

УДК 624.131.37+620.179.118.2

НЕОДНОРОДНОСТЬ СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ ПОЧВ И ПОЧВООБРАЗУЮЩИХ ПОРОД

© 2022 г. О. А. Софинская^а, *, А. В. Костерин^а, А. А. Галеев^а^аКазанский (Приволжский) федеральный университет, Кремлевская, 4, Казань, 420008 Россия

*e-mail: ushik2001@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.

После доработки 02.10.2021 г.

Принята к публикации 27.10.2021 г.

Исследован ряд почв и почвообразующих пород на предмет формирования неоднородной смачиваемости при участии остаточного гидрофобного загрязнения в лабораторном эксперименте. Цель исследования — определение характерных контактных углов смачивания почв и почвообразующих пород в различных экспериментальных ситуациях. Контактный угол смачивания измерялся методом прикрепленного пузырька, суть которого заключается в прикреплении пузырька воздуха к горизонтальной поверхности препарата образца, погруженного в воду, с последующим измерением контактного угла смачивания по профилю фотоизображения пузырька. Образцы искусственно гидрофобизировали с помощью сред, содержащих менее 1% от веса продуктов разложения нефти и адаптированную к ним микрофлору. Выявлена зависимость типов и параметров статистических распределений контактного угла смачивания от условий гидрофобизации. Установлено, что формирование гидрофобности образцов происходило при участии привнесенного органического вещества в условиях неполного влагонасыщения. Результаты исследования могут быть полезны для оценки и прогноза воздействия гидрофобных загрязнителей и почвоулучшителей, а также при совершенствовании методик определения контактного угла смачивания на поверхности почв.

Ключевые слова: гидрофобные и гидрофильные участки почв, бимодальное распределение, остаточное гидрофобное загрязнение почв, метод прикрепленного пузырька, эффект минерализованных шариков

DOI: 10.31857/S0032180X22030133

ВВЕДЕНИЕ

Смачиваемость имеет самостоятельное значение в исследовании почв и почвообразующих пород, поскольку влияет на высоту капиллярного поднятия жидкостей, фазовую проницаемость, трение при вязком течении, водоудерживающую/водоотталкивающую способность и эродируемость [5, 7, 10, 14, 22, 29].

Количественная оценка степени смачиваемости почв преимущественно производится путем измерения контактного (краевого) угла (КУ) смачивания [12]. Для прямого определения КУ методом “сидящей капли” (модификацией которого является и метод прикрепленного пузырька) используется проекция на вертикальную плоскость изображения капли, помещенной на горизонтальную поверхность препарата, и в точке периметра контакта трех фаз (твердая поверхность—жидкость—газ) измеряется угол, который образует касательная к поверхности раздела жидкость—газ с твердой поверхностью (рис. 1). Принято разделять поверхности на гидрофильные, для которых КУ находится в пределах 0°—

90°, и гидрофобные, которые характеризуются КУ 90°—180°.

Стандартная схема подготовки порошковых препаратов почв и горных пород для прямого измерения КУ разработана эмпирическим путем и включает в себя следующие операции: дробление образца до состояния порошка, нанесение и закрепление порошка на плоской подложке с приклеиванием, уплотнение порошка на плоской подложке с приложением давления в диапазоне 0.5 кПа—500 МПа [1, 17]. Получаемые таким образом почвенные препараты обладают неоднородной смачиваемостью [12] из-за сложного минерального состава, случайной ориентации органических молекул и кристаллических граней минеральных частиц, неравномерного заполнения мелкими частицами областей между более крупными зернами, захваченного воздуха в порах шероховатой поверхности и пр. Кроме того, посадка капли или пузырька на поверхность не является одномоментным процессом, и в течение некоторого времени до достижения равновесной формы движущийся периметр контакта трех фаз

взаимодействует с различными типами неоднородностей: молекулами органического вещества, гидрофильными и гидрофобными почвенными частицами, что может сопровождаться перераспределением вещества в области границы раздела сред [20, 27, 30]. Примерами подобной самопроизвольной агрегации гидрофобных частиц на поверхностях раздела сред служат процессы флотации [3], а также формирования гидрофобных структур “liquid marble” в почвах и грунтах, которые при определенных условиях могут существенно снижать их эрозионную устойчивость и инфильтрационную способность [16, 25]. Следствием многообразия взаимодействий на неоднородных шероховатых поверхностях является отмечаемый многими исследователями широкий разброс измеряемых значений КУ не только на разных участках поверхности одного образца [6, 14, 23, 29], но и в разных точках одного периметра контакта трех фаз [24].

Разница между максимальным и минимальным наблюдаемыми контактными углами дает ценную информацию и может служить мерой как пространственной, так и динамической неоднородности смачивания поверхности [12, 27]. Для получения обобщенной характеристики распределения смачиваемости образцов результаты измерений подвергаются статистической обработке по представительной выборке [24]. При этом в публикациях, посвященных измерениям КУ, отмечается отсутствие единого подхода к статистической обработке даже для определения среднего значения наблюдаемых КУ, вычисляемых либо как среднее арифметическое самих углов [8, 19, 24], либо как угол, соответствующий среднему арифметическому их косинусов [21, 26]. Кроме того, представление о нормальном законе распределения измеряемых величин, принимаемое при вычислении оценок параметров распределений, не учитывает теоретическое ограничение на диапазон углов $0^\circ \leq \theta < 180^\circ$, а также ряд других специфических особенностей угловых величин, включая процедуру усреднения. Для статистической обработки угловых и временных (периодических) измерений принято использовать распределение фон Мизеса–Тихонова [9], которое является аналогом одномерного нормального распределения на круге, и его функция плотности вероятности также определяется двумя параметрами: μ — среднее направление и κ — параметр концентрации. Параметр концентрации κ по смыслу является обратной величиной дисперсии в случае нормального распределения: чем больше его значение, тем более сконцентрировано распределение относительно среднего направления. С ростом значения параметра κ распределение фон Мизеса–Тихонова асимптотически приближается к нормальному $N(a, \sigma^2)$ с параметрами $a = \mu$ и $\sigma = (2\sqrt{\kappa})^{-1}$ [9].

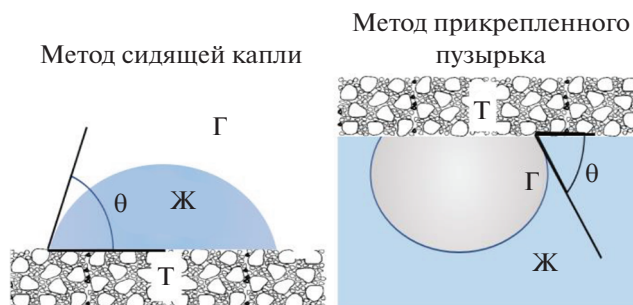


Рис. 1. Схемы измерения контактного угла смачивания θ в методе сидящей капли и прикрепленного пузырька: Т — твердая поверхность, Ж — жидкая фаза (вода), Г — газовая фаза (воздух).

Указанное асимптотическое свойство углового распределения может служить критерием правомерности сравнения результатов, полученных с применением этих двух распределений.

Цель работы заключалась в исследовании формирования неоднородной смачиваемости почв и почвообразующих пород на разной стадии выветривания и при участии остаточного гидрофобного загрязнения в лабораторных условиях. Генеральная гипотеза исследования предполагала, что гидрофобизация поверхности частиц почв и почвообразующих пород возможна даже небольшими по массе количествами гидрофобного вещества, но при этом заражение поверхности гетеротрофной микрофлорой, адаптированной к загрязнению, может приводить со временем к ее гидрофилизации даже по сравнению с незагрязненной, вследствие переключения потребителей органического углерода с загрязнителя на автохтонное вещество почвы. Обоснованием этой гипотезы служит тот факт, что микроорганизмы, способные окислять нефтяные углеводороды, стимулируются гумусовыми веществами [11]. Методика исследования включала разработку способа подготовки порошковых препаратов почв и почвообразующих пород для измерения КУ методом прикрепленного пузырька, статистический анализ распределения измеренных КУ, оценку влияния на смачиваемость таких факторов почвообразования, как микробиологическая деятельность и степень метаморфизации органического вещества, генезис почвообразующей породы, гидроморфизм. Результаты измерения КУ приведены в сравнении с измеренными методом сидящей капли.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования взяты глинистые почвы и почвообразующие породы разного минерального состава, находящиеся на разной стадии выветривания и литогенеза.

Таблица 1. Характеристика образцов (пояснения в тексте)

Показатель	Образец					
	ЧВ	КА	Ф	Бт	МК	БМ
	тип препарата					
	А, Б, Д1, Д2, Д3	А, Г, Д1	А, Б, Д1	А, Б, Г, Д1	А, Б	А, Б, Д1
Влажность при полном влаго-насыщении, %	60	53	59	64	—	61
C _{орг} исходный, % с. в.	5.86	3.42	0.90	0.88	0.41	0.33
C _{орг} после опыта Г/Д1, % с. в.	—/6.26	2.49/2.63	—/1.36	0.78/0.84	—	—/0.81
Потери* C _{орг} Г/Д1, % с. в.	—/0.60	1.93/1.79	—/0.54	1.10/1.04	—	—/0.52
Потери веса при 525°C, % с.в.	6.90	6.16	4.66	1.20	3.06	4.28
Химически связанная вода минералов**, % с. в.	1.04	2.74	3.76	0.32	1.60	3.95
Толщина слоя порошка на препаратах, мкм	170–260	270–340	140–190	100–220	140–220	—

Примечание. % с. в. — % массы сухого вещества.

* Потери рассчитаны как разность суммы исходного C_{орг} (по бихроматной окисляемости) и 1% питательной среды и C_{орг} после опыта.

** Рассчитана как разность исходного C_{орг} (по бихроматной окисляемости) и потери веса при прокаливании.

Изучены эталонные поверхности, шероховатые поверхности условно мономинеральных, полиминеральных глинистых, органо-минеральных образцов. Такой подход к выбору объектов продиктован необходимостью экспериментально охарактеризовать неоднородность смачиваемости, примененный метод прикрепленного пузырька для ее оценки и предлагаемый способ подготовки порошкового препарата. Для песчаных грунтов метод прикрепленного пузырька непригоден, так как несвязные грунты плохо удерживаются клейким слоем препарата.

Отбор образцов. Ниже приведен список условий отбора образцов, из которых готовились опытные порошковые препараты, вместе с обозначениями, использованными в схеме опыта: ЧВ — пахотный слой под паром выщелоченного чернозема (Luvic Chernozem) Алексеевского района Республики Татарстан; КА — аллювиальный илистый суглинок (Fluvial Loam), неуплотненный, отобранный в месте выноса родника в с. Кончезеро на западном берегу Онежского озера, Республика Карелия; БМ — полиминеральный доломитово-глинистый мергель (Dolomite-Clay Marl) из обнажения массива Яхорина, Динарские Альпы, Босния и Герцеговина, представляющий сильно выветренную осадочную породу; МК — поделочный карбонатный мусковит-каолиновый мергель (Carbonate Marl); Бт — бентонит (Bentonite) из Биклянского месторождения Нижнекамского района Республики Татарстан, добытый с глубины около 9 м, на стадии позднего диагенеза, состоящий на 94% из монтмориллонита; Ф — поли-

минеральный филлит (Phyllite) из обнажения массива Ле Себилле, Роннские Альпы, Франция, слабовыветренная литифицированная порода. Основные свойства образцов описаны в табл. 1. В качестве эталонов применяли для гладкой поверхности препарат Ст — силикатное стекло (предметное), промытое спиртом; для пористой поверхности препарат ЭК — спекшийся кварц с высокой регулярностью распределения пор, производства компании “Геотек” (Россия).

Подготовка образцов. Для оценки смачиваемости гидрофобизированных образцов использовали загрязнение нефтью возрастом 3 года, свежее загрязнение водно-нефтяной эмульсией, а также свежее загрязнение oleиновой кислотой как моделью продукта окисления нефти [4]. Свежие среды были заражены искусственно вытяжкой аборигенных микроорганизмов нефтезагрязненного чернозема при уровне остаточного загрязнения $0.5 \pm 0.1\%$ от веса почвы. Данная манипуляция проводилась для того, чтобы обеспечить наличие адаптированной к загрязнению микрофлоры и проверить гипотезу о гидрофилизации поверхности за счет микробной деятельности. В составе вытяжки обнаруживались, в основном, плесневые грибы. Вытяжку готовили растиранием 10 г нефтезагрязненного чернозема в пастообразном состоянии с постепенным добавлением раствора цитратного буфера pH 4 так, что конечное соотношение сухое вещество : вода составляло 1 : 10. Полученную суспензию центрифугировали 10 мин при 2400 об./мин для вывода десорбированных клеток в супернатант. К полученной вытяжке до-

бавляли водно-нефтяную эмульсию либо олеиновую кислоту из расчета источник углерода : вытяжка = 1 : 15 и инкубировали в течение 21 дня при температуре $+20 \pm 2^\circ\text{C}$ в закрытых пробирках в темноте. Внесение полученных сред в исследуемые образцы производилось из расчета 1% органического вещества от веса абсолютно сухого вещества в двух вариантах: в условиях полного влагонасыщения (вариант Г) и в условиях насыщения капиллярно-подвешенной влагой (варианты Д); а именно: Д1 — с предварительной инкубацией вытяжки на нефтяной эмульсии; Д2 — с предварительной инкубацией вытяжки на олеиновой кислоте. Вариант с 3-летним нефтяным загрязнением, обозначенный как Д3, содержал $0.5 \pm 0.1\%$ остаточного загрязнения от веса почвы. Образцы вариантов Г и Д выдерживались в заданных условиях 4–5 мес. Для оценки риска случайного заноса микроорганизмов контрольные образцы (вариант Е) обрабатывались антисептиком широкого спектра действия (малахитовый зеленый — Basic Green 4) в течение 3–5 нед. при полном влагонасыщении. Влияние антисептика на КУ было учтено по сравнению вариантов Е и исходной поверхности А на стекле, препаратах бентонита и аллювия. Удаление органического вещества производилось прокаливанием образцов при 525°C в муфельной печи (вариант Б). Вариант А представлял собой исходный образец, растертый и просеянный через 0.25 мм. В качестве эталонов с воспроизводимой смачиваемостью использовались образцы Ст и ЭК, при этом: Ст-А — гладкое силикатное стекло, очищенное спиртом; Ст-Е — стекло, вымоченное в растворе антисептика; Ст-Г — стекло, выдержанное в лизиметрическом фильтрате из-под препарата Бт-Г.

Всего было подготовлено 25 разновидностей препаратов.

Содержание органического вещества образцов определено по методу Тюрина в модификации ЦИНАО и по гравиметрическому определению потерь прокаливанием при 525°C (ГОСТ 26213-91 Почвы. Методы определения органического вещества, ISO 14235:1998 Soil quality — Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation).

Подготовка препаратов для измерения КУ. Образцы измельчали, просеивали через 0.25 мм, и наклеивали на двустороннюю липкую ленту, закрепленную на стекле [28, 29]. Процесс подготовки порошкового препарата был модифицирован авторами [2]. Полученные препараты насыщали гигроскопической влагой в среде с относительной влажностью 98–100% для вытеснения воздуха с их поверхностей [21].

Метод прикрепленного пузырька. Макроскопический КУ пузырьков воздуха оценивался по авторской методике [2]. Экспериментами показано, что возможно подобрать такие объемы пу-

зырьков, когда КУ не зависит от размеров [21]. Диапазон диаметров пузырьков составил 1–8 мм. Измерения проводились на цифровых изображениях пузырьков, прикрепленных к поверхности глинистых препаратов, с помощью утилиты “ContactAngle” программы ImageJ.

Метод сидящей капли применялся в традиционном виде [21]. Объем капли составил 9–25 мкл. Фотосъемку для измерения КУ осуществляли через 1 с после посадки капли.

Статистическая обработка результатов измерений. Статистическая обработка выборочных данных проводилась в среде электронных таблиц MS Excel. Для каждого образца строился интервальный вариационный ряд и гистограмма частот измеренных КУ. Для числовых выборочных характеристик и аппроксимации выборочных распределений использовали нормальный закон распределения $N(x; a, \sigma^2)$ для линейной случайной величины x , с параметрами математического ожидания линейной случайной величины a и дисперсии σ^2 , и распределение фон Мизеса–Тихонова $MT(\theta; \mu, \kappa)$ для “осевой” случайной величины θ с плотностью вероятности:

$$f(\theta) = \frac{e^{\kappa \cos 2(\theta - \mu)}}{\pi I_0(\kappa)}, \quad 0 \leq \theta < \pi, \quad (1)$$

где μ — среднее направление, κ — параметр концентрации, $I_0(\kappa)$ — модифицированная функция Бесселя первого рода нулевого порядка [9].

Для аппроксимации эмпирических распределений посредством встроенной итерационной процедуры в MS Excel использовали либо унимодальное распределение, либо смесь из двух одноименных распределений вида $f(x) = qf(x; a_1, \sigma_1) + (1 - q)f(x; a_2, \sigma_2)$, где q — доля одного из компонентов в двухкомпонентной смеси. Доля в смеси двух одноименных теоретических распределений q при аппроксимации выборочного унимодального распределения принималась равной 1, а при аппроксимации выборочного бимодального распределения подбиралась в численном эксперименте. Соответствия теоретических распределений с эмпирическими для всех образцов получены на основе не отвергаемой гипотезы по критерию согласия Пирсона χ^2 [15] при уровне значимости $\alpha = 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовано 20 разновидностей порошковых препаратов почв и почвообразующих пород и 5 эталонных поверхностей. Для каждого препарата проанализировано от 11 до 86-ти пузырьков. КУ, полученные методом прикрепленного пузырька, сравнивались с КУ, полученными методом сидящей капли на тех же образцах. Количество изме-

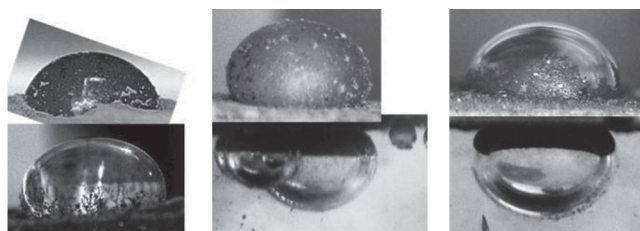


Рис. 2. Флотация частичек препаратов с гидрофобизацией (эффект “liquid marble”, слева направо): чернозема, филлита, мергеля.

рений на каплях было более ограниченным из-за того, что посадка капель на препарат сопровождалась их растеканием и впитыванием, то есть посадка капли делала непригодной часть поверхности для воспроизведения результатов.

Соответствие выборочных данных унимодальному распределению было нами отвергнуто по критерию Колмогорова—Смирнова для 11 из 25 препаратов (включая эталонный препарат стекла, обработанного гидрофобной средой, Ст-Г). В связи с этим, для соблюдения единой методики статистической обработки и сравнения результатов в дальнейшем изложении мы используем теоретические распределения $N(x; a, \sigma^2)$ и $MT(\theta; \mu, \kappa)$, параметры которых получены методом аппроксимации (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ

Все исходные образцы характеризовались гидрофильной поверхностью. Несмотря на большую разницу в содержании органического углерода, его количество не отражает различий в типе, степени преобразованности органического вещества, а также истории его природного участия в формировании органо-минеральных комплексов и смачиваемости образцов на различных стадиях литогенеза [13, 18]. Например, при сравнительно высоком содержании органического углерода в препаратах МК-А и КА-А (1.46 и 3.42% соответственно), для них обоих характерно однородное распределение смачиваемости и унимодальное распределение КУ, в отличие как от препаратов с более низким содержанием C_{org} (БМ-А, Бт-А и Ф-А), так и от препарата ЧВ-А с более высоким содержанием C_{org} , обладавших неоднородной смачиваемостью и бимодальным распределением КУ.

Минимальные значения КУ для всех образцов лежали в диапазоне 17° – 44° , что свидетельствует о преобладании гидрофильной компоненты в образцах. Максимальные значения КУ, большие, чем 90° отмечены только в пяти препаратах, гидрофобизированных в состоянии капиллярного влагонасыщения: Бт-Д1, КА-Д1, ЧВ-Д1, ЧВ-Д2, ЧВ-Д3. Все эти КУ превышают 129° , то есть наи-

больший наблюдаемый КУ для твердых гладких поверхностей (122° [26]). Таким образом, на указанных пяти препаратах формирование КУ обусловлено влиянием контактов воздух—вода, и сильные водоотталкивающие свойства проявляются за счет прилипания мелких частиц к поверхности раздела вода—воздух с формированием минерализованных “ёжиков” (рис. 2), для описания которых в англоязычной литературе используется термин “liquid marble” [16, 25].

Для гидрофобизированных образцов размах R наблюдаемых значений КУ превышал 90° . Здесь наблюдались наибольшие расхождения между оценками на основе среднего направления $\bar{\theta}$ и среднего значения линейной случайной величины $\bar{x}$: в пределах 3° – 18° . Такие расхождения обусловлены не только различием в процедурах усреднения выборочных данных для угловых и линейных величин, но, в большей степени, неоднородностью распределения КУ, которая не учитывается при получении указанных оценок.

Выделено 3 типа поверхностей (табл. 3): 1 — однородные гидрофильные с унимодальным распределением КУ; 2 — неоднородные гидрофильные с бимодальным распределением КУ; 3 — гидрофильно-гидрофобные с бимодальным распределением КУ. Примеры аппроксимации выборочных распределений КУ, характеризующие эти 3 типа поверхностей, приведены на рис. 3. Для унимодальных распределений получено хорошее совпадение средних по выборке с соответствующими параметрами аппроксимирующих распределений. В целом, отмечается близость оценок среднего направления и мер разброса КУ для распределений $N(x; a, \sigma^2)$ и $MT(\theta; \mu, \kappa)$ при $\sigma < 14^\circ$ и $\kappa > 4$ соответственно.

В группу однородных гидрофильных поверхностей с унимодальным распределением КУ попали эталонные препараты, кроме Ст-Г, и препараты растертых образцов, в которых микробиота потребила больше органического вещества, чем было внесено с питательной средой, в условиях полного влагонасыщения (то есть анаэробных — бентонита Бт-Г и аллювия КА-Г). Можно предположить, что жизнедеятельность микробиоты в условиях полного влагонасыщения способствует гомогенизации поверхности органо-минеральных агрегатов.

В группу неоднородных гидрофильных поверхностей с бимодальным распределением КУ попали эталонный препарат стекла с гидрофобной обработкой Ст-Г и препараты растертых образцов, не испытывавшие действия привнесённой органики. Неоднородность смачивания указанных препаратов, видимо, обусловлена исходным присутствием органо-минеральных агрегатов. По распределению КУ на эталонном препарате стекла с гидрофобной обработкой Ст-Г можно заключить, что органи-

Таблица 2. Параметры статистических распределений КУ, измеренных методом прикрепленного пузырька и сидящей капли (пояснения в тексте)

Обра- зец	Метод прикрепленного пузырька															Метод сидящей капли	
	числовые характеристики выборки*					подгонка смесью круговых распределений*					подгонка смесью нормальных распределений*					числовые характеристики выборки*	
	N	$q_{\text{мин}}$	$q_{\text{макс}}$	R	θ	$\bar{x}$	q	μ	κ	σ^*	q	a	σ	N	R	$\bar{x}$	
Эталонные поверхности																	
Ст-А	172	25	54	29	42	42	1	42	14	8	1	43	8	26	26	14	
Ст-Е	147	17	57	40	40	40	1	41	16	7	1	40	7	—	—	—	
Ст-Г	111	26	89	63	48	48	0.9	45	11	9	0.9	44	9	—	—	—	
ЭК	78	35	61	26	45	45	1.0	45	31	5	1	45	5	—	—	—	
ЭК-Г	22	30	45	15	41	35	1.0	41	16	4	1	41	4	—	—	—	
Условно мономинеральные образцы																	
Бт-А	110	23	67	44	43	43	1	41	12	8	1	43	10	16	51	59	
Бт-Г	22	23	43	20	34	34	1	34	23	6	1	35	6	—	—	—	
Бт-Д1	92	31	139	108	69	75	0.7	57	10	9	0.8	56	9	—	—	—	
Бт-Б	91	25	89	64	37	38	0.9	36	30	5	0.7	35	4	15	67	41	
Полиминеральные образцы																	
Ф-А	53	30	88	58	54	54	0.9	52	21	6	0.9	52	7	—	—	—	
Ф-Д1	96	23	65	42	49	49	0.1	79	5	13	0.1	83	4	—	—	—	
Ф-Б	21	32	57	25	44	44	1	43	46	4	1	44	5	—	—	—	
МК-А	28	41	67	26	57	57	1	58	21	6	1	58	9	—	—	—	

Таблица 2. Окончание

		Метод прикрепленного пузырярка											Метод сидящей капли				
Обра- зец	числовые характеристики выборки*	числовые характеристики выборки*					подгонка смесью круговых распределений*				подгонка смесью нормальных распределений*			числовые характеристики выборки*			
		N	$q_{\text{мин}}$	$q_{\text{макс}}$	R	θ	$\bar{\chi}$	q	μ	κ	σ^*	q	a	σ	N	R	$\bar{\chi}$
МК-Б	28	36	87	51	50	51	0.92	48	20	6	0.9	47	6	—	—	—	
БМ-А	31	28	83	55	56	56	0.08	83	40	5	0.1	80	7	16	29	31	
							0.5	49	37	5	0.5	47	5				6
БМ-Д1	25	31	52	21	41	41	0.5	68	47	4	0.5	67	6	—	—	—	
БМ-Б	27	38	65	27	48	48	0.4	41	50	4	0.5	39	4	15	56	56	
							0.6	53	50	4	0.5	54	4				
Органо-минеральные образцы																	
КА-А	47	40	61	21	48	48	1	48	31	5	1	48	5	—	—	—	
КА-Г	28	30	79	49	46	46	1	46	15	7	1	47	10	—	—	—	
КА-Д1	84	32	129	97	57	60	0.9	54	12	9	0.8	54	9	—	—	—	
							0.1	96	5	13	0.2	91	32				
ЧВ-А	96	28	83	55	48	49	0.98	49	14	8	0.97	48	8	48	113	32	
							0.02	80	60	4	0.03	83	5				
ЧВ-Д1	56	31	148	117	95	87	0.5	42	26	6	0.4	40	4	—	—	—	
							0.5	131	5	13	0.6	121	21				
ЧВ-Д2	66	30	156	126	125	107	0.3	45	20	6	0.3	45	7	—	—	—	
							0.7	129	11	9	0.7	130	10				
ЧВ-Д3	90	44	147	103	117	113	0.1	50	17	7	0.1	51	8	—	—	—	
							0.9	120	5	13	0.9	120	12				
ЧВ-Б	31	26	51	25	38	38	1	38	19	7	1	38	7	—	—	—	

* N — объем выборки; $\theta_{\text{мин}}$ и $\theta_{\text{макс}}$ — минимальное и максимальное значения наблюдаемых КУ в выборке; R — вариационный размах ($R = \theta_{\text{макс}} - \theta_{\text{мин}}$); $\bar{\chi}$ — средняя арифметическая для линейной случайной величины; $\bar{\theta}$ — среднее направление для угловой случайной величины [9]; q — доля в смеси двух одноименных теоретических распределений; μ — среднее направление и κ — параметр концентрации теоретического распределения фон Мизеса–Тихонова; $\sigma^* = (2\sqrt{\kappa})^{-1}$ — асимптотическая оценка стандартного отклонения; a — математическое ожидание и σ — стандартное отклонение теоретического нормального распределения. Все величины, кроме объема выборки N и параметра концентрации κ , приведены в градусной мере.

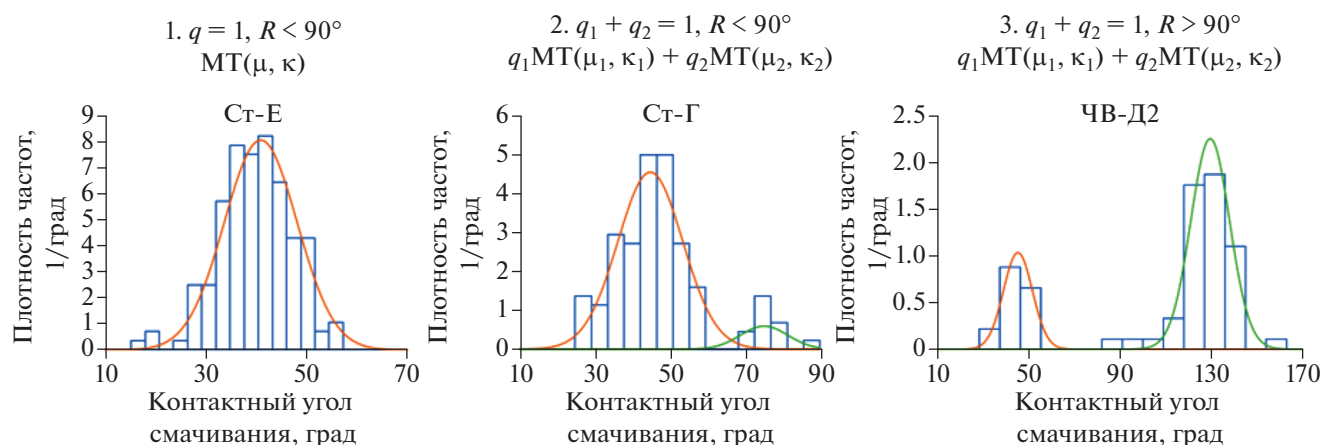


Рис. 3. Примеры аппроксимации выборочных распределений КУ для трех типов поверхностей: 1 — однородные гидрофильные поверхности с унимодальным распределением КУ; 2 — неоднородные гидрофильные поверхности с бимодальным распределением; 3 — неоднородные гидрофильно-гидрофобные поверхности с бимодальным распределением. Здесь: столбчатые диаграммы — эмпирическое, линия — теоретическое распределение фон Мизеса—Тихонова. Обозначения препаратов: Ст-Е — стекло, вымоченное в растворе антисептика, Ст-Г — стекло, выдержанное в лизиметрическом фильтрате из-под препарата Бт-Г, ЧВ-Д2 — выщелоченный чернозем, загрязненный 1% олеиновой кислоты от веса абсолютно сухого вещества, в условиях насыщения капиллярно-подвешенной влагой.

ческое вещество концентрируется на твердой поверхности пятнами, то есть агрегирует. Указанное явление, вероятно, наблюдается и при естественном распределении органического вещества в почвах и согласуется с данными предшественников [14, 29].

В группу неоднородных гидрофильно-гидрофобных поверхностей с бимодальным распределением КУ попали препараты, содержащие привнесенное гидрофобное органическое вещество и капиллярно подвешенную влагу, то есть, в отличие от вариантов Г с однородной смачиваемостью, они обладали хорошей аэрацией в ходе опыта. Общее содержание $C_{\text{орг}}$ в них, кроме препарата бентонита Бт-Д1, после опыта было выше 1% от веса абсолютно сухого образца. На основании сравнения между собой вариантов гидрофобной обработки при капиллярном (Д) и полном влагонасыщении (Г), можно выдвинуть

гипотезу о том, что в условиях гидроморфизма почвенные гетеротрофы способствуют повышению гидрофильности, а при его отсутствии повышают гидрофобность почв.

Сравнение пузырьков и капель (табл. 2). Для анализа выборок КУ, полученных методом сидящей капли, были отобраны измерения, содержащие более 15 повторов. Несмотря на порой значительные расхождения КУ с данными, полученными методом прикрепленного пузырька, оба метода показали совпадение гидрофильности образцов. Однако данные выборки слишком малы для проведения полного статистического анализа и правомерного прямого сопоставления с результатами, полученными методом прикрепленного пузырька. Кроме того, влияние на результаты оказывают растекание капель и рост водонасыщения препаратов в процессе измерений. Так, за 1 с, прошедшую с момента посадки, капли на эталонном препарате

Таблица 3. Типы поверхностей препаратов почв и почвообразующих пород, выделенные на основании статистических распределений КУ

Показатель	Тип поверхности		
	гидрофильная однородная	гидрофильная неоднородная	гидрофильно-гидрофобная
Тип распределения КУ	Унимодальное	Бимодальное	Бимодальное
q	$=1$	<1	<1
R	$15^\circ-49^\circ$	$27^\circ-64^\circ$	$97^\circ-126^\circ$
Эталонные поверхности	Ст-А, Ст-Е, ЭК, ЭК-Г	Ст-Г	—
Порошковые поверхности	Бт-Г, Ф-Д1, Ф-Б, МК-А, БМ-Д1, КА-А, КА-Г, ЧВ-Б	Бт-А, Бт-Б, Ф-А, БМ-А, БМ-Б, МК-Б, ЧВ-А	Бт-Д1, КА-Д1, ЧВ-Д1, ЧВ-Д2, ЧВ-Д3

стекла Ст-А успевали растекаться, и определяемый средний КУ на 27° был меньше, чем определяемый методом прикрепленного пузырька; меньшие времена съемки были сравнимы с временем отрыва посадочной иглы от капли, поэтому форма капли испытывала релаксационные деформации.

Обобщая приведенные факты, можно заключить, что количество органического вещества — либо внесенного с загрязнением, либо прошедшего гумификацию, либо сингенетического — влияло на смачиваемость поверхности образцов неоднозначно. Удаление органического вещества приводило к понижению среднего КУ при унимодальном распределении, а при бимодальном — к понижению доли малоугловой моды в распределении КУ. Прослеживалось закономерное повышение гидрофобности образцов по мере роста количества гумифицированного органического вещества при внесении в них гидрофобного загрязнителя с микрофлорой на уровне 1% абсолютно сухого вещества. В гидроморфных условиях гидрофобизация не проявлялась, а в среднем образцы стали гидрофильнее. Повышение степени литификации образцов в ряду аллювий КА — чернозем ЧВ — выветренный мергель БМ — мергель подолочный МК — бентонит Бт — филлит Ф, в общем, сопровождалось увеличением максимального наблюдаемого КУ на препаратах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Примененные модификация метода прикрепленного пузырька и способ статистической обработки результатов измерения КУ позволили получить прямые данные о КУ смачивания и неоднородности смачиваемости образцов почв и почвообразующих пород. Выявлено, что незагрязненные искусственно почвы и почвообразующие породы, независимо от содержания органического вещества, стадии выветривания и литогенеза, не имели гидрофобных участков. Формирование гидрофобных участков происходило исключительно при участии привнесенного гидрофобного вещества с гетеротрофным микробным сообществом в массовой концентрации менее 1%, если поддерживались условия неполного влагонасыщения; при этом наблюдалась высокая неоднородность смачиваемости за счет минерализации границы раздела вода—воздух. Наличие КУ смачивания выше 90°—100° может одновременно служить диагностическим признаком как загрязнения органическими веществами, так и ослабления сцепления частиц друг с другом. Напротив, гидроморфные условия в образцах способствуют гидрофилизации поверхности, даже при внесении гидрофобного загрязнителя. Все исследованные факторы могут воспроизводиться при почвообразовании. Разработанный способ получения информации о смачиваемости почв можно использовать для оценки

и прогноза воздействия гидрофобных загрязнителей и почвоулучшителей, а также при совершенствовании методик определения контактного угла смачивания на поверхности почвенных образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-05-00151 А и, частично, субсидии, выделенной Казанскому университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 075-00216-20-05 от 04.06.2020 (часть II, раздел I)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Архипов В.А., Палеев Д.Ю., Патраков Ю.Ф., Усанина А.С.* Определение характеристик смачиваемости порошковых материалов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 7(2). С. 20—26.
2. *Галеев А.А., Софинская О.А.* Пат. РФ № 2744463 // Бюл. изобр. 2021. № 7. URL: https://www1.fips.ru/ofpstorage/BULLETIN/IZPM/2021/03/10/INDEX_RU.HTM (Дата обращения: 01.07.2021)
3. *Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулев Н.Н.* Микрофлотация: водоочистка, обогащение. М.: Химия, 1986. 112 с.
4. *Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Сокова Н.А., Буров Е.А., Примерова О.В.* Нефтяные кислоты и их производные. Получение и применение (обзор) // Тр. РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. 2013. № 1(270). С. 68—80.
5. *Коренкова Л., Урик М.* Изменение скорости инфильтрации в агрегатах пахотных почв при их разрушении под действием расклинивающего давления пузырьков воздуха // Почвоведение. 2018. № 4. С. 451—456.
6. *Курочкина Г.Н.* Влияние адсорбции гуминовой кислоты на коагуляционную устойчивость почвенных суспензий // Почвоведение. 2020. № 1. С. 69—80.
7. *Ларионов Г.А., Бушуева О.Г., Горобец А.В., Добровольская Н.Г., Кирюхина З.П., Краснов С.Ф., Литвин Л.Ф., Максимова И.А., Судницын И.И.* Экспериментальное исследование факторов, влияющих на эродруемость почв // Почвоведение. 2018. № 3. С. 347—356.
8. *Матвеева Н.В., Милановский Е.Ю., Рогова О.Б.* Способ подготовки образцов почв для определения контактного угла смачивания методом сидячей капли // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97. С. 91—112. <https://doi.org/10.31453/kdu.ru.91304.0065>

9. *Мардиа К.* Статистический анализ угловых наблюдений. М.: Физматлит, 1978. 240 с.
10. *Осинов В.И., Соколов В.Н.* Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013. 576 с.
11. *Розанова М.С., Мыльникова О.И., Кляйн О.И., Филиппова О.И., Холодов В.А., Листов Е.Л., Куликова Н.А.* Оценка эффективности растворов гуминовых препаратов как промывных агентов для нефтезагрязненных почв и торфа в условиях модельного эксперимента // Почвоведение. 2018. № 9. С. 1160–1166.
12. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 231 с.
13. *Хасанов Р.Р., Галеев А.А.* Эволюция сингенетического органического вещества в палеозойских отложениях центральной части Волго-Уральской антеклизы // Уч. зап. Казанского гос. ун-та. 2008. Т. 150. С. 152–161.
14. *Шеин Е.В., Верховцева Н.В., Быкова Г.С., Пашкевич Е.Б.* Агрегатобразование в каолиновой суспензии при микробиологической модификации поверхности глины // Почвоведение. 2020. № 3. С. 351–357.
<https://doi.org/10.31857/S0032180X20030077>
15. Энциклопедия статистических терминов в 8 томах. М.: Федеральная служба государственной статистики, 2013. Т. 2.
16. *Atherton S., Polak D., Hamlett C.A.E., Shirtcliffe N.J., McHale G., Ahn S., Doerr S.H., Bryant R., Newton M.I.* Drop impact behaviour on alternately hydrophobic and hydrophilic layered bead packs // Chem. Eng. Res. Des. 2016. V. 110. P. 200–208.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.011>
17. *Bachmann J., Goebel M.-O., Woche S.K.* Small-scale contact angle mapping on undisturbed soil surfaces // J. Hydrol. Hydromech. 2013. V. 61(1). P. 3–8.
<https://doi.org/10.2478/johh-2013-0002>
18. *Bachmann J., Uggemberger G., Baumgartl T., Ellerbrock R.H., Urbanek E., Goebel M.-O., Kaiser K., Horn R., Fischer W.R.* Physical carbon-sequestration mechanisms under special consideration of soil wettability // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2008. V. 171. P. 14–26.
<https://doi.org/10.1002/jpln.200700054>
19. *Bachmann J., Ellies A., Hartge K.H.* Development and application of a new sessile drop contact angle method to assess soil water repellency // J. of Hydrology. 2000. V. 231–232. P. 66–75.
[https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00184-0](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00184-0)
20. *Chen M., Wu D., Chen D., Deng J., Liu H., Jiang J.* Experimental investigation on the movement of triple-phase contact line during a droplet impacting on horizontal and inclined surface // Chemical Engineering Science. 2020. V. 226. 115864.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115864>
21. *Drellich J.W.* Contact angles: from past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements // Advances in Colloid and Interface Science. 2019. V. 267. P. 1–14.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.02.002>
22. *Guo R., Dalton L.E., Fan M., McClure J., Zeng L., Crandall D., Chen C.* The role of the spatial heterogeneity and correlation length of surface wettability on two-phase flow in a CO₂-water-rock system // Advances in Water Resources. 2020. V. 146. 103763.
<https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2020.103763>
23. *Hirasaki G.J.* Wettability: Fundamentals and Surface Forces // SPE Formation Evaluation. 1991. June. P. 217–226. <https://doi.org/10.2118/17367-PA> URL: <https://www.researchgate.net/publication/250091228> (дата обращения: 10.07.2021)
24. *Huang X., Gates I.* Apparent contact angle around the periphery of a liquid drop on roughened surfaces // Sci. Rep. 2020. V. 10. 8220.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-65122-w>
25. *McHale G., Shirtcliffe N.J., Newton M.I., Pyatt F.B.* Implications of ideas on superhydrophobicity for water repellent soil // Hydrol. Proc. 2007. V. 21(17). P. 2229–2238.
<https://doi.org/10.1002/hyp.6765>
26. *Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., Ueda Y.* The lowest surface free energy based on –CF₃ alignment // Langmuir. 1999. V. 15. P. 4321–4323.
<https://doi.org/10.1021/la981727s>
27. *Restagno F., Poulard C., Cohen C., Vagharchakian L., Léger L.* Contact angle and contact angle hysteresis measurements using the capillary bridge technique // Langmuir. 2009. V. 25(18). P. 11188–11196.
<https://doi.org/10.1021/la901616x>
28. *Shang J., Flury M., Harsh J.B., Zollars R.L.* Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids // J. Colloid & Interface Science. 2008. V. 328. P. 299–307.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.039>
29. *Shein E.V., Verkhovtseva N.V., Milanovsky E.Yu., Romanychcheva A.A.* Microbiological modification of kaolinite and montmorillonite surface: changes in physical and chemical parameters (model experiment) // Biogeosystem Technique. 2016. V. 9. № 3. P. 229–234.
<https://doi.org/10.13187/bgt.2016.9.229>
30. *Shikhmurzaev Y.D.* Moving contact line in liquid/liquid/solid systems // J. Fluid Mech. 1997. V. 334. P. 211.

Wetting Contact Angle Heterogeneity on Hydrophobized Soils and Parent Rocks

O. A. Sofinskaya¹*, A. V. Kosterin¹, and A. A. Galeev¹

¹ Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: ushik2001@mail.ru

A number of soils and parent rocks at different stages of weathering were investigated for the formation of heterogeneous wettability under residual hydrophobic contamination in situ. The aim of the study was to deter-

mine specific wetting contact angles of soils and parent rocks at various experimental options. The wetting contact angle was measured by the captive bubble method. The method consists in an air bubble attaching to the specially prepared horizontal surface of a powder specimen immersed in water followed by measuring the wetting contact angle along the profile of the bubble's photographic image. The soil samples were artificially hydrophobized using media containing less than 1% by weight of oil degradation products with microflora adapted to them. Leached chernozem, alluvial silty loam, bentonite, dolomite-clayey marl, ornamental marl, phyllite were studied. Based on the Pearson's goodness-of-fit criterion, good angular data approximation by both the von Mises-Tikhonov distribution and the normal distribution was found. The dependence of the types and parameters of statistical distributions of the wetting contact angle on hydrophobization conditions of the samples was revealed. The formation of the samples' hydrophobicity exclusively under introduced organic matter and incomplete water saturation conditions was found; at the same time, a high heterogeneity of wettability and hydrophobic areas with wetting contact angles above 129° were manifested. The results of the study can be useful for assessing and predicting the impact of soil hydrophobic contaminants and amendments, as well as for advancing methods for determining the wetting contact angle on the soil surface.

Keywords soil hydrophobic and hydrophilic spots, bimodal distribution, residual hydrophobic soil contamination, captive bubble method, "liquid marble" effect