunghuy\_irk@mail.ru

**До Ван Туан**

Магистрант  
Иркутский национальный исследовательский  
технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
Российская Федерация,  
e-mail: dovantuan040389@gmail.com

**Tuan V. Do,**

Master Student,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,  
Russian Federation,  
e-mail: dovantuan040389@gmail.com