

EWA PAPIEROWSKA¹, JAN SZATYŁOWICZ¹, GRZEGORZ KURZAWSKI²,
ANDRZEJ ŁACHACZ³

OCENA KĄTA ZWILŻANIA GYTII DETRYTUSOWEJ

EVALUATION OF THE WETTING ANGLE OF DETRITUS GYTJA

¹Katedra Kształtowania Środowiska oraz ²Katedra Inżynierii Wodnej i Rekultywacji Środowiska, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie; ³Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

Abstract: The paper presents results of wetting angle measurements in the liquids (water, formamide and ethylene glycol) and solid phase of detritus gyttja soils using the sessile drop technique. Measurements were performed using KSV CAM 100 - compact wetting angle meter. The initial value of the water contact angle ranged within 144-150°. The value of the wetting angle depends on the time which elapses from the moment of placing the drop of liquid on the surface of the sample and liquid surface tension. The more time lapses the smaller is the angle value. The increase of the dynamics of the wetting angle value change was observed along with the increase of the content of the mineral soil part and decrease of the liquid surface tension.

Słowa kluczowe: gytia, kąt zwilżania, hydrofobowość, metoda leżącej kropli.

Key words: gyttja, wetting angle, hydrofobicity, sessile drop method.

WSTĘP

Zachowanie cieczy na powierzchni fazy stałej gleby zależy od sił międzycząsteczkowych fazy stałej i cieczy. Jeżeli oddziaływania cząsteczek cieczy z fazą stałą są silniejsze niż wewnątrz cieczy, to ciecz będzie się rozpylać po jej powierzchni. W tych warunkach ciecz zwilża powierzchnię fazy stałej gleby, a proces ten jest nazywany zwilżaniem. W przypadku gdy cząstki cieczy są słabiej przyciągane przez cząstki fazy stałej gleby, ciecz nie zwilża powierzchni fazy stałej, a kropla cieczy nie rozpyla się po powierzchni fazy stałej [Hajnos 1999]. Jakościową miarą zwilżania powierzchni jest kąt zwilżania utworzony przez styczną do powierzchni cieczy i powierzchni fazy stałej gleby w punkcie stykających się faz [Letey i in. 2000]. W literaturze zostały opublikowane wyniki badań dotyczących pomiaru kąta zwilżania w utworach mineralnych [Hajnos 1999; Woche i in. 2005] i organicznych [Wanek i in. 2000; Michel i in. 2001]. W przypadku gleb gytiovych obserwuje się brak wyników tego typu badań.

Celem podjętych badań było określenie wartości kąta zwilżania w utworach gytii detrytusowej.

MATERIAŁ I METODY

Pomiar kąta zwilżania przeprowadzono na trzech próbkach utworów gytiowych, pochodzących z województwa warmińsko-mazurskiego. Pierwsza próbka (A) to gytia detrytusowa pochodząca z profilu zlokalizowanego na terenie gytiewiska Gązwa. Pozostałe dwie próbki, tj. gytia detrytusowa (B) i mursz gytiowy (C) pochodzą z dwóch profili gleb murszowo-gytiowych z obiektu Łąki Dymerskie. Badane próbki gleb pobrano z różnych głębokości. Próbka A pochodzi z głębokości 60–70 cm, próbka B z głębokości 70–80 cm, natomiast próbka C z głębokości 10–17 cm.

W próbkach glebowych oznaczono podstawowe właściwości fizyczne i chemiczne, metodami powszechnie stosowanymi w gleboznawstwie, tj. popielność metodą wagową na podstawie strat masy przy prażeniu w temperaturze 550°C, gęstość fazy stałej gleby metodą kolb miarowych z użyciem alkoholu etylowego, gęstość objętościową gleby metodą cylindrów, pH w H₂O metodą potencjometryczną, a zawartość węgla organicznego metodą kulometryczną [Brogowski, Czerwiński 1986; Maciak, Liwski 1996]. Porowatość gleby obliczono na podstawie pomiarów gęstości fazy stałej i gęstości objętościowej gleby.

Pomiar kąta zwilżania wykonano metodą bezpośredniej obserwacji kształtu kropli (*sessile drop*) wykorzystując goniometr optyczny CAM 100 firmy KSV Instruments (Finlandia), który składa się z trzech zasadniczych części, tj. kamery video rejestrującej obraz kropli, stolika pomiarowego i statywu wraz ze źródłem światła. Za pomocą portu USB goniometr jest połączony z komputerem, w którym zainstalowane oprogramowanie pozwala obserwować kroplę i mierzyć kąt zwilżania [KSV Instruments 2004]. Do badań wykorzystano powietrznie suche próbki glebowe, które zostały zmielone w młynku w celu zapewnienia jednorodności materiału. Zgodnie z procedurą zalecaną przez Bachmanna i in. [2000] z każdej próbki pobrano niewielką ilość gleby i rozsypano na 2–3 cm² taśmy dwustronnej umieszczonej na płycie szklanej. Następnie, w celu zapewnienia dokładnego kontaktu cząstek gleby i taśmy obciążono próbkę 100-gramowym ciężarkiem na okres ok. 10 s. Nieprzyklejone cząstki gleby delikatnie strząsano z taśmy. W przypadku każdej próbki procedurę tę powtarzano trzykrotnie. W celu wykonania pomiaru włączono źródło światła i przez kamerę obserwowano na ekranie komputera kroplę, ustawiając odpowiednią ostrość obrazu. Następnie strzykawką z igłą o średnicy zewnętrznej równej 0,71 mm, zadano na powierzchnię próbki kroplę cieczy. W momencie umieszczenia kropli na próbce uruchamiano program do rejestracji obrazu, przesyłany z kamery do komputera. Obserwację kształtu kropli prowadzono z częstotliwością, co 1 sekunda w ciągu 15 kolejnych sekund. Po zakończeniu rejestrowania obrazu uruchamiano program do pomiaru kąta zwilżania. Dla każdej próbki gleby wykonano pomiar w pięciu powtórzeniach. Kąt zwilżania badano w układzie woda - faza stała gleby oraz w układzie organiczny związek chemiczny - faza stała gleby w temperaturze pokojowej (20°C). Do badań wykorzystano związki organiczne o różnej wartości napięcia powierzchniowego (γ), tj. glikol etylenowy C₂H₆O₂ ($\gamma = 48 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) oraz formamid CH₃NO ($\gamma = 58 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$). Wartość napięcia powierzchniowego wody wynosi $\gamma = 72,8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$.

WYNIKI

W tabeli 1 przedstawiono wyniki oznaczeń podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych badanych utworów gytiowych. Spośród badanych utworów, mursz gytiowy z obiektu Łąki Dymerskie (próbka C) charakteryzował się największą popielnością i najmniejszą zawartością węgla organicznego, co świadczy o największej zawartości części

TABELA 1. Podstawowe właściwości badanych utworów glebowych
TABLE 1. Basic properties of the examined soils

Próbka Sample	Popielność Ash content [% a.s.m.]	Gęstość fazy stałej Particle density [g · cm ⁻³]	Gęstość objętościowa Bulk density [g · cm ⁻³]	Porowatość ogólna Total porosity [m ³ · m ⁻³]	Węgiel organ. Organic carbon [% a.s.m.]	pH w H ₂ O
A	13,89	1,385	0,067	0,951	44,30	6,47
B	28,09	1,609	0,122	0,924	40,30	5,90
C	38,58	1,681	0,308	0,816	34,20	5,79

mineralnych w porównaniu z pozostałymi próbkami. Gytia z obiektu Gązwa (próbka A) charakteryzowała się najniższą zawartością części mineralnych. W badanych próbkach gytii wzrost popielności powoduje wzrost gęstości fazy stałej i gęstości objętościowej gleby, a zmniejszenie porowatości ogólnej gleby.

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki pomiarów wartości kąta zwilżania fazy stałej gytii (wartości średnie z pięciu powtórzeń wraz z wartościami odchylenia standardowego) przez wodę, formamid oraz glikol etylenowy w funkcji czasu. Na podstawie danych zaprezentowanych na tym rysunku można stwierdzić, że w przypadku wszystkich badanych próbek i cieczy wartość kąta zwilżania maleje wraz z upływem czasu. Dynamika tych zmian jest jednak różna, wzrasta wraz ze wzrostem popielności gleby oraz zmniejszeniem wartości napięcia powierzchniowego cieczy.

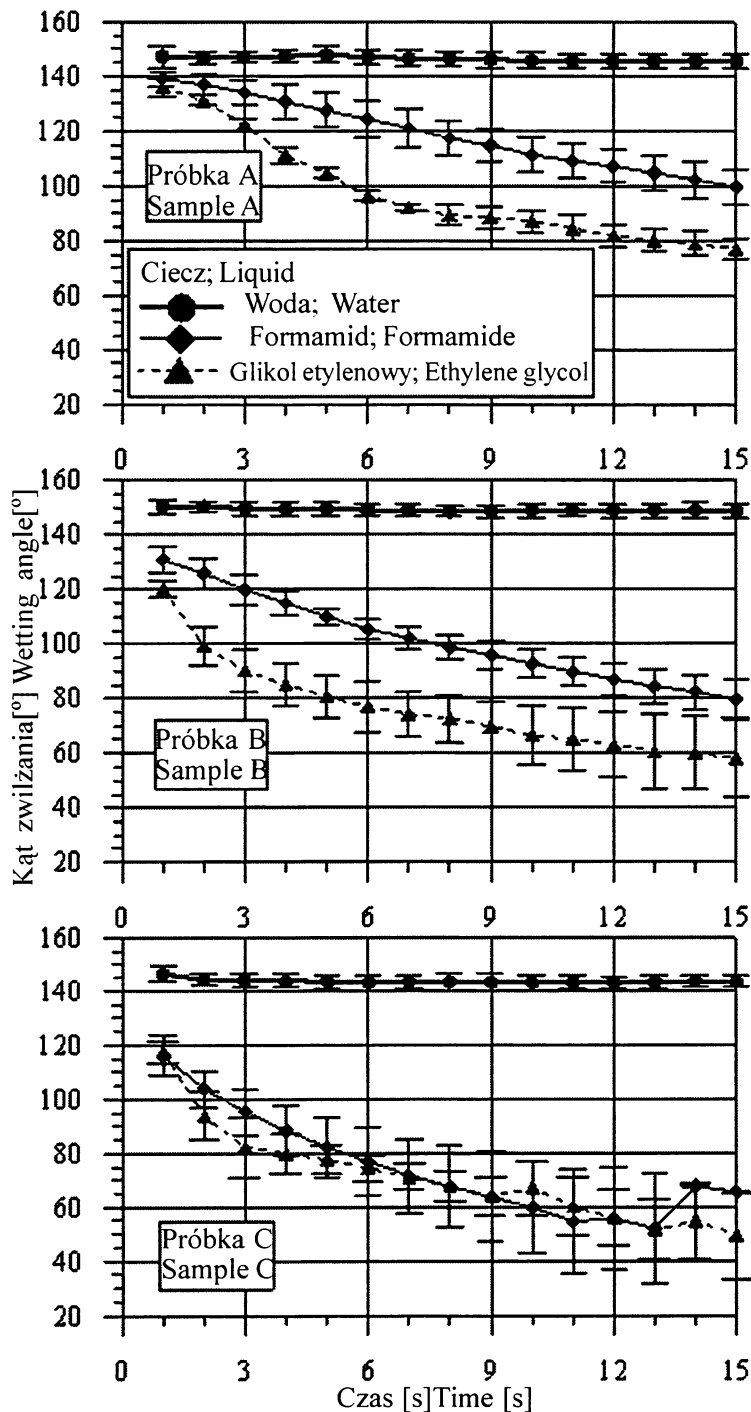
W tabeli 2 zestawiono średnie wartości kąta zwilżania utworów gytiiowych obliczone na podstawie pomiarów wykonanych w ciągu trzech pierwszych sekund od chwili umieszczenia kropli cieczy na powierzchni gleby oraz zmianę wartości kąta obliczoną jako różnica pomiędzy wartością kąta pomierzoną w pierwszej i piętnastej sekundzie pomiaru dla trzech różnych cieczy. Najwyższe średnie wartości kąta zwilżania otrzymano w przypadku wody (144,93–150,25°), najniższe zaś dla glikolu etylenowego (97,76–129,75°). Zmiana wartości kąta zwilżania była z kolei największa w przypadku glikolu etylenowego (58,74–68,18°), a najniższa w przypadku wody (1,60–2,89°).

Na rysunku 2 przedstawiono pomierzone i wyrównano linią prostą zależności pomiędzy średnią wartością kąta zwilżania a napięciem powierzchniowym cieczy dla badanych utworów gytiiowych. Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że wraz ze zmniejszeniem wartości napięcia powierzchniowego cieczy maleje wartość kąta zwilżania, przy czym wielkość tych zmian zależy od popielności utworu, tzn. wraz ze wzrostem popielności obserwuje się większe zmiany wartości kąta zwilżania. Wysokie wartości współczynnika determinacji (> 93%) świadczą o dobrej zależności kąta zwilżania od napięcia powierzchniowego cieczy.

TABELA 2. Średnie wartości kąta zwilżania oraz zmiany kąta w badanych utworach glebowych
TABLE 2. Average values of the contact angle and its changes for the examined soils

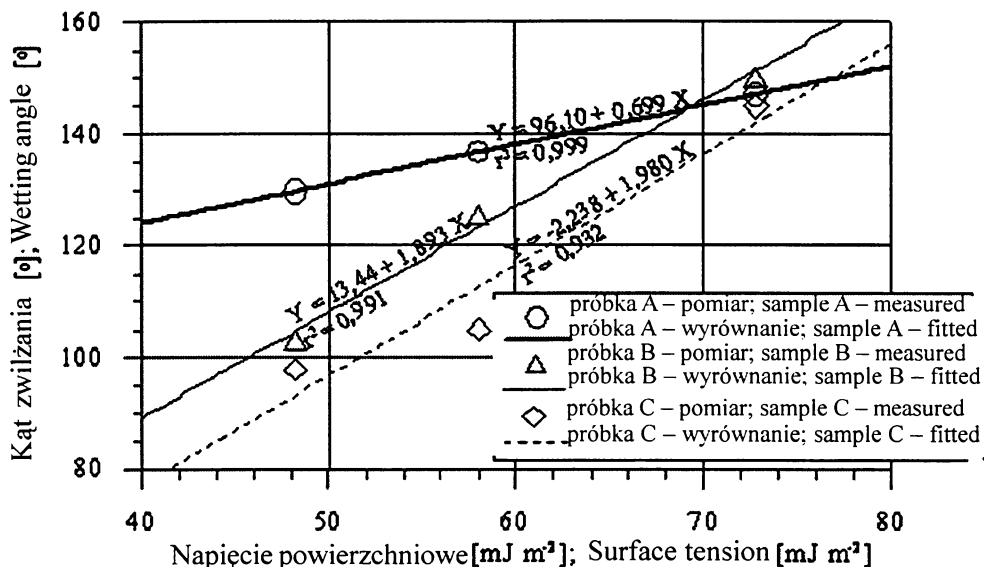
Ciecz, Liquid	Próbka A, Sample A		Próbka B, Sample B		Próbka C, Sample C	
	SR	DZ	SR	DZ	SR	DZ
Woda; Water	146,96	1,60	150,25	1,74	144,93	2,89
Formamid; Formamide	136,72	39,30	125,71	51,31	105,05	50,50
Glikol etylenowy; Ethylene glycol	129,75	58,74	103,19	62,04	97,76	68,18

SR – średnia wartość kąta zwilżania [°]; Average value of the wetting angle [°]; DZ – zmiana wartości kąta zwilżania [°]; Change of the wetting angle value [°]



RYSUNEK 1. Wyniki pomiarów wartości kąta zwilżania fazy stałej gytii przez wodę, formamid oraz glikol etylenowy w funkcji czasu (wartości średnie z pięciu powtórzeń wraz z wartościami odchylenia standardowego)

FIGURE 1. The measured values of the wetting angle of gytja soils for water, formamide, ethylene glycol as a function of time (average values from five measurements as well as standard deviation values)



RYSUNEK 2. Zależność kąta zwilżania od napięcia powierzchniowego cieczy w badanych utworach gytiiowych

FIGURE 2. The relationships between the wetting angle values and surface tension of the liquids for examined gytja soils

Pomierzone wartości kąta zwilżania fazy stałej gytii detrytusowej przez wodę są znacznie wyższe od wartości kąta pomierzonych w innych utworach glebowych. Waniek i in. [2000] przedstawili wyniki pomiarów kąta zwilżania dla powietrznie suchych utworów murszowych i torfowych, w których wartości kąta zwilżania zawierały się w przedziale od 64° do 83°, a średnia wartość z wszystkich wyników pomiarów wynosiła 72,5°. Dla powietrznie suchych torfów mechowiskowych wartości kąta zwilżania zawierają się w przedziale od 104,5° do 111,1° [Michel i in. 2001]. W przypadku gleb mineralnych Woche i in. [2005] obserwowali brak zależności pomiędzy wartością kąta zwilżania a zawartością węgla organicznego, np. dla gleb charakteryzujących się zawartością węgla równą 1%, kąt zwilżania może przyjmować wartości od 0° do 128°. Należy podkreślić, że w przypadku gleb, w których zawartość węgla organicznego jest większa od 6%, kąt zwilżania przyjmuje wartości powyżej 100°.

WNIOSKI

1. Średnie wartości kąta zwilżania fazy stałej gytii przez wodę zawierają się w przedziale od 144° do 150°, co świadczy o bardzo dużej hydrofobowości gytii detrytusowej.
2. Wartość kąta zwilżania mierzona metodą leżącej kropli w badanych utworach gytiiowych jest zależna od czasu, jaki upływa od momentu zadania kropli cieczy na powierzchnię próbki. Wraz z upływem czasu wartość kąta maleje. Zaobserwowano wzrost dynamiki zmian wartości kąta zwilżania w czasie wraz ze wzrostem popielności gleby oraz zmniejszeniem wartości lepkości cieczy.
3. W badanych utworach gytiiowych obserwuje się liniową zależność pomiędzy wartością kąta zwilżania a napięciem powierzchniowym cieczy.

LITERATURA

- BACHMANN J., HORTON R., van der PLOEG R.R., WOCHE S. 2000: Modified sessile drop method for assessing initial soil-water contact angle of sandy soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**: 564–567.
- BROGOWSKI Z., CZERWIŃSKI Z. 1986: Materiały do ćwiczeń z gleboznawstwa. Część II. Ćwiczenia laboratoryjne. Wyd. SGGW-AR, Warszawa: 111 ss.
- HAJNOS M. 1999: Energia powierzchniowa i wielkości jej składowych jako parametry określające zwilżalność i stan agregacyjny wybranych minerałów ilastych gleb. *Acta Agrophysica* **17**: 1–112.
- KSV Instruments, CAM 100 User Manual, 2004: 31 ss.
- LETEY J., CARRILLO M.L.K., PANG X.P. 2000: Approaches to characterize the degree of water repellency. *J. Hydrol.* **231–232**: 61–65.
- MACIAK F., LIWSKI S. 1996: Ćwiczenia z torfoznawstwa. Wyd. VI, SGGW, Warszawa: 159 ss.
- MICHEL J.C., RIVIERE L.M., BELLON-FONTAINE M.N. 2001: Measurement of the wettability of organic materials in relation to water content by the capillary rise method. *Europ. J. Soil Sci.* **52**,3: 459–467.
- WANIEK E., SZATYŁOWICZ J., BRANDYK T. 2000: Determination of soil-water contact angles in peat-moorsh soils by capillary rise experiments. *Suo* **51**,3: 149–154.
- WOCHE S.K., GOEBEL M.-O., KIRKHAM M.B., HORTON R., van der PLOEG R.R., BACHMANN J. 2005: Contact angle of soils as affected by depth, texture, and land management. *Europ. J. Soil Sci.* **56**: 239–251.

Mgr Ewa Papierowska
Katedra Kształtowania Środowiska SGGW
ul. Nowoursynowska 159, 02-787 Warszawa
e-mail: ewa_papierowska@sggw.pl