

Шейн Е.В., Милановский Е.Ю., Хайдапова Д.Д.,
Быкова Г.С., Юдина А.А., Честнова В.В., Фомин Д.С., Ключева В.В.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
E-mail: evgeny.shein@gmail.com

СОВРЕМЕННЫЕ ПРИБОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА, РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПОЧВ

В почвоведении приобретают широкое распространение новые инструментальные измерения распределения частиц по размерам (лазерный дифракционный), контактного угла смачивания, реологические характеристик и т. д. Рассматриваются данные соответствующих параметров почвы, полученных с помощью современного оборудования, результаты исследований сравниваются с данными, полученными с помощью классических методов. Новые инструменты и методы требуют методических работ по определению границ их применимости, оптимальных диапазонов, условий измерения и сравнения с традиционными методами почвы.

В почвоведении находят широкое распространение новые приборы измеряющие гранулометрический состав (лазерная дифрактометрия), контактный угол смачивания, реологические характеристики и др. с использованием других методических подходов. Рассматриваются данные по соответствующим почвенным параметрам, полученным на новом оборудовании, их сравнение с полученными классическими методами. Новые приборы и методы требуют большой методической работы по установлению и выявлению границ их применимости, оптимальных диапазонов, условий измерений и сравнения их с традиционными почвенными методами.

Ключевые слова: лазерная дифрактометрия, реологические характеристики, контактный угол смачивания, органическое вещество почв.

В почвоведении и смежных науках, изучающих природные дисперсные тела, распространяются современные приборы и методы, имеющие, в отличие от традиционных, иные физические основы, принципы и методы подготовки проб. В частности, одно из наиболее распространенных фундаментальных свойств природных и антропогенных дисперсных тел, – гранулометрический состав, – в настоящее время измеряются как традиционными (метод пипетки, ареометра, седиграфа) методами, так и новыми (метод лазерной дифрактометрии) методами. Эти новые методы имеют иные физические основы, специфику подготовки пробы к анализу, что необходимо учитывать при проведении анализа, интерпретации результатов. Кроме того, при исследовании почв большое значение имеет наличие в их составе почвенного органического вещества, изменяющего многие почвенные свойства, модифицирующие (изменяющие амфифильные свойства) поверхности твердой фазы почв, что необходимо учитывать. Данная статья посвящена значению содержания почвенного органического вещества при исследовании гранулометрического состава, реологических характеристик и свойств поверхности твердой фазы почв. Задачами исследования являются изучение влияния органического вещества почв на (1) гранулометрический со-

став, полученный методом пипетки и лазерной дифрактометрии, (2) реологические параметры и (3) контактный угол смачивания.

Гранулометрический состав почв. Сравнение седиментометрического и лазерно-дифракционного методов

Как известно, все седиментометрические методы (метод пипетки, ареометра) и приборы (седиграфы различной конструкции) основаны на использовании уравнения Стокса. В результате использования этих методов мы получаем не реальный, а так называемый гидравлический (или эффективный, стоксовский) радиус частиц, т. е. радиус частиц, соответствующий определенной скорости их падения. Это серьезное допущение при гранулометрическом анализе, так как частицы могут иметь весьма различающуюся плотность (сравните, – минеральные в среднем, 2.65, а органические – 1.3 г/см³), различные свойства поверхности (гидрофобные и гидрофильные) и другие характеристики, ставящие под сомнение близость их реального и гидравлического радиусов. Это, как раз и доказывает необходимость сравнения седиментометрического и лазерно-дифракционного методов. Последний регистрирует реальный радиус частиц по отклонению лазерного луча и последующей расшифровке дифракционной

картины. Так, в многочисленных источниках [2, 12] обращается внимание на резкое уменьшение (4–6 раз) содержания илистой фракции и увеличение (1.5–2 раза) количества частиц 10–1 мкм при использовании метода лазерной дифракции (рис. 1). Аналогичные результаты получали и другие авторы [6, 8].

Для объяснения причин расхождения результатов проанализируем физические принципы, лежащие в основе седиментационного и дифракционного методов анализа.

Скорость седиментации, по Стоксу, (v) частиц в стоячей воде зависит как от их радиуса (r), так и от плотности твердой фазы частицы (ρ_s).

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{g \cdot r^2 (\rho_s - \rho_w)}{\eta}$$

Так как в законе Стокса переменная искомая величина представлена произведением ($r^2 \cdot \rho_s$), а при расчетах используются усредненные значения ρ_s , то частицы, имеющие разный размер и плотность твердой фазы потенциально могут иметь одинаковую скорость седиментации и попадать при анализе методом пипетки в одну фракцию. Так, во фракцию ила (диаметром <0.001 мм) могут попасть частицы, имеющие меньшую плотность, но заметно большую величину радиуса, к примеру, органические частицы.

Лазерная дифракция, напротив, использует иные физические принципы: различные по радиусу частицы по-разному отклоняют лазерный луч. Вследствие этого формируется дифракционная картина, позволяющая с помощью различных математических методов (методы, основанные на теориях Фраунгофера, Ми) рассчитать объемный процент частиц различного размера. То есть, лазерный дифрактометр, используя совсем иные физические принципы, практически «видит» почвенные частицы и распределяет их по размеру на основании различных углов отклонения, не используя седиментометрических стоксовских подходов. Для этого метода различия в плотности твердой фазы несущественны. А для седиментометрического различия в плотности, как указывалось выше, принципиальны. Поэтому частицы органических веществ, имеющих низкую плотность твердой фазы в сравнении с минеральными, будут оседать медленно и попадут в тонкие

фракции, хотя их размер может быть и выше, чем размер частиц во фракциях ила или пыли. В результате мы имеем значимые превышения содержания этих фракций при использовании седиментометрических методов (рис. 1). Причем, наибольшие различия наблюдаются в тяжелых, содержащих высокий процент содержания органического вещества почвах. На рис. 1 показано, что для глины тяжелой и средней содержание фракции ила может различаться в 2 и более раз. В то же время, общее содержание такой сборной фракции как физическая глина (частицы <0.01 мм) может быть близким, что весьма важно для классификационных целей, так как именно содержание физической глины используется для разделения почв по гранулометрическому составу в классификации Качинского (Шеин, 2005). Это факт позволяет сделать оптимистический вывод о том, что для общеклассификационных целей оба метода дают близкие результаты, а вот для подробного гранулометрического пофракционного анализа следует учитывать, что лазерный дифрактометр дает заметно пониженное содержание во фракции ила.

Реологические характеристики почв

Для исследования механических свойств и микроструктуры почвы в последнее время стали активно применяться реологические методы. Они позволяют получить ряд количественных физически обоснованных параметров, с помощью которых становится возможным прогнозировать изменение микроструктуры почвы при нагрузках.

Современные приборы позволяют значительно увеличить точность измерения реологических параметров и их количество. Модульные компактные реометры (MCR) предназначены для решения широкого спектра задач. Для обеспечения высокой точности измерений в них используются моторы с воздушными подшипниками. Аксессуары реометров предназначены для различных типов образцов и контроля температуры. Механические и электрические элементы управления собраны в одно устройство. Подвижная измерительная головка обеспечивает достаточное пространство для загрузки и удержания образца. Реометры являются высокочувствительными приборами для измерения

межчастичных взаимодействий. Применимость реометров для изучения микроструктуры показана в большом ряде работ [7, 9, 10].

Для исследования вязкоупругих свойств чернозема нами был использован метод амплитудной развертки с измерительной системой параллельных плато на модульном реометре MCR-302 (Anton-Paar, Австрия). Были исследованы образцы чернозема типичного Центрально-Черноземного заповедника Курской области, отобранные с участка заповедной некосимой степи и длительного пара. Почвенные образцы анализировали в состоянии почвенной пасты (после суточного капиллярного увлажнения).

Были определены следующие реологические параметры: 1) G' – модуль упругости (модуль накопления), как составляющая вязкоупругого поведения, 2) G'' – модуль вязкости (модуль потерь), как составляющая вязкоупругого поведения, 3) LVE_range – диапазон линейной вязкоупругости (пределы устойчивости почвенной пасты к разрушению структуры), 4) $G'=G''$ – точка разрушения структуры (точка равенства модулей упругости и вязкости) (рис. 3).

Из рисунка 3 видно, что модуль упругости и диапазон линейной вязкоупругости целинной

почвы значительно превышают таковые в почвах подвергающихся постоянной вспашке (G' степи – 106 Па и G'' пара – 105 Па при нулевой деформации; диапазон линейной вязкоупругости целинной почвы распространяется до 0.1 % деформации, для пара на порядок меньше – до 0.02 % деформации). Разрушение структуры (точка равенства модулей) для целинной почвы наступает при деформации 20 %, для почвы длительного пара – при 8 % деформации. Полученные данные свидетельствуют о значительной разнице в реологическом поведении исследуемых почв.

Наши исследования подтвердили, что реометры являются высокочувствительными приборами для измерения межчастичных взаимодействий, что, безусловно, ставит их в первые ряды по применению в почвоведении для изучения микроструктуры почвы. По-видимому, именно реологические приборы и характеристики могут являться теми сигнальными исследованиями, указывающими на начальные изменения в структуре почв, в прочности структурных связей, которые трудно идентифицируются классическими методами, но весьма чувствительно и точно регистрируются по реологическим испытаниям.

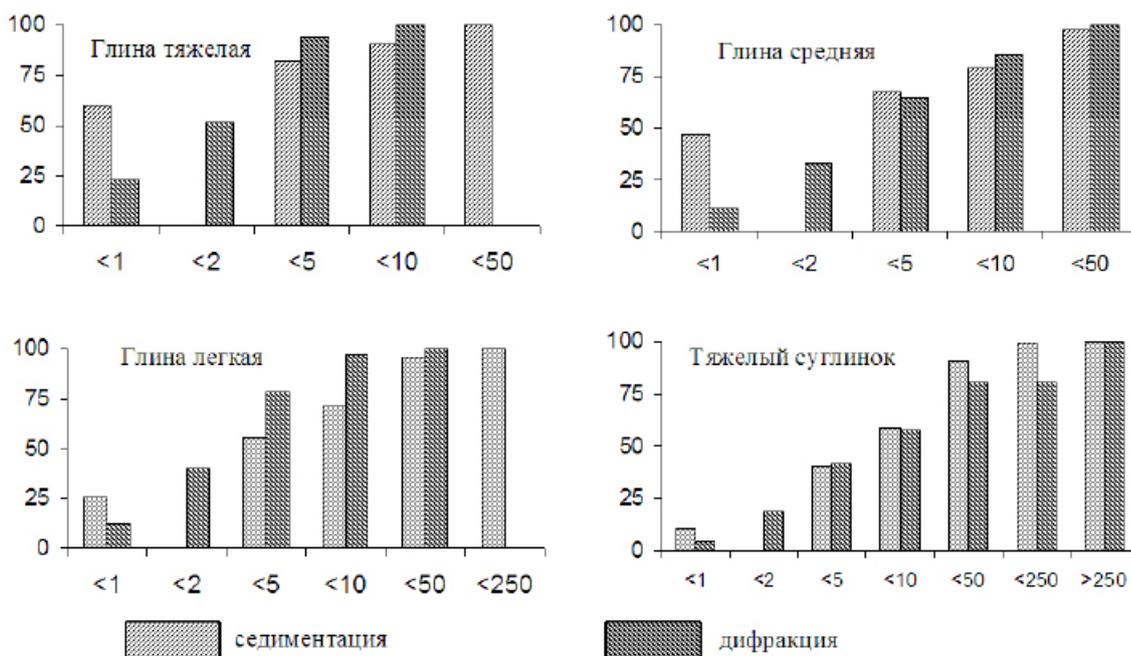


Рисунок 1. Гранулометрический состав гумусово-аккумулятивных горизонтов по данным седиментации и лазерной дифракции (образцы предоставлены Т.А. Востоковой, ИГ РАН)

Контактный (краевой) угол смачивания (КУС)

Поверхность твердой фазы почвы оказывает большое влияние на взаимодействия, биодоступность и пространственное распределение растворенных веществ и газов в почве. Физические и химические свойства поверхности твердой фазы во многом определяют транспорт и сорбцию/десорбцию растворенных веществ. Множество процессов, идущих в почве, включая инфильтрацию, преимущественные потоки и поверхностный сток зависит от смачиваемости твердой фазы водой, численно характеризуемой контактным углом смачивания (КУС).

Основным фактором формирования гидрофобно-гидрофильных свойств почвы является органическое вещество (ОВ) почвы. При содержании $S_{орг} > 2\%$ установлена прямая линейная зависимость между $S_{орг}$ и краевым углом смачивания. В диапазоне $0 < S_{орг} < 1\%$ наблюдается экстремальная вариабельность величины контактного угла от 0° до 90° (Vachmann et al, 2008). Причину варьирования степени гидрофобности поверхности авторы связывают с пространственной организацией органических соединений на поверхности минеральных частиц. При низком содержании $S_{орг}$ гидрофильные группы органических молекул направлены к активным центрам поверхности минеральных частиц. При этом в «плоском» молекулярном слое, большинство гидрофобных

зон молекул ориентированы наружу. По мере заполнения $S_{орг}$ гидрофильной минеральной поверхности, ее гидрофобность возрастает. С увеличением органической нагрузки, пространственная структура молекул ОВ от разреженной плоской ориентации изменяется на плотно вертикальную. При этом снова происходит увеличение смачиваемости поверхности. При высоких отношениях ОВ/минерал, внешняя поверхность отдельного «молекулярного слоя» может взаимодействовать «с избыточными» молекулами ОВ, формируя второй молекулярный слой. Внешняя поверхность снова становится гидрофобной.

Из проанализированных нами проб, максимальной смачиваемостью обладает песок. Модификация его поверхности пленкой $Fe(OH)_x$ приводит к снижению ее гидрофильности. Образцы почвы из гумусово-аккумулятивного горизонта чернозема под лесополосой и целинной растительностью обладают минимальной смачиваемостью, которая возрастает как с глубиной, так и в образце чернозема под длительным паром. Данный факт полностью согласуется с известной гипотезой формирования водоустойчивой структуры чернозема [4].

В настоящее время появились специальные приборы и устройства для измерения КУС, в которых используется метод сидячей капли. Этот метод заключается в помещении на ровную поверхность образца капли воды и измерении угла

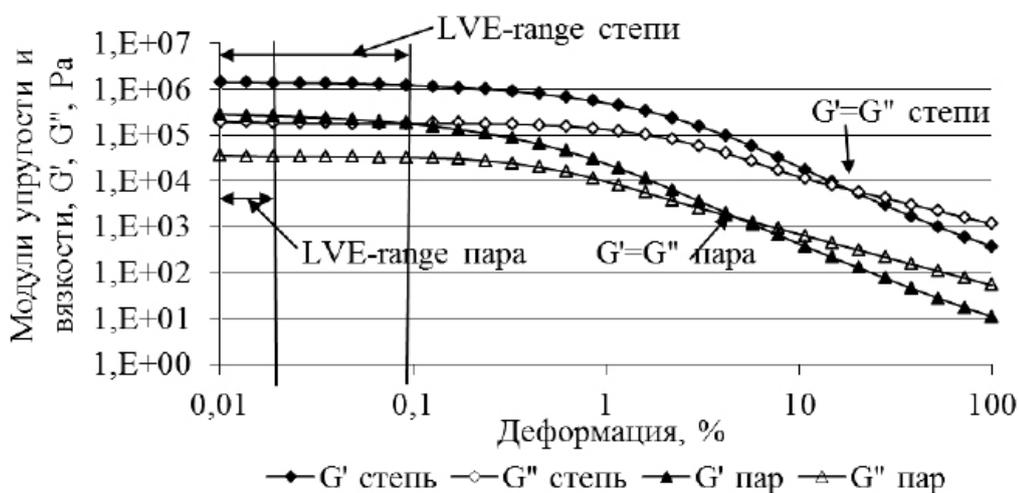


Рисунок 3. Реологические кривые модулей упругости и вязкости (пояснения в тексте)

Таблица 1. Некоторые аналитические характеристики глинистых минералов

Минерал	Образец	C, %	C/N	SN ₂ [*] , м ² /г	КУС, °
Каолинит	1	0.39	19.5	11.01	30.85
	2	7.82	6.6	6.02	54.5
Монтмориллонит	1	0.42	21.0	49.29	48.4
	2	6.33	4.9	14.03	67.7

1 – исходный, 2 – после инкубации; * – удельная поверхность по десорбции азота.

раздела фаз «вода-поверхность». Программное обеспечение современного оборудования и видеосъемка позволяют анализировать форму капли на поверхности образца и вычислять значения КУС.

Определение КУС мы проводили методом статической сидячей капли на цифровом угломере (Система Анализа Формы Капли, DSA100, Krüss, Германия), оснащенный видеокамерой и программным обеспечением. Объем капли дистиллированной воды 1.5 мкл, скорость ее вытекания 100–150 мкм/сек. Аппроксимацию формы капли проводили методом Лапласа-Юнга. Использовали два способа подготовки образцов к измерению контактного угла. Почву, растертую (резиновый пестик) и просеянную через сито 100–50 мкм, равномерно распределяли на предметном стекле (2.5x7 см), покрытом двусторонним скотчем или пленкой ацетатного лака. Образец в течении нескольких секунд с усилием около 100 г уплотняли другим предметным стеклом. Аккуратно стряхивали не приклеившиеся частички и вновь прижимали почву предметным стеклом. Съемка производилась для воздушно-сухого образца. Для высоко дисперсных проб готовили тонкие пленки на предметном стекле 2.5x2.5 см. Полтора миллилитра гомогенизированной водной суспензии образца (1–2 %) равномерно распределяли по обезжиренной ацетоном поверхности стекла и высушивали в горизонтальном положении при комнатной температуре двое суток. КУС можно определить при воздушно-сухом и абсолютно сухом (после сушки при 105°C) состоянии образцов.

Для исследования влияния метаболитов бактерий на КУС был проделан следующий опыт. Каолинит и монтмориллонит в течении 2 месяцев инкубировали при 25°C с чистой культурой *Bacillus circulans* в среде для культивирования силикатных бактерий. Когда concentra-

ция водорастворимых продуктов метаболизма бактерий достигла постоянного уровня, глинистые минералы были отделены центрифугированием, несколько раз промыты дистиллированной водой и высушены.

Аналитические исследования (табл. 1) показали существенное изменение удельной поверхности по десорбции азота (SN₂^{*}, м²/г), азота, органического углерода (C, %) и их соотношения (C/N), на поверхности глинистых минералов после инкубационного эксперимента. Сорбция продуктов метаболизма бактерий на поверхности глин вызывает уменьшение величины удельной поверхности (низкотемпературная адсорбция азота) и нивелирует различия в площади поверхности исходных минералов. Измеренные значения КУС исходных форм глинистых минералов, свидетельствуют о лучшей смачиваемости поверхности каолинита (табл. 1). Согласно литературным данным контактный угол смачиваемости каолинита составляет 27.8°, монтмориллонита – 55.7°. Результатом сорбции продуктов метаболизма на поверхности частиц глинистых минералов является их гидрофобизация.

Заключение

Использование лазерной дифрактометрии для изучения гранулометрического состава, определение реологических характеристик и краевого угла смачивания поверхности твердой фазы являются новыми, малоизученными методами изучения свойств почв. С одной стороны, они чрезвычайно привлекательны по своим возможностям, а с другой – требуют большой методической работы по установлению и выявлению границ их применимости, оптимальных диапазонов и условий измерений. И, самое главное, необходима стандартизация процедур определения вышеуказанных свойств.

04.06.2015

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 14-16-00065

Список литературы:

1. Скворцова Е. Б., Герке К.М., Корост Д.В., Абросимов К.Н. Строение порового пространства в подзолистых горизонтах дерново-подзолистых почв (анализ 2D и 3D изображений)// Бюллетень Почвенного института имени В.В.Докучаева. Вып.71, М.: 2013. С.65-79.
2. Шейн Е.В. Гранулометрический состав почв: проблемы исследования, интерпретации результатов и классификаций// «Почвоведение», 2009. № 3, с. 1-9.
3. Шейн Е.В. Курс физики почв. Издательство Моск. ун-та, 2005. 432 с.
4. Шейн Е.В., Милановский Е.Ю. Роль и значение органического вещества в образовании и устойчивости почвенных агрегатов // Почвоведение, 2003. № 1. С. 53–61.
5. Bachmann J., G.Uggenberger, T. Baumgartl, R. H. Ellerbrock, E. Urbanek, M-O. Goebel, K. Kaiser, R. Horn, W. R. Fischer Physical carbon-sequestration mechanisms under special consideration of soil wettability // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2008, 171, 14–26.
6. Eshel G., Levy G. J., Mingelgrin U., Singer M. J. Critical evaluation of the use of laser diffraction for particle-size distribution analysis// Soil Science Society of America Journal. 2004. V. 68.No 3. pp. 736–743.
7. Khaydarova D., E.Yu. Milanovskiy, E.V. Shein. 2013. Impact of Anthropogenic Load on Rheological Properties of Typical Chernozems (Kursk region, Russia). Soil Degradation, Advances in geoecology 42, Catena Verlag GMBH Germany, 2013, p.62-71.
8. Konert M., Vandenberghe J. Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction // Sedimentology. 1997. v.44. pp.523-535.
9. Markgraf W., R.Horn, S. Peth. An approach to rheometry in soil mechanics-structural changes in bentonite, clayey and silty soils. 2006. Soil and Tillage Research 91, p.1-14
10. Mezger T.G., The Rheology handbook. 2011. 3-rd Revised Edition, Hanover, Germany, p. 436
11. 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. V. 256. № 1. P. 299-307.
12. Shein E.V., Milanovskiy E.Yu., Molov A.Z. The granulometric composition: the role of soil organic matter in data distinctions between sedimentation and laser diffraction analysis // Eurasian Soil Science. 2006. No 13. V. 39. Suppl. 1. pp. S84-S90.

Сведения об авторах:

Шейн Евгений Викторович, заведующий кафедрой физики и мелиорации почв факультета почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, доктор биологических наук, профессор, шифр специальности 06.01.03
8(495) 939-36-84, evgeny.shein@gmail.com

Милановский Евгений Юрьевич, в.н.с. кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, доктор биологических наук, доцент, шифр специальности 06.01.03,
8(495) 939-01-64, milanovskiy@gmail.com

Хайдапова Долгор Доржиевна, доцент кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, кандидат биологических наук, доцент, шифр специальности 06.01.03
8(495) 939-36-84, dkhaydapova@yandex.ru

Быкова Галина Сергеевна, аспирант кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, шифр специальности 06.01.03

Юдина Анна Александровна, аспирант кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, шифр специальности 03.02.13

Честнова Вера Васильевна, аспирант кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, шифр специальности 06.01.03

Фомин Дмитрий Сергеевич, аспирант кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, шифр специальности 06.01.03

Клюева Валерия Валерьевна, студентка кафедра физики и мелиорации почв факультета почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, шифр специальности 06.01.03