

## СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНТАКТНОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ МЕТОДОМ СИДЯЧЕЙ КАПЛИ

© 2019 г. Н. В. Матвеева<sup>1,2\*</sup>, Е. Ю. Милановский<sup>1,2</sup>,  
О. Б. Рогова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Россия,  
119017, Москва, Пыжжевский пер, 7, стр. 2,  
\*e-mail: [Nataliy\\_Matveeva@list.ru](mailto:Nataliy_Matveeva@list.ru)*

<sup>2</sup>*МГУ им М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1  
Поступила в редакцию 06.03.2019, после доработки 01.04.2019,  
принята к публикации 28.05.2019*

Предложена методика подготовки образцов почв для измерения контактного угла смачивания (КУ) поверхности твердой фазы почв с использованием мембранных фильтров. На образцах каолинита, стандартном образце чернозема (СП-1) и образцах агрокаштановой почвы проведено сравнение результатов определения КУ при использовании двух видов подготовки исследуемых образцов к анализу. Первый способ заключался в нанесении образца на двухстороннюю клейкую ленту; второй способ подразумевал осаждение суспензий исследуемых образцов определенных концентраций на мембранные фильтры. Описаны преимущества и недостатки каждого способа подготовки проб. Выявлено существенное различие получаемых величин КУ в зависимости от подготовки пробы к измерению. Разработанная методика пробоподготовки образцов с использованием мембранных фильтров позволила более чем в два раза уменьшить погрешность измерения определения КУ. Снижение варьирования величины КУ единичного образца позволит сравнивать близкие по свойствам почвенные образцы, в том числе почвы одного типа, но различных систем землепользования.

*Ключевые слова:* смачиваемость, гидрофильность, гидрофобность, контактный угол смачивания, пробоподготовка.

**DOI:** 10.19047/0136-1694-2019-97-91-112

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследователи уделяют большое внимание работам, направленным на выявление функционально значи-

мых маркеров, групп соединений, фракций и пулов, с помощью которых можно прогнозировать устойчивость почвенного органического вещества и почв в целом к антропогенному влиянию и климатическим изменениям. Это приводит к поиску методов и технологий, позволяющих определять интегральные показатели изменения свойств органоминеральной системы почв при минимальном изменении ее химического состава и микроагрегатной структуры. Изменение вещественного состава почв, особенно свойств органического вещества, находит отражение в изменении физических свойств, а именно свойств поверхности твердой фазы – гидрофильности и гидрофобности частиц, что обуславливает смачиваемость и влияет на агрономическую ценность почвенной структуры в целом ([Милановский и др., 2005](#)). Таким образом, свойства поверхности твердой фазы почв связаны с процессами инфильтрации, испарения, устойчивости к водной эрозии, в целом с гидрологическим балансом почв. Водоотталкивающие свойства почвы зависят главным образом от органических компонентов различного происхождения и структуры ([Doerr et al., 2000](#)). Смачиваемость возрастает с увеличением плотности и количества полярных функциональных групп на поверхности твердой фазы почв, наличие же на поверхности твердой фазы неполярных функциональных групп способствует формированию несмачивающейся поверхности ([Ellerbrock et al., 2005](#)). Также на способность почвы смачиваться водой могут влиять корневые выделения ([Moradi et al., 2012](#)), продукты разложения растительного опада, продукты жизнедеятельности бактерий и грибов в почве ([Doerr et al., 2000](#)). Все перечисленные выше показатели находятся в прямой взаимосвязи со способом обработки и использования почв.

Для определения степени смачивания почвы используется несколько методов. Эти методы, как правило, выбираются на основе их пригодности для полевых или лабораторных работ, а также времени и ресурсов ([Papierowska et al., 2018](#)). В полевых условиях способность почвы смачиваться часто оценивают по времени инфильтрации (water drop penetration time, WDPT) ([Bahrani et al., 1973](#); [Doerr, 1998](#)), в лаборатории определяют измерением контактного угла смачивания (КУ) одним из двух способов – методом подъема капиллярной каймы (capillary rise, CRM) ([Adamson, 1990](#);

[Liu et al., 2016](#)) или же методом сидячей капли (sessile drop method, SDM) ([Ryley and Khoshaim, 1977](#)).

Измерение контактного угла смачивания (КУ) является пространственным методом измерения гидрофобности почв ([Burghardt, 1985](#); [Шеин, 2014](#); [Kholodov et al., 2015](#)), однако универсальных методик применения его, подходящих для всех видов почвенных образцов, нет ([Bachmann, 2001](#)). Так, в работе ([Shang et al., 2008](#)) было проведено сравнение разных методов измерения КУ, разброс величины КУ составлял от 10 до 40°. Авторы отметили наибольшую воспроизводимость измерений для тонкодисперстных минералов – каолинита и иллита, при этом на точность, в случае метода сидячей капли, влияла толщина слоя исследуемого образца. Таким образом, способ подготовки проб к измерению играет решающую роль для получения воспроизводимых результатов. При подготовке проб необходимо учитывать следующие требования: толщина слоя образца должна быть минимальной для того, чтобы исключить впитывание и расплывание капли. При этом частицы образца должны образовывать максимально плотную поверхность. В 2000 г. [Bachmann](#) ([Bachmann et al., 2000a](#)), предложил наносить порошкообразный образец на двустороннюю клейкую ленту, закрепленную на предметном стекле. В работе ([Lamparter et al., 2010](#)), было предложено помещать клейкую ленту на гибкую ткань, а не на твердую поверхность, для более полного охвата образцом поверхности клейкой ленты. Однако этот способ также не гарантирует равномерности и необходимой плотности распределения частиц по поверхности ленты. При этом на результаты могут влиять свойства самой клейкой ленты, применяющейся в качестве подложки, из-за недостаточно плотной упаковки частиц на ее поверхности ([Goebel et al., 2004](#)).

Цель данной работы – улучшение существующей методики подготовки проб почв к определению контактного угла смачивания для получения более достоверных результатов измерения. Для получения однородной поверхности образца и исключения влияния клейкой ленты на результаты измерения мы предлагаем осаждать водную суспензию на мембранный фильтр. Снижение варьирования величины КУ единичного образца позволит сравнивать

близкие по свойствам почвенные образцы, в том числе почвы одного типа, но различных систем землепользования.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Эксперименты проводились на глинистом минерале каолинит Просьяновского месторождения, стандартном образце чернозема ([Свидетельство СП-1 № 901-90](#)), а также на образцах агрокаштановой почвы, которые были отобраны в 2013 г. на полях ФГБНУ ВНИИОЗ, Волгоградской области, из верхнего слоя 0–25 см. Воздушно-сухие образцы почв растирались пестиком с резиновым наконечником, просеивались через сито 1 мм.

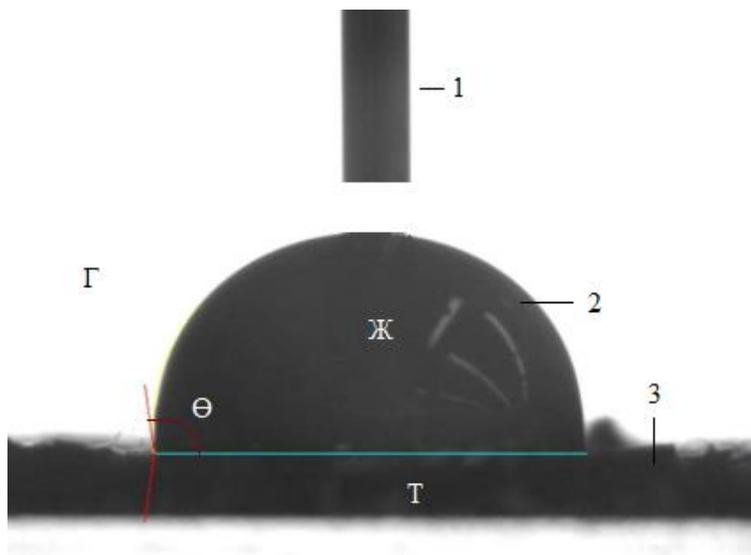
Определение КУ проводили методом статической сидячей капли ([Ryley, Khoshaim, 1977](#)), на цифровом гониометре (Система Анализа Формы Капли, DSA100, Kruss, Германия), оснащенной видеокамерой и программным обеспечением. Метод позволяет получать показания КУ напрямую, путем построения касательной в точке раздела трех фаз – вода, почва, воздух, – в отличие от метода подъема капиллярной каймы, в котором КУ рассчитывают по кривым изменения веса почвы при насыщении ее водой.

Метод сидячей капли заключается в помещении на ровную поверхность образца капли воды и измерении угла раздела фаз вода – поверхность. Эксперимент осуществляется по следующей схеме: из вертикально расположенной иглы выдавливается капля дистиллированной воды объемом 1.5 мкл, игла опускается вниз таким образом, что капля садится на образец, затем игла поднимается. Весь процесс регистрируется видеосъемкой. Программное обеспечение позволяет анализировать форму капли на поверхности образца и вычислять значения КУ. Так как почва обладает высокой впитывающей способностью ([Shang et al., 2008](#)), то КУ определяют по первому четкому кадру в момент посадки капли на образец и удаления иглы (рис. 1).

Для выбора оптимальных условий измерения КУ нами были протестированы две различные методики подготовки образцов к измерению.

В качестве основы для нанесения образца были использованы: двухсторонняя клейкая лента на полипропиленовой основе с акриловой клеевой системой, толщина ленты составляла 1000

мкм; мембранные фильтры Владипор типа МФАС-ОС-2 – микропористый пленочный материал, изготовленный на основе смеси ацетатов целлюлозы с размером пор 0.45 мкм и общей пористостью 80–85 %. Диаметр фильтра составлял 47мм.



**Рис. 1.** Определение контактного угла смачивания. 1 – подающая жидкость игла; 2 – капля жидкости; 3 – исследуемый образец;  $\Theta$  – контактный угол смачивания.

**Fig. 1.** Determination of contact angle. 1 – needle for drop delivery; 2 – a drop of liquid; 3 – the test sample;  $\Theta$  – contact (wetting) angle.

Нанесение образцов на двухстороннюю клейкую ленту осуществлялось по методике, описанной в литературе ([Bachmann et al. 2000b](#); [Beatty, Smith, 2010](#)). На предметное стекло размером (2.5 × 7 см) приклеивали 7 одинаковых квадратов двухсторонней клейкой ленты. Разделение участков скотча необходимо для предотвращения излишнего растекания жидкости при проведении эксперимента, данный способ позволил фиксировать число повторностей измерения КУ для каждого образца. Растертый образец равномерно распределяли на предметном стекле, покрытом двухсторонним скотчем, и уплотняли другим предметным стеклом в течение одной минуты с усилием около 100 г. Аккуратно стря-

хивали не приклеившиеся частички и вновь прижимали образец предметным стеклом.

Для получения пленки образца, на мембранном фильтре использовали установку вакуумной фильтрации с пористым стеклянным основанием для мембранного фильтра. Установка состояла из воронки емкостью 250 мл и колбы Бунзена объемом 1 л. Площадь фильтрации через данную установку составляла 12.5 см<sup>2</sup>. Фильтрационная установка использовалась совместно с водоструйным вакуумным насосом, подключенным к системе водоснабжения. Мембранные фильтры перед экспериментом выдерживали сутки в дистиллированной воде, чтобы их поверхность была смочена равномерно, что обеспечит одинаковую фильтрацию по всей поверхности фильтра. После проверки горизонтальности фильтрационной поверхности при отключенном разряжении аккуратно помещали на нее мембранный фильтр, избегая образования пузырей воздуха под фильтром, прижимали фильтр воронкой и фиксировали специальным зажимом. Включали водоструйный насос и сначала пропускали через фильтр несколько аликвот дистиллированной воды. Воду и суспензии образцов наносили дозатором по 5 мл. После фильтрации воды отключали разряжение так, чтобы на фильтре оставался небольшой слой жидкости, аккуратно по каплям наносили суспензию образца, после чего включали насос. Влажные фильтры с образцом размещали на предметном стекле, на которое предварительно была наклеена двухсторонняя клейкая лента; сушили при 40° в сушильной шкафу.

Методика измерения КУ на клейкой ленте описана в работе ([Bachmann et al., 2000b](#)) и предполагала измерение КУ исследуемых образцов при их нанесении на двухстороннюю клейкую ленту. Перед измерением исследуемые образцы выдерживали сутки в сушильном шкафу при температуре 40°, затем растирали в агатовой ступке и просеивали через сито 100 мкм. Как известно, температура сушки влияет на водоотталкивающие свойства почв, поэтому больше повышать ее не следует ([Dekker et al., 1998](#)). Эксперимент был проведен на воздушно-сухих образцах.

*Методика измерения КУ на мембранных фильтрах.* В работе ([Wu, 2001](#)) была описана методика подготовки образцов путем

высаживания водных суспензий на предметные стекла. Способ предлагался для снижения влияния на величину КУ свойств поверхности, на которую наносится образец, а также позволял уменьшить количество образца, по сравнению с методом, описанным выше. Однако таким образом сложно обеспечить необходимую толщину слоя анализируемого образца и избежать появления неоднородности при высыхании.

Наша модификация методики заключается в равномерном нанесении суспензии почв не на предметное стекло, а на мембранные фильтры. Для этого навеска высушенного, растертого и просеянного через сито  $d = 0.25$  мм образца помещали в пробирку и заливали 25 мл дистиллированной воды. Суспензии исследуемых образцов с 8 различными концентрациями от 0 до 5 мг/мл, подвергались воздействию ультразвука Branson Digital Sonifier при мощности 40 % в течение 5 мин. Затем всю суспензию переносили обратно в пробирку с одновременной фильтрацией через сито с отверстиями  $d = 0.1$  мм для обеспечения большей гомогенности. Остаточное незначительное количество крупнопесчаного минерального материала собиралось отдельно и при анализе не использовалось.

Статистическая обработка результатов проводилась в программе STATISTICA10 (StatSoft, RU). Нормальность распределения величин КУ для каждого образца проверяли по критерию нормальности Колмогорова – Смирнова ([Lilliefors, 1967](#)). Значимость попарных отличий проверяли по t-критерию. Проверка наличия взаимосвязи величины КУ и концентрации осаждаемой суспензии на мембранный фильтр осуществлялась с помощью критерия ДА Крускала–Уоллиса (K–W) ([Kruskal, Wallis, 1952](#)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проверка методики пробоподготовки с использованием клейкой ленты проведена на минерале каолинит и 16 образцах агрокаштановой почвы различных систем землепользования. Измерения КУ каолинита проведены в трех опытных повторностях, каждая из которых предполагала семь аналитических повторностей. Среднее значение КУ каолинита было  $27^\circ$ , варьирование величины КУ для одной опытной повторности составило от  $1.5^\circ$  до

Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97.  
Dokuchaev Soil Bulletin, 2019, 97

8°, что составляет 28 % от среднего значения (рис. 2).

Варьирование величины КУ с использованием измерений на клейкой ленте соответствует варьированию, полученному другими авторами, при исследовании КУ минералов и почвенных образцов, подготовленных к анализу таким же способом ([Bachmann et al., 2013](#); [Sofinskaya et al., 2016](#); [Bachmann et al., 2009](#)).

В таблице 1 приведены пределы колебаний значения КУ, измеренного для единичного образца, по данным ряда исследователей, иллюстрирующие реально получаемые результаты. Полученные нами пределы колебаний показателя согласуются с представленными в таблице.

**Таблица 1.** Варьирование КУ единичного образца почв  
**Table 1.** Variation of the contact angle of a single soil sample

Пределы колебаний, градусы	Источник
4–20	Beatty and Smith, 2010
2–13	Sofinskaya et al., 2016
2–15	Bachmann et al., 2000b
8–23	Bachmann et al., 2013
2–17	Bachmann et al., 2009

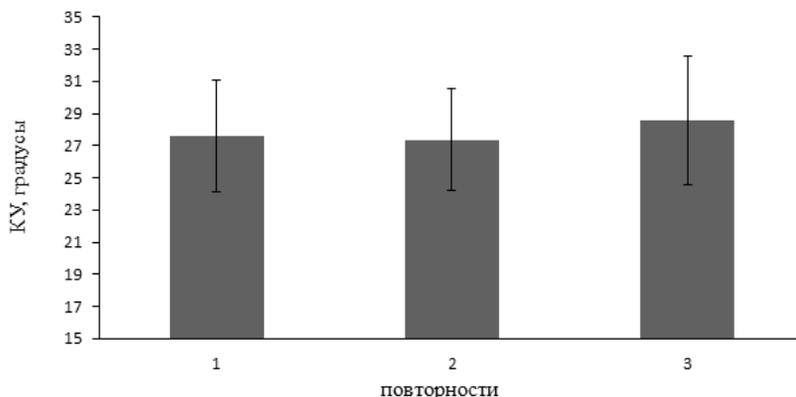
Примечание: КУ измерен методом сидячей капли на клейкой ленте.

Полученные нами средние значения КУ каолинита соответствуют литературным данным ([Shang et al., 2008](#); [Leelamanie et al., 2010](#)), однако погрешность измерения для минерала оказалась несколько выше, чем для почвенных образцов по данным ([Beatty, Smith, 2010](#)) и почти вдвое превышала полученную ([Bachmann et al., 2000b](#)) для тонкой фракции почв.

Учитывая однородность вещественного состава чистого минерала и размера его частиц, такие большие различия можно объяснить лишь сложностью равномерного и воспроизводимого нанесения образца на клейкую ленту.

Неоднородность образцов реальной почвы заведомо выше, чем чистого минерала. При анализе величины КУ аналогично подготовленных образцов агрокаштановой почвы оказалось, что средние значения для единичного образца были от 17.1° до 27.6°, при этом варьирование этого показателя для одного образца со-

ставляло от  $2.8^{\circ}$  до  $16.5^{\circ}$  (рис. 3).



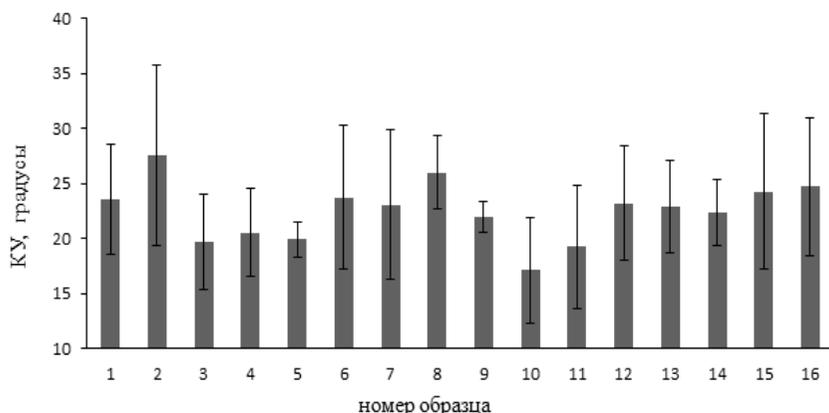
**Рис. 2.** Контактный угол смачивания минерала каолинит. Стандартное отклонение рассчитано из 7 аналитических повторностей. Измерен на клейкой ленте.

**Fig. 2.** Contact angle of kaolinite mineral. Standard deviation is calculated for 7 analytical replications. Measured on sticky tape.

Такое варьирование приводит к тому, что доверительные интервалы на графике перекрываются на величину  $1/3$  и более. Как известно ([Гржибовский, 2008](#)), при столь сильном перекрывании доверительных интервалов констатируется отсутствие значимого различия относительных величин, т. е. столь значительное варьирование значений КУ, измеренных для одного образца, затрудняет сравнение между собой величин, получаемых для разных образцов.

Поэтому мы предлагаем иной способ подготовки образцов, с осаждением их суспензий на мембранные фильтры.

При определении КУ методом сидячей капли необходимо обеспечить однородную ровную плотную поверхность испытуемого образца и достаточную толщину его слоя на подложке, чтобы материал подложки не влиял на получаемые результаты. Эти условия выполняются при осаждении на фильтр количества вещества, не меньше определенного, в зависимости от площади поверхности фильтра.



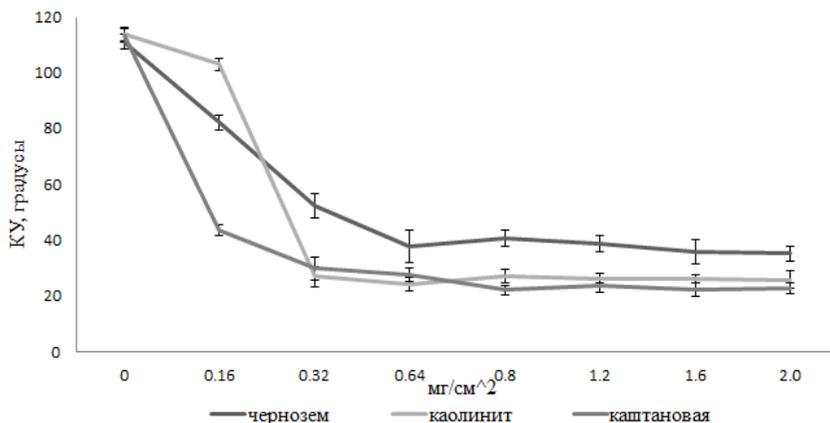
**Рис. 3.** Контактный угол смачивания агрокаштановой почвы. Стандартное отклонение рассчитано из 7 аналитических повторностей. Измерен на клейкой ленте.

**Fig. 3.** Contact angle of agro-chestnut soil. Standard deviation is calculated for 7 analytical replications. Measured on sticky tape.

Определение оптимальной концентрации суспензии осаждаемой на мембранный фильтр было проведено с использованием минерала каолинит, стандартного образца чернозема (СП-1) и образца агрокаштановой почвы. Объем аликвоты суспензии осаждаемой на мембранный фильтр был равен 5 мл, таким образом, на фильтре мы получали концентрации – 0, 2, 4, 8, 10, 15, 20 и 25 мг/фильтр соответственно. Площадь фильтрационной части составляла 12.5 мг/см<sup>2</sup>. Таким образом, при пересчете концентрации осаждаемой суспензии на 1 см<sup>2</sup> получили диапазон от 0 до 2 мг/см<sup>2</sup>.

Для каждой концентрации было подготовлено по три фильтра (для нулевой концентрации – четыре фильтра), при этом на каждом фильтре было по шесть аналитических повторностей измерений КУ. Анализируя каолинит и почвенные образцы, нам удалось определить оптимальную концентрацию вещества, необходимую для исследования. Результаты представлены на рисунке 3. Отчетливо видно, что в случае каолинита вклад свойств поверхности самого фильтра в величину КУ исчезает при меньших концентрациях, по сравнению с образцом почвы. Ввиду однородности и малого размера частиц минерала, даже при низких

концентрациях осаждаемой суспензии на фильтр, мы получили значения, соответствующие литературным данным – 27.8° ([Shang et al., 2008](#); [Leelamanie et al., 2010](#)).



**Рис. 4.** Контактный угол смачивания для разных концентраций каолинита, чернозема и агрокаштановой почвы. Показаны средние значения со стандартным отклонением. Измерен на мембранных фильтрах.

**Fig. 4.** Contact angle for different concentrations of kaolinite, chernozem and agro-chestnut soil. The mean values with standard deviations are shown. Measured on membrane filters.

Также из рисунка 4 отчетливо видно и уменьшение стандартного отклонения получаемых значений КУ, по сравнению с первой методикой. Предложенная нами методика пробоподготовки материала позволила уменьшить разброс величины КУ для одного образца до 2°–5° для каолинита и до 2°–8° для почвенных образцов. Сравнение данных, полученных для стандартного образца чернозема, с имеющимися литературными ([Холодов В.А. и др., 2015](#)) обнаружило их сопоставимость. Так, Холодовым с соавторами были определены средние значения КУ для агрегатов черноземов косимой степи 64°–70°, пашни – 14°–26° в зависимости от водоустойчивости. Полученные нами итоговые значения КУ для СП-1, изготовленного из материала Курского чернозема, составляют 33°–38°, что может быть связано с частичным преобразованием органического вещества при хранении.

Оценка зависимости между величинами КУ от концентрации осаждаемых суспензий была определена с помощью критерия ДА Крускала – Уоллиса ([Kruskal, Wallis, 1952](#)). Группирующей переменной выступала концентрация суспензии, зависимой переменной – величина КУ. В таблице 2 приведены уровни значимости  $p$  для разных образцов и диапазонов изменения концентрации суспензии.

**Таблица 2.** Оценка значимости влияния концентрации суспензии на величину КУ по критерию Крускала – Уоллиса

**Table 2.** Evaluation of the significance of suspension concentration effect on the value of contact angle using the Kruskal – Wallis criterion

Диапазон концентраций, мг/см <sup>2</sup>	Уровень значимости, $p$		
	каолинит	чернозем	каштановая
0–2	0.0147	0.0027	0.0033
0.16–2	0.0372	0.0090	0.0119
0.32–2	0.0907	0.0223	0.0324
0.64–2	0.1507	0.0345	0.1241
0.8–2	0.1207	0.0729	0.8629
0.12–2	0.1184	0.0665	0.8371
0.16–2	0.8273	0.8273	0.8273

Примечание: цветом выделены значения  $p > 0.05$ .

Результаты показывают, что на всем диапазоне кривых (рис. 3) существует значимая зависимость между концентрацией суспензий и величиной КУ, о чем свидетельствует уровень значимости  $p < 0.05$ . Зависимость величины КУ от концентрации суспензии исчезает, начиная с концентрации 0.32 мг/см<sup>2</sup> для каолинита, 0.8 мг/см<sup>2</sup> для чернозема и 0.64 мг/см<sup>2</sup> для образца каштановой почвы. Полагаем, что минимальная концентрация суспензии, достаточная для получения однородного слоя на поверхности мембранного фильтра, зависит от размера частиц и от особенностей строения образца. Так, наиболее тонкодисперсным из исследуемых образцов является каолинит, поэтому для получения его однородного тонкого слоя требуется

концентрация суспензии меньше. Строение почвенных образцов более сложное, включающее как минеральную часть, так и органические компоненты. Самая большая концентрация суспензии потребовалась для чернозема – от  $0.8 \text{ мг/см}^2$ , что может быть связано с большим содержанием органического вещества.

Оценка значимости влияния концентрации суспензии на величину КУ по критерию Крускала – Уоллиса позволила определить, при какой минимальной концентрации суспензии исследуемого образца исчезает зависимость между КУ и концентрацией. Но данный анализ не позволяет оценить воспроизводимость между опытными повторностями, а также говорить об однородности осажденного на мембранный фильтр тонкого слоя образца.

Поэтому нами было проведена оценка значимости отличий между измерениями для разных концентраций, а также для одной концентрации между опытными повторностями. Поскольку проверка по критерию Колмогорова-Смирнова ([Lilliefors, 1967](#)) подтвердила нормальное распределение признака, попарное сравнение величин КУ было проведено с помощью расчета критерия Стьюдента: для образцов каолинита значимые отличия между повторностями для одной и для разных концентраций исчезают при концентрации  $0.8 \text{ мг/см}^2$  и выше.

При меньших концентрациях осаждаемой на мембранный фильтр суспензии есть значимые отличия для разных концентраций, при этом в повторностях для одной концентрации значимых отличий нет. Для образцов почв значимые отличия исчезают при концентрации суспензии  $0.8\text{--}1.6 \text{ мг/см}^2$ . При меньшей концентрации –  $0.32 \text{ мг/см}^2$  – средние значения контактного угла смачивания для чернозема не только значимо отличаются от таковых, соответствующих другим концентрациям, но и между повторностями для этой концентрации. Это связано с тем, что образец почвы при столь низкой концентрации сложнее нанести на мембранный фильтр так, чтобы полученный слой оказался равномерным, по сравнению с более мелкодисперсным минералом каолинитом.

Таким образом, по результатам нашего эксперимента, минимальная концентрация суспензии исследуемого образца,

достаточная для воспроизводимых результатов и подтверждаемая критерием Крускала – Уоллиса составляет  $0.8 \text{ мг/см}^2$ . Т-критерий позволил определить диапазон оптимальных концентраций для определения КУ исследуемых образцов – от  $0.8$  до  $1.6 \text{ мг/см}^2$ .

Сравнивая величины КУ каолинита и агрокаштановой почвы при разных способах подготовки образцов (табл. 3), следует отметить, что средние значения величины КУ, полученные на мембранных фильтрах в выбранном диапазоне концентрации суспензии, попадают в диапазон значений КУ, измеренных на двухсторонней клейкой ленте, при этом разброс величин оказался существенно меньше.

**Таблица 3.** Сравнение величин КУ каолинита и агрокаштановой почвы, измеренных по двум методикам

**Table 3.** Comparison of the contact angle values of kaolinite and agrochestnut soil, measured by two different methods

КУ каолинита					
На клейкой ленте			На мембранных фильтрах		
Повторности	Среднее	Станд. откл.	Концентрация суспензии, $\text{мг/см}^2$	Среднее	Станд. откл.
1	27.6	3.5	0.8	27.5	2.4
2	27.4	3.2	1.2	27.5	1.5
3	28.6	4.0	1.6	26.6	1.8
КУ агрокаштановой почвы					
1	23.8	6.6	0.8	21.1	1.5
2	24.7	6.2	1.2	22.0	1.4
3	22.9	4.2	1.6	22.4	1.8

Проверка данных выборок по t-критерию значимых отличий не выявила. Из этого следует вывод, что предложенная нами методика пробоподготовки образцов с использованием мембранных фильтров позволяет получать достоверные результаты измерений КУ с меньшим варьированием, что позволит в дальнейшем сравнивать между собой близкие по свойствам или происхождению

образцы почв и их компонентов.

Сравнивая две используемые методики, следует отметить: измерение КУ образцов, нанесенных на двухстороннюю клейкую ленту, имеет более простую пробоподготовку, но при этом дает большее варьирование величины контактного угла, что связано с неоднородностью почвенных частиц и сложностью их равномерного нанесения на клейкую ленту. Такая методика требует большего количества исследуемого материала, что не всегда осуществимо при изучении трудно выделяемых почвенных фракций. Измерение КУ на мембранных фильтрах позволяет в два раза уменьшить варьирование результатов анализа и минимизировать навеску исследуемого образца. Недостатки такого способа подготовки проб связаны со сложностью равномерного нанесения образца на мембранный фильтр: определением оптимальной концентрации суспензии, необходимой для осаждения на мембранный фильтр; соблюдением одинаковой скорости фильтрации во всех частях фильтра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При анализе и сравнении результатов измерения КУ следует учитывать не только метод измерения ([Bachmann et al., 2003](#); [Papierowska et al., 2018](#)), но и подготовку образцов перед измерением. Предложенная нами методика пробоподготовки с использованием мембранных фильтров позволила в два раза уменьшить варьирование величины КУ для единичного образца. Оптимальной концентрацией почвенной суспензии при исследовании черноземов и каштановой почвы предлагаем считать концентрацию от 0.8 до 1.6 мг/см<sup>2</sup>. Следует учесть, что перед измерением КУ других типов почв предложенным нами методом необходимо удостовериться в правильности выбранной концентрации осаждаемой на мембранный фильтр почвенной суспензии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гржибовский А.М.* Анализ количественных данных для двух независимых групп // Экология человека. 2008. № 2. С. 54–60.
2. *Милановский Е.Ю., Шеин Е.В., Русанов А.М., Засыпкина Д.И., Николаева Е.И., Анилова Л.В.* Почвенная структура и органическое вещество типичных черноземов Предуралья под лесом и многолетней пашней //

Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97.  
Dokuchaev Soil Bulletin, 2019, 97

Вестник Оренбургского государственного университета. 2005. № 2. С. 113–117.

3. Свидетельство на стандартный образец (СО) СП-1 (курский чернозем) № 901-90 (ООКО152) по государственному реестру мер и измерительных приборов СССР (раздел стандартные образцы). 1990.

4. *Шеин Е.В., Милановский Е.Ю., Хайдапова Д.Д., Дембовецкий А.В., Тюгай З.Н.* Новые приборы для изучения физических свойств почв: 3D-томография, реологические параметры, контактный угол // Вестник АГАУ. 2014. № 5 (115). С. 44–48.

5. *Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Яшин М.А., Фрид А.С., Лазарев В.И., Тюгай З.Н., Милановский Е.Ю.* Контактные углы смачивания и водостойчивость почвенной структуры // Почвоведение. 2015. № 6. С. 693–693. DOI: [10.7868/S0032180X15060064](https://doi.org/10.7868/S0032180X15060064).

6. *Adamson A.* Physical chemistry of surfaces 5<sup>th</sup> edn. New York: NY John Wiley & Sons Inc, 1990. 757 p.

7. *Bachmann J.* Contact angle and surface charge of wettable and hydrophobic silt particles // J. Soil Sci. Plant Nutr. 2001. No. 1. P. 26–33.

8. *Bachmann J., Ellies A., Hartge K.H.* Development and application of a new sessile drop contact angle method to assess soil water repellency // Journal of Hydrology. 2000a. No. 231. P. 66–75.

9. *Bachmann J., Goebel M.O., Woche S.K.* Small-scale contact angle mapping on undisturbed soil surfaces // Journal of Hydrology and Hydromechanics. 2013. No. 61 (1). P. 3–8.

10. *Bachmann J., McHale G.* Superhydrophobic surfaces: a model approach to predict contact angle and surface energy of soil particles // European Journal of Soil Science. 2009. No. 60 (3). P. 420–430.

11. *Bachmann J., Horton R., Van Der Ploeg R.R., Woche S.* Modified sessile drop method for assessing initial soil-water contact angle of sandy soil // Soil Science Society of America Journal. 2000b. No. 64 (2). P. 564–567. DOI: [10.2136/sssaj2000.642564x](https://doi.org/10.2136/sssaj2000.642564x).

12. *Bachmann J., Woche S.K., Goebel M.O., Kirkham M.B., Horton R.* Extended methodology for determining wetting properties of porous media // Water Resources Research. 2003. Vol. 39. No. 12. 14 p. DOI: [10.1029/2003WR002143](https://doi.org/10.1029/2003WR002143).

13. *Bahrani B., Mansell R.S., Hammond L.C.* Using infiltrations of heptane and water into soil columns to determine soil-water contact angles // Soil Science Society of America Journal. 1973. No. 37 (4). P. 532–534. DOI: [10.2136/sssaj1973.03615995003700040020x](https://doi.org/10.2136/sssaj1973.03615995003700040020x).

14. *Beatty S.M., Smith J.E.* Fractional wettability and contact angle dynamics in burned water repellent soils // Journal of Hydrology. 2010. Vol. 391. No. 1–2. P. 99–110. DOI: [10.1016/j.jhydrol.2010.07.007](https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.07.007).

Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97.  
Dokuchaev Soil Bulletin, 2019, 97

15. *Burghardt W.* Determination of the wetting characteristics of peat soil extracts by contact-angle measurements // *Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*. 1985. Vol. 148. No. 1. P. 66–72. DOI: [10.1002/jpln.19851480108](https://doi.org/10.1002/jpln.19851480108).

16. *Dekker L.W., Ritsema C.J., Oostindie K., Boersma O.H.* Effect of drying temperature on the severity of soil water repellency // *Soil Science*. 1998. No. 163 (10). P. 780–796. DOI: [10.1097/00010694-199810000-00002](https://doi.org/10.1097/00010694-199810000-00002).

17. *Doerr S.H.* On standardizing the 'water drop penetration time' and the 'molarity of an ethanol droplet' techniques to classify soil hydrophobicity: A case study using medium textured soils // *Earth Surface Processes and Landforms*. 1998. Vol. 23. No. 7. P. 663–668.

18. *Doerr S.H., Shakesby R.A., Walsh R.P.D.* Soil water repellency: its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance // *Earth-Science Reviews*. 2000. Vol. 51. Issue 1. P. 33–65. DOI: [10.1016/S0012-8252\(00\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00011-8).

19. *Ellerbrock R.H., Gerke H.H., Bachmann J., Goebel M.O.* Composition of organic matter fractions for explaining wettability of three forest soils // *Soil Science Society of America Journal*. 2005. Vol. 69. Issue. 1. P. 57–66.

20. *Goebel M.O., Bachmann J., Woche S.K., Fischer W.R., Horton R.* Water potential and aggregate size effects on contact angle and surface energy // *Soil Science Society of America Journal*. 2004. Vol. 68. Issue 2. P. 383–393.

21. *Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Yashin M.A., Frid A.S., Lazarev V.I., Tyugai Z.N., Milanovskiy E.Y.* Contact angles of wetting and water stability of soil structure // *Eurasian Soil Science*. 2015. Vol. 48. Issue 6. P. 600–607. DOI: [10.1134/S106422931506006X](https://doi.org/10.1134/S106422931506006X).

22. *Kruskal W.H., Wallis W.A.* Use of ranks in one-criterion variance analysis // *Journal of the American statistical Association*. 1952. Vol. 47. Issue 260. P. 583–621.

23. *Lamparter A., Bachmann J., Woche S.K.* Determination of small-scale spatial heterogeneity of water repellency in sandy soils // *Soil Science Society of America Journal*. 2010. Vol. 74. Issue 6. P. 2010–2012.

24. *Leelamanie D.A.L., Karube J., Yoshida A.* Clay effects on the contact angle and water drop penetration time of model soils // *Soil Science and Plant Nutrition*. 2010. Vol. 56. Issue 3. P. 371–375. DOI: [10.1111/j.1747-0765.2010.00471.x](https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2010.00471.x).

25. *Lilliefors H.W.* On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown // *Journal of the American statistical Association*. 1967. Vol. 62. Issue 318. P. 399–402.

26. *Liu Z., X. Yu, Wan L.* Capillary rise method for the measurement of the contact angle of soils // *Acta Geotechnica*. 2016. Vol. 11. Issue 1. P. 21–35. DOI: [10.1007/s11440-014-0352-x](https://doi.org/10.1007/s11440-014-0352-x).

Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97.  
Dokuchaev Soil Bulletin, 2019, 97

27. *Moradi A.B., Carminati A., Lamparter A., Woche S.K., Bachmann J., Vetterlein D., Vogel H.J., Oswald S.E.* Is the rhizosphere temporarily water repellent? // *Vadose Zone Journal*. 2012. Vol. 11(3). 8 p.

28. *Papierowska E., Matysiak W., Szatyłowicz J., Debaene G., Urbanek E., Kalisz B., Lachacz A.* Compatibility of methods used for soil water repellency determination for organic and organo-mineral soils // *Geoderma*. 2018. Vol. 314. P. 221–231.

29. *Ryley D.J., Khoshaim B.H.* New method of determining contact-angle made by a sessile drop upon a horizontal surface (sessile drop contact-angle) // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1977. Vol. 59. Issue 2. P. 243–251.

30. *Shang J., Flury M., Harsh J.B., Zollars R.L.* Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 328. Issue 2. P. 299–307. DOI: [10.1016/j.jcis.2008.09.039](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.039).

31. *Sofinskaya O.A., Kosterin A.V., Kosterina E.A.* Contact angles at the water-air interface of hydrocarbon-contaminated soils and clay minerals // *Eurasian Soil Science*. 2016. Vol. 49. Issue. 12. P. 1375–1381. DOI: [10.1134/S1064229316120115](https://doi.org/10.1134/S1064229316120115).

32. *Wu W.J.* Baseline studies of the clay minerals society source clays: colloid and surface phenomena // *Clays and Clay Minerals*. 2001. Vol. 49. No. 5. P. 446–452.

## **THE METHOD OF PREPARING SOIL SAMPLES FOR SOIL – WATER CONTACT ANGLE MEASUREMENT USING SESSILE-DROP TECHNIQUE**

**N. V. Matveeva<sup>1,2\*</sup>, E. Yu. Milanovsky<sup>1,2</sup>, O. B. Rogova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*V.V. Dokuchaev Soil Science Institute,  
Russia, 119017, Moscow, Pizhevskiy per., 7, build. 2*

\**e-mail: [Nataliy\\_Matveeva@list.ru](mailto:Nataliy_Matveeva@list.ru)*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University,  
Russia, 119991, Moscow, Leninskie Gory, 1*

*Received 06.03.2019, Revised 01.04.2019, Accepted 28.05.2019*

The method of soil samples preparation for measuring the (wetting) contact angle (CA) of the soil solid phase surface using membrane filters is proposed. The samples of kaolinite, a standard sample of chernozem and samples of agro-chestnut soil were taken for the experiment. The results of the CA measurements using two types of sample preparation for the analysis were compared. The first method of sample preparation was to apply a sample to a double-sided adhesive tape; the second method involved the deposition of

suspensions of the studied samples of certain concentrations on membrane filters. The advantages and disadvantages of each sample preparation method are described. The significant difference in the obtained CA values depending on the sample preparation for measurement was revealed. The method of sample preparation with the use of membrane filters developed by the authors made it possible to reduce the CA measurement error by more than 2 times. Reducing the variation of the CA value of a single sample will allow comparing similar soil samples, including soils of the same type, but involved in different land use systems.

*Keywords:* wettability, hydrophilicity, hydrophobicity, soil – water contact angle.

## REFERENCES

1. Grzhibovskii A.M., Analiz kolichestvennykh dannykh dlya dvukh nezavisimyykh grupp (Analysis of quantitative data for two independent groups), *Ekologiya cheloveka*, 2008, No. 2, pp. 54–60.
2. Milanovskii E.Yu., Shein E.V., Rusanov A.M., Zasyapkina D.I., Nikolaeva E.I., Anilova L.V., Pochvennaya struktura i organicheskoe veshchestvo tipichnykh chernozemov Predural'ya pod lesom i mnogoletnei pashnei (Soil structure and organic matter of typical chernozem of the Pre-Urals under forest and perennial arable land), *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2005, No. 2, pp. 113–117.
3. *Svidetel'stvo na standartnyi obrazets (CO) SP-1 (kurskii chernozem) № 901-90 (OOKO152) po gosudarstvennomu reestru mer i izmeritel'nykh priborov SSSR (razdel standartnye obraztsy)*. Certificate for a standard sample (CO) SP-1 (Kursk black soil) No. 901-90 (OOKO152) according to the state register of measures and measuring devices of the USSR (section standard samples).1990.
4. Shein Ye.V., Milanovskiy Ye.Yu., Khaydapova D.D., Dembovetskiy A.V., Tyugay Z.N., *Novye pribory dlya izucheniya fizicheskikh svoystv pochv: 3D-tomografiya, reologicheskie parametry, kontaktnyi ugol* (New instruments for studying soil physical properties: 3D tomography, rheological properties, contact angle), *Vestnik AGAU*, 2014, No. 5 (115), pp. 44–48.
5. Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Yashin M.A., Frid A.S., Lazarev V.I., Tyugai Z.N., Milanovskii E.Yu., *Kontaktnye ugly smachivaniya i vodoustoichivost' pochvennoi struktury* (Contact angles of wetting and water resistance of the soil structure), *Pochvovedenie*, 2015, No. 6, pp. 693–693, DOI: [10.7868/S0032180X15060064](https://doi.org/10.7868/S0032180X15060064).
6. Adamson A., *Physical chemistry of surfaces* 5<sup>th</sup> edn, New York: NY John Wiley & Sons Inc, 1990, 757 p.

Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97.  
Dokuchaev Soil Bulletin, 2019, 97

7. Bachmann J., Contact angle and surface charge of wettable and hydrophobic silt particles, *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, 2001, No. 1, pp. 26–33.
8. Bachmann J., Ellies A., Hartge K.H., Development and application of a new sessile drop contact angle method to assess soil water repellency, *Journal of Hydrology*, 2000a, No. 231, pp. 66–75.
9. Bachmann J., Goebel M.O., Woche S.K., Small-scale contact angle mapping on undisturbed soil surfaces, *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 2013, No. 61 (1), pp. 3–8.
10. Bachmann J., McHale G. Superhydrophobic surfaces: a model approach to predict contact angle and surface energy of soil particles, *European Journal of Soil Science*, 2009, No. 60 (3), pp. 420–430.
11. Bachmann J., Horton R., Van Der Ploeg R.R., Woche S., Modified sessile drop method for assessing initial soil-water contact angle of sandy soil, *Soil Science Society of America Journal*, 2000b, No. 64 (2), pp. 564–567, DOI: [10.2136/sssaj2000.642564x](https://doi.org/10.2136/sssaj2000.642564x).
12. Bachmann J., Woche S.K., Goebel M.O., Kirkham M.B., Horton R., Extended methodology for determining wetting properties of porous media, *Water Resources Research*, 2003, Vol. 39, No. 12, 14 p., DOI: [10.1029/2003WR002143](https://doi.org/10.1029/2003WR002143).
13. Bahrani B., Mansell R.S., Hammond L.C., Using infiltrations of heptane and water into soil columns to determine soil-water contact angles, *Soil Science Society of America Journal*, 1973, No. 37 (4), pp. 532–534, DOI: [10.2136/sssaj1973.03615995003700040020x](https://doi.org/10.2136/sssaj1973.03615995003700040020x).
14. Beatty S.M., Smith J.E., Fractional wettability and contact angle dynamics in burned water repellent soils, *Journal of Hydrology*, 2010, Vol. 391, No. 1–2, pp. 99–110, DOI: [10.1016/j.jhydrol.2010.07.007](https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.07.007).
15. Burghardt W., Determination of the wetting characteristics of peat soil extracts by contact-angle measurements, *Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*, 1985, Vol. 148, No. 1, pp. 66–72, DOI: [10.1002/jpln.19851480108](https://doi.org/10.1002/jpln.19851480108).
16. Dekker L.W., Ritsema C.J., Oostindie K., Boersma O.H., Effect of drying temperature on the severity of soil water repellency, *Soil Science*, 1998, No. 163 (10), pp. 780–796, DOI: [10.1097/00010694-199810000-00002](https://doi.org/10.1097/00010694-199810000-00002).
17. Doerr S.H., On standardizing the 'water drop penetration time' and the 'molarity of an ethanol droplet' techniques to classify soil hydrophobicity: A case study using medium textured soils, *Earth Surface Processes and Landforms*, 1998, Vol. 23, No. 7, pp. 663–668.
18. Doerr S.H., Shakesby R.A., Walsh R.P.D., Soil water repellency: its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance, *Earth-Science Reviews*, 2000, Vol. 51, Issue 1, pp. 33–65, DOI: [10.1016/S0012-8252\(00\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00011-8).

Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97.  
Dokuchaev Soil Bulletin, 2019, 97

19. Ellerbrock R.H., Gerke H.H., Bachmann J., Goebel M.O., Composition of organic matter fractions for explaining wettability of three forest soils, *Soil Science Society of America Journal*, 2005, Vol. 69, Issue 1, pp. 57–66.
20. Goebel M.O., Bachmann J., Woche S.K., Fischer W.R., Horton R., Water potential and aggregate size effects on contact angle and surface energy, *Soil Science Society of America Journal*, 2004, Vol. 68, Issue 2, pp. 383–393.
21. Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Yashin M.A., Frid A.S., Lazarev V.I., Tyugai Z.N., Milanovskiy E.Y., Contact angles of wetting and water stability of soil structure, *Eurasian Soil Science*, 2015, Vol. 48, Issue 6, pp. 600–607, DOI: [10.1134/S106422931506006X](https://doi.org/10.1134/S106422931506006X).
22. Kruskal W.H., Wallis W.A., Use of ranks in one-criterion variance analysis, *Journal of the American statistical Association*, 1952, Vol. 47, Issue 260, pp. 583–621.
23. Lamparter A., Bachmann J., Woche S.K., Determination of small-scale spatial heterogeneity of water repellency in sandy soils, *Soil Science Society of America Journal*, 2010, Vol. 74, Issue 6, pp. 2010–2012.
24. Leelamanie D.A.L., Karube J., Yoshida A., Clay effects on the contact angle and water drop penetration time of model soils, *Soil Science and Plant Nutrition*, 2010, Vol. 56, Issue 3, pp. 371–375, DOI: [10.1111/j.1747-0765.2010.00471.x](https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2010.00471.x).
25. Lilliefors H.W., On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown, *Journal of the American statistical Association*, 1967, Vol. 62, Issue 318, pp. 399–402.
26. Liu Z., X. Yu, Wan L., Capillary rise method for the measurement of the contact angle of soils, *Acta Geotechnica*, 2016, Vol. 11, Issue 1, pp. 21–35, DOI: [10.1007/s11440-014-0352-x](https://doi.org/10.1007/s11440-014-0352-x).
27. Moradi A.B., Carminati A., Lamparter A., Woche S.K., Bachmann J., Vetterlein D., Vogel H.J., Oswald S.E., Is the rhizosphere temporarily water repellent? *Vadose Zone Journal*, 2012, Vol. 11 (3), 8 p.
28. Papierowska E., Matysiak W., Szatyłowicz J., Debaene G., Urbanek E., Kalisz B., Lachacz A., Compatibility of methods used for soil water repellency determination for organic and organo-mineral soils, *Geoderma*, 2018, Vol. 314, pp. 221–231.
29. Ryley D.J., Khoshaim B.H., New method of determining contact-angle made by a sessile drop upon a horizontal surface (sessile drop contact-angle), *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, Vol. 59, Issue 2, pp. 243–251.
30. Shang J., Flury M., Harsh J.B., Zollars R.L., Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, Vol. 328, Issue 2, pp. 299–307, DOI: [10.1016/j.jcis.2008.09.039](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.039).

Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97.  
Dokuchaev Soil Bulletin, 2019, 97

31. Sofinskaya O.A., Kosterin A.V., Kosterina E.A., Contact angles at the water-air interface of hydrocarbon-contaminated soils and clay minerals, *Eurasian Soil Science*, 2016, Vol. 49, Issue 12, pp. 1375–1381, DOI: [10.1134/S1064229316120115](https://doi.org/10.1134/S1064229316120115).

32. Wu W.J., Baseline studies of the clay minerals society source clays: colloid and surface phenomena, *Clays and Clay Minerals*, 2001, Vol. 49, No. 5, pp. 446–452.

### **Ссылки для цитирования:**

Матвеева Н.В., Милановский Е.Ю., Рогова О.Б. Способ подготовки образцов почв для определения контактного угла смачивания методом сидячей капли // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97. С. 91-112. DOI: 10.19047/0136-1694-2019-97-91-112

### **For citation:**

Matveeva N.V, Milanovsky E.Yu., Rogova O.B. The method of preparing soil samples for soil – water contact angle measurement using sessile-drop technique, *Dokuchaev Soil Bulletin*, 2019, V. 97, pp. 91-112, DOI: 10.19047/0136-1694-2019-97-91-112