

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

УДК 631.43

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ СЕДИМЕНТОМЕТРИИ И ЛАЗЕРНОЙ ДИФРАКЦИИ В АНАЛИЗЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛИНИСТОЙ ФРАКЦИИ ПОЧВ

*А.А. Шинкарев, А.Г. Корнилова, Ф.А. Трофимова, А.С. Гордеев,
К.Г. Гиниятуллин, Т.З. Лыгина*

Аннотация

Методом лазерной дифрактометрии проведено определение гранулометрического состава во фракциях частиц со стоксовым диаметром < 10 мкм и < 2 мкм, выделенных седиментометрически из профильных образцов почв после удаления из них карбонатов и органического вещества проверенными операциями подготовки почв и осадочных пород к минеральному анализу. Обнаруженные расхождения между размером частиц по методу лазерной дифрактометрии и их размером, рассчитанным по формуле Стокса, при пробоподготовке, исключающей присутствие органических макромолекул на поверхности частиц и в жидкой фазе суспензии, могут быть обусловлены только существенно анизометричной формой частиц и их гетерогенностью по плотности.

Ключевые слова: почва, гранулометрический состав, седиментометрия, лазерная дифрактометрия.

Введение

Гранулометрический состав (ГС) является фундаментальной характеристикой почв и рыхлых осадочных пород, которая определяет многие физические свойства этих полидисперсных систем. В свою очередь, наиболее важным показателем ГС почв, отражающим их активность в поглощении веществ и в их обмене, является содержание фракции ила с размером частиц < 0.001 мм (фракции глины с размером частиц < 0.002 мм в зарубежных классификациях).

В анализе ГС почв наиболее распространенными и востребованными оказались методы пофракционной жидкостной гравитационной седиментации, основанные на законе Стокса, в которых размер частиц определяется по скорости их оседания в вязкой среде с учетом сил взаимодействия между вязкой средой и частицами твердой фазы. Однако в настоящее время для анализа распределения частиц по размерам все большее распространение получает метод лазерной дифракции (ЛД), в котором используется физический принцип флуктуации электромагнитных волн [1–7]. Угол дифракции параллельного лазерного луча обратно пропорционален размеру частиц, а ее интенсивность под любым углом

является мерой числа частиц с определенной площадью поперечного сечения. В этом случае ГС выражается в объемных (а не в массовых) соотношениях частиц по размеру. Метод ЛД не требует учета плотности частиц, которая в седиментометрических методах принимается за постоянную величину.

Сравнение результатов анализа ГС методами седиментометрии и ЛД показывает резкие различия в относительном содержании тонкодисперсных фракций, которые обычно связывались с существенно анизометричной формой частиц (пластинчатой, игольчатой) и гетерогенностью их по плотности [2, 3, 5]. Однако в последние годы появились работы, в которых несоответствие данных, получаемых методами седиментометрии и ЛД, однозначно связывается с наличием на микрочастицах почвы оболочки из органо-минеральных коллоидных структур [6, 7]. Авторы использовали общепринятую в настоящее время в России методику механического и физико-химического диспергирования почв перед анализом ГС путем растирания в ступке с 4%-ным раствором пиррофосфата натрия без предварительного удаления органического вещества (ОВ). Наличие гелевой оболочки на минеральных частицах было показано методами оптической, электронной и конфокальной микроскопии. Данная оболочка способствует связыванию микрочастиц в агрегаты при значительном уменьшении средней плотности образующихся частиц. Имея больший размер и меньшую плотность, агрегаты оседают с той же скоростью, что и мелкие частицы со средней плотностью твердой фазы, и попадают во фракцию ила, выделяемую методами седиментометрии.

В этой ситуации анализ ГС почв и некоторых осадочных пород методами весовой седиментации (ВС) несложно оптимизировать, удалив ОВ из анализируемых образцов перед их диспергированием и получением устойчивой суспензии. Исследование почв для оценки изменений морфологических, физических, химических или минералогических свойств в ходе развития включает сравнение системы почвенных горизонтов с предполагаемой материнской породой (профильный метод). Следует заметить, что детальная реконструкция процессов, которые привели к образованию конкретных почв, так же как и прогноз их последующей эволюции в изменяющихся условиях выходит далеко за рамки специальных задач почвоведения, поскольку они необходимы для решения широкого спектра экологических задач. Применительно же к гранулометрическому анализу продуктивное применение профильного метода часто затрудняется не только возможностью артефактов, обусловленной присутствием ОВ в верхней части почвенных профилей, но и вторичной аккумуляцией карбонатов в нижней части. В реакцию с $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ вступает как обменный кальций, так и кальций карбонатов почвы – образуются нерастворимые соли, в результате чего в образце появляются новые минеральные частицы [8]. Осуществить учет их вклада в изменение распределения частиц по размерам в анализируемой пробе достаточно проблематично, даже если не принимать во внимание вполне очевидную возможность изменения размера частиц по мере старения новообразованных фаз. Отдельный вопрос – ущербность существующей практики использования общепринятой методики диспергирования для анализа ГС почв, загрязненных товарной нефтью. Предварительное удаление органических компонентов в этом случае становится абсолютно необходимым, поскольку наличие

гидрофобных углеводородов в анализируемой пробе резко снизит эффективность обычных операций дезинтеграции микроагрегатов до отдельных частиц (обработка растворами $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или NaOH). В свою очередь наличие микроагрегатов частиц в анализируемой суспензии приведет к парадоксальному заключению, что загрязнение почвы товарной нефтью вызывает существенное изменение ГС, а уровень этих изменений определяется количеством нефти, проникшей в конкретный слой (горизонт).

Вследствие этого наиболее целесообразной будет пробоподготовка почвенных образцов, удаляющая и ОВ, и карбонаты, не вызывая изменений в структуре силикатных минеральных фаз, тем более что такая практика широко используется за рубежом.

Цель работы заключалась в том, чтобы методом ЛД изучить распределение частиц по размеру во фракциях со стоксовым эквивалентным диаметром < 10 мкм и < 2 мкм, выделенных отбором проб суспензии после расчетной седиментации в столбе жидкости из профильных образцов почв после удаления карбонатов и ОВ.

1. Объекты и методы

В экспериментах использованы профильные образцы целинных лесостепных почв: темно-серой лесной легкоглинистой почвы (Алексеевский административный район Республики Татарстан) и выщелоченного среднемошного тучного легкоглинистого чернозема (Камско-Устьинский административный район Республики Татарстан). По данным минералогического анализа глинистой фракции материнскими породами для изученных почв были алевроит казанского яруса пермской системы и четвертичный карбонатный делювиальный суглинок соответственно.

Селективное удаление ОВ из почвенного образца окислением H_2O_2 , а затем карбонатов обработкой 1 моль/л HCl – достаточно обычная в мировой практике процедура пробоподготовки перед анализом ГС. Однако в авторитетном руководстве по анализу почв [9] рекомендуется предварительное декальцирование образцов, содержащих карбонаты, поскольку щавелевая кислота, образующаяся при окислении ОВ, может приводить к появлению новообразованной фазы оксалата кальция, что в свою очередь может изменить картину распределения частиц по размеру в пробе. Применение сильной кислоты (1 моль/л HCl) приводит к частичной деградации глинистых минералов [10], поэтому в качестве основы использованы проверенные процедуры подготовки почв и осадочных пород к рентгенографическому фазовому анализу тонкодисперсных минеральных фаз, удаляющие ОВ и карбонаты и не вызывающие изменений в структурном облике силикатных минеральных фаз [11]. Навески всех образцов (по 10 г) сначала обрабатывали раствором 1 моль/л CH_3COOH , отмывали дистиллированной водой и затем в течение 15–20 дней подвергали многократной обработке H_2O_2 (30%) при комнатной температуре. Затем после отмывки и удаления надосадочной жидкости центрифугированием к осадкам приливали по 25 мл 4%-ного раствора пирофосфата и переносили их в цилиндры емкостью 1 л. Отбор проб суспензии проводили пипеточным методом с глубины 10 см (фракция < 10 мкм) и 7 см (фракция < 2 мкм) через расчетное время для плотности 2.60 г/см^3 [12].

Анализ ГС был выполнен методом лазерной дифракции на лазерном дифракционном микроанализаторе Analisette 22 производства Frich, использующем систему сходящегося лазерного луча (гелий-неоновый лазер с длиной волны 632.8 нм) и позволяющем определять размеры частиц в интервале 0.1–1000 мкм без использования законов Стокса.

2. Результаты и их обсуждение

Лазерно-дифрактометрическое определение ГС фракций, выделенных пипеточным методом из профильных образцов лесостепных почв, четко показало, что во всех пробах содержались частицы, площадь поперечного сечения которых, усредненная по возможным ориентациям всей частицы относительно направления луча, является существенно большей, чем у сферы с эквивалентным стоксовым диаметром 10 мкм (табл. 1) и 2 мкм (табл. 2).

Табл. 1

Содержание частиц < 10 мкм во фракции частиц со стоксовым диаметром < 10 мкм по данным анализа методом лазерной дифракции

Темно-серая лесная почва			Чернозем выщелоченный		
Горизонт	Глубина взятия образца, см	Содержание фракции < 10 мкм, об. %	Горизонт	Глубина взятия образца, см	Содержание фракции < 10 мкм, об. %
A ₁	4–10	89.38	A ₁	5–15	82.40
	10–20	85.45		15–25	87.90
	20–30	85.90		25–35	82.69
AB	35–45	87.09		35–45	79.37
B ₁	50–60	87.36	AB	46–59	87.86
B ₂	75–85	85.94	B ₁	69–79	77.93
C _K	140–150	86.75	B _{2K}	90–100	79.50
			BC _K	115–125	78.37
				C _K	140–150
<i>V</i> = 1.5%			<i>V</i> = 5.0%		

Табл. 2

Содержание частиц < 2 мкм во фракции частиц со стоксовым диаметром < 2 мкм по данным анализа методом лазерной дифракции

Темно-серая лесная почва			Чернозем выщелоченный		
Горизонт	Глубина взятия образца, см	Содержание фракции < 2 мкм, об. %	Горизонт	Глубина взятия образца, см	Содержание фракции < 2 мкм, об. %
A ₁	4–10	63.61	A ₁	5–15	63.55
	10–20	65.68		15–25	67.58
	20–30	65.12		25–35	66.96
AB	35–45	68.02		35–45	67.72
B ₁	50–60	65.28	AB	46–59	64.91
B ₂	75–85	65.98	B ₁	69–79	62.67
C _K	140–150	62.68	B _{2K}	90–100	63.94
			BC _K	115–125	62.63
				C _K	140–150
<i>V</i> = 2.6%			<i>V</i> = 3.3%		

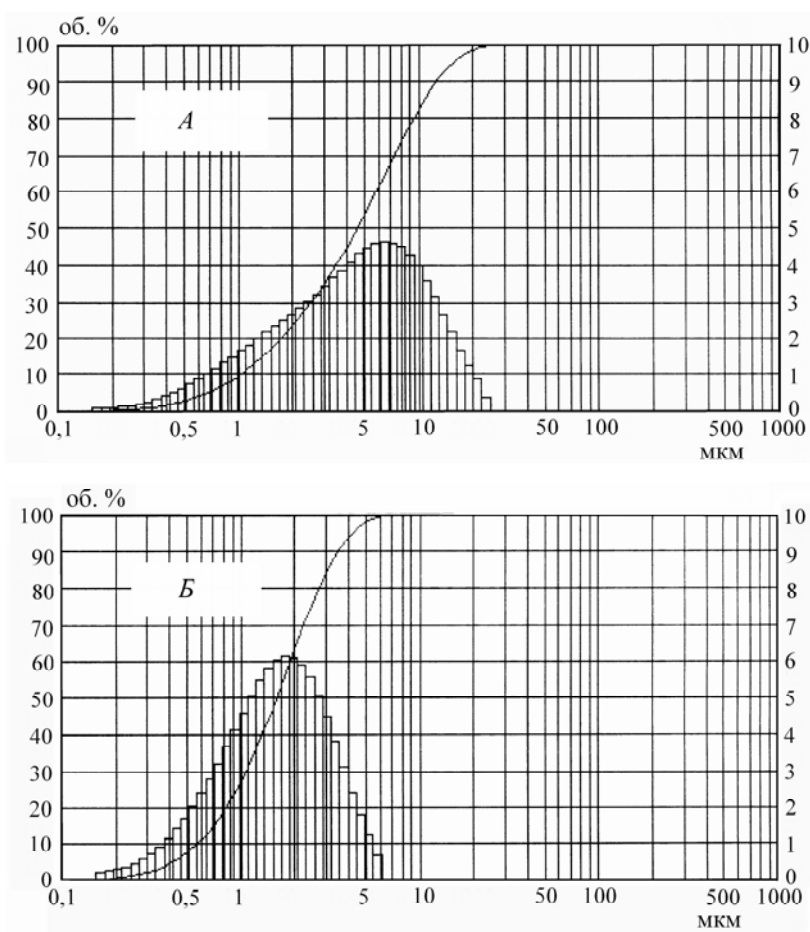


Рис. 1. Распределение частиц во фракциях со стоксовым диаметром < 10 мкм (А) и < 2 мкм (Б) по данным анализа методом лазерной дифракции. Образец из слоя 5–15 см выщелоченного чернозема

По данным анализов методом ЛД размер частиц мог в 2.5 раза превышать расчетный размер по формуле Стокса (рис. 1). Содержание частиц < 10 мкм во фракции частиц со стоксовым диаметром < 10 мкм, определенное методом ЛД, в среднем составляло ≈ 13 об. % в темно-серой лесной почве и ≈ 18 об. % в черноземе выщелоченном (табл. 1). Во фракции со стоксовым диаметром < 2 мкм содержание частиц, размер которых превышал расчетный, в среднем составляло ≈ 34 об. %.

Чтобы обеспечить прямое сравнение распределения частиц по размерам в профилях лесостепных почв методом ЛД, результаты были нормированы по содержанию частиц < 10 мкм, которое принималось за 100 об. %. Нормированные данные приведены на рис. 2 в дифференциальной форме. Результаты показывают полную однотипность ГС по профилю. Величина коэффициента вариации только в трех случаях превышает 5%, что указывает на очень слабую изменчивость в содержании размерных фракций с увеличением глубины. После удаления карбонатов и ОВ какой-либо закономерной дифференциации профилей по содержанию тонкодисперсных фракций не обнаруживается.

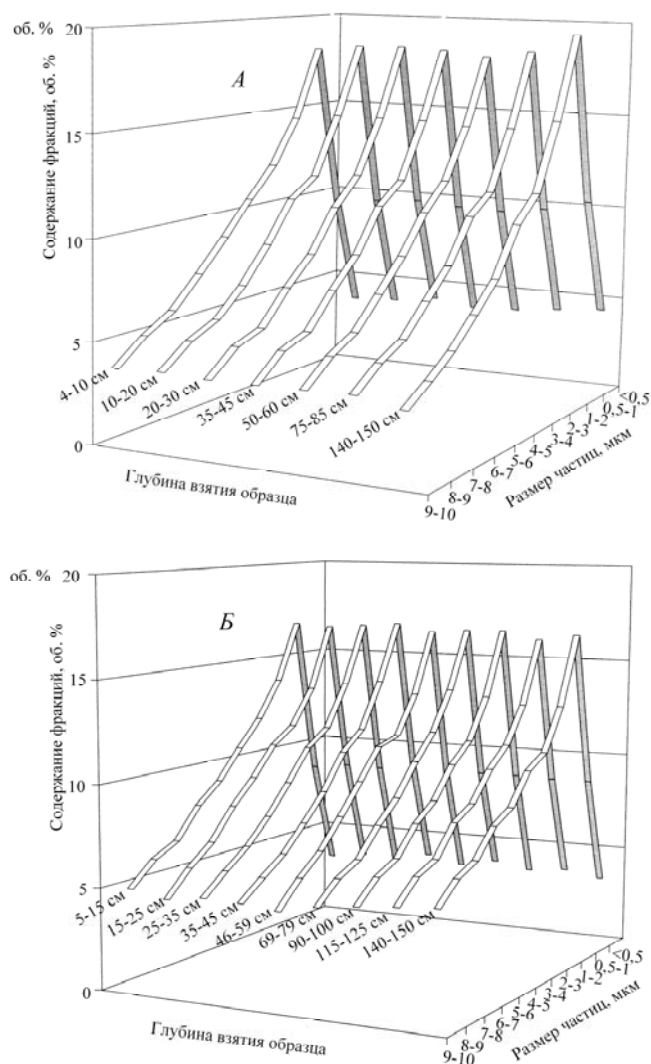


Рис. 2. Нормированное по содержанию фракции < 10 мкм распределение частиц по размерам в профиле темно-серой лесной почвы (А) и выщелоченного чернозема (Б)

Наши результаты полностью согласуются с данными американских и израильских исследователей [5]. Ими было обнаружено, что в 40 из 42 изученных образцов из пахотного слоя почв, различающихся по генезису, почвообразующим породам, гранулометрическому и минеральному составам, метод ЛД показывал меньшее содержание фракции глины (< 2 мкм), чем метод ВС. Для фракции < 2 мкм те же авторы получили, что только ≈ 57 об. % частиц находилось в указанных размерных пределах, в то время как ≈ 43 об. % частиц обнаруживалось во фракции > 2 мкм. Сходные результаты находим у Клифтона и др. [13], которые анализировали морские отложения и установили, что ≈ 35 об. % частиц фракции < 2 мкм, полученной осаждением в суспензии, были учтены как более грубые, чем 2 мкм, при применении метода ЛД.

В упомянутых выше работах [5, 7] почвенные образцы перед проведением анализа ГС не подвергались обработке с целью удаления ОВ и карбонатов.

Устойчивые суспензии получали диспергированием исходных образцов растворами пирофосфата или гексаметафосфата натрия. Влияние ОВ на результаты анализа ГС вполне очевидно показаны в работах Шеина с соавторами [6] и Федотова с соавторами [7]. Однако подготовка почвенных проб в наших экспериментах исключала присутствие ОВ как в жидкой фазе суспензий, так и на поверхности минеральных частиц. Жидкой фазой, в которой оседали частицы, был 0.1%-ный раствор $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, не содержащий органических макромолекул, поэтому расхождения между размером частиц, определенным методом ЛД, и их размером, рассчитанным по формуле Стокса, могут быть обусловлены только тем, что плотность реальных частиц может варьировать вокруг средней плотности твердой фазы, а сами частицы могут иметь разнообразную форму.

Что касается формы, то в методах, основанных на седиментации, самое устойчивое положение падающей несферической частицы является таким, при котором максимальная площадь поперечного сечения перпендикулярна направлению движения. Это положение увеличивает ожидаемое сопротивление частицы, которое в свою очередь приводит к уменьшению скорости оседания [14]. Таким образом, фракция тонкого размера оценивается слишком завышено. Частицы глинистых минералов, как правило, в большей степени развиты по осям a и b , чем по оси c . К примеру, смектитовые частицы могут иметь размеры от 2 мкм до 0.1 мкм при среднем размере ≈ 0.5 мкм. При этом индивидуальные частицы могут иметь форму пластинок, планок или даже быть волокнистыми, чаще всего имея неправильную форму. Агрегаты частиц могут быть компактными, листовидными или сетчатыми. Для смектитов характерно расслаивание при насыщении ионами Na^+ . То же относится и к смешанослойным иллит-смектитовым фазам, которые обычны для почв. Соответственно, для смектитов и смешанослойных фаз с лабильными межслоевыми промежутками размеры частиц, определенные методами седиментометрии, априорно будут иметь отношение к стоксовым сферам, а не к их реальному радиусу [15].

Дополнительный источник ошибки в классических методиках – гетерогенность частиц по плотности. Выбор плотности глинистых частиц представляет серьезную проблему, поскольку могут изменяться не только удельные массы разновидностей среди различных групп глинистых минералов, но и удельные массы разновидностей в пределах отдельной группы из-за различий в химическом составе и гидратационном состоянии [15]. Для почвенных и земляных материалов обычно принимается, что плотность частиц близка к 2.65 г/см^3 . В то же время, например, для маршевых отложений было обнаружено, что плотность частиц может изменяться от 1.66 до 2.99 г/см^3 [13]. Из этого следует, что в пипеточном анализе неопределенность фактической плотности частиц может сильно смещать распределение их по размеру.

С другой стороны, на ГС, определенный методом ЛД, также оказывает влияние форма частиц. Спроектированная площадь поперечного сечения несферической частицы, усредненной по возможным ориентациям всей частицы относительно направления луча, является большей, чем та же у сферы с равным объемом [16]. Это может привести к отнесению взвешенной частицы к фракции большего размера, чем тот, к которому она фактически принадлежит, на основе ее кажущегося диаметра; то есть к сдвигу ГС к более грубым фракциям.

Оба метода основаны на предположении о сферической форме частицы. Геометрические и оптические характеристики глинистых частиц в почвах и осадочных породах имеют весьма отдаленное отношение к характеристикам стандартных образцов [17], поэтому во всех случаях получаемая информация представляет средний эквивалентный диаметр сферы, но не размер реального объекта. Когда применяются различные методы анализа, то измеряются различные свойства, зависящие от размера, поэтому использование различных методов анализа становится предпосылкой для получения информации о размере и форме глинистых частиц. Показано, например, что характеристические отношения диаметр/длина (иглы) и диаметр/толщина (диски) можно оценить по эквивалентным диаметрам, измеренным двумя разными методами, дающими четко различные величины [18–20].

Заключение

Для детальной характеристики распределения частиц по размерам в сложных природных объектах можно и необходимо применять различные косвенные методы анализа. Однако суть проблемы – существенно анизометричная форма и гетерогенность по плотности колоссального количества объектов – от этого не меняется, поэтому под размерами частиц всегда будут подразумеваться некоторые осредненные характеристики, которые в зависимости от выбранной физической аналогии и конструктивных особенностей устройств будут с той или иной степенью точности связаны с реальным их размером. В этой ситуации существенно возрастает важность выбора адекватной пробоподготовки, учитывающей специфические особенности объекта и соотносящейся с конкретными исследовательскими задачами. Полезным инструментом при анализе почв и осадочных пород являются процедуры подготовки проб, удаляющие ОВ и карбонаты и не вызывающие изменений в структурном облике силикатных минеральных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-04-00952).

Summary

A.A. Shinkarev, A.G. Kornilova, F.A. Trofimova, A.S. Gordeev, K.G. Ginijatullin, T.Z. Lygina. Comparison of Sedimentometric Analysis with Laser Grain Size Analysis for the Determination of Particle-Size Distribution of the Soil Clay Fraction.

The laser diffractometry has been used for determination of particle-size distribution in fractions of particles with Stokes diameter $< 10 \mu\text{m}$ and $< 2 \mu\text{m}$ which have been isolated by sedimentation from soil samples after removal of carbonates and organic substance. Preparation of samples excluded presence of organic macromolecules on the surface of particles and in the suspension liquid phase. Therefore the discrepancies found out between the size of particles, which has been determined by the method of laser diffractometry, and their size calculated on a Stokes formula can be caused only by essentially anisometric shape of particles and heterogeneity of their density.

Key words: soil, particle-size distribution, sedimentometric analysis, laser diffraction analysis.

Литература

1. *Buurman P., Pape Th., Muggler C.C.* Laser grain-size determination in soil genetic studies. 1. Practical problems // *Soil Sci.* – 1997. – V. 162. – P. 211–218.
2. *Konert M., Vandenberghe J.* Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction // *Sedimentol.* – 1997. – V. 44. – P. 523–535.
3. *Beuselink L., Govers G., Poesen J., Degraer G.* Grain-size analysis laser diffractometry: Comparison with the sieve-pipette method // *Catena.* – 1998. – V. 32. – P. 193–208.
4. *Chappell A.* Dispersing sandy soil for the measurement of particle size distribution using optical laser diffraction // *Catena.* – 1998. – V. 31. – P. 271–281.
5. *Eshel G., Levy G.J., Mingelgrin U., Singer M.J.* Critical evaluation of the use of laser diffraction for particle-size distribution analysis // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* – 2004. – V. 68. – P. 736–743.
6. *Шеин Е.В., Милановский Е.Ю., Молов А.З.* Гранулометрический состав: роль органического вещества в различиях данных седиментометрического и лазерно-дифрактометрического методов // Докл. по эколог. почвоведению. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 17–30.
7. *Федотов Г.Н., Шеин Е.В., Путляев В.И., Архангельская Т.А., Елисеев А.В., Милановский Е.Ю.* Физико-химические основы различий седиментометрического и лазерно-дифракционного методов определения гранулометрического состава почв // Почвоведение. – 2007. – № 3. – С. 310–317.
8. *Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А.* Методы исследования физических свойств почв. – М.: Агропромиздат, 1986. – 416 с.
9. *Pansu M., Gautheyrou J.* Handbook of soil analysis. Mineralogical, organic and inorganic methods. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag. – 2006. – 993 p.
10. *Rabenhorst M.C., Wilding L.P.* Rapid method to obtain carbonate-free residues from limestone and petrocalcic materials // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1984. – V. 48. – P. 216–219.
11. *Кринари Г.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Мельников Л.В.* Пробоотбор и пробоподготовка образцов почв к рентгенографическому фазовому анализу. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2007. – 30 с.
12. *Шеин Е.В., Карпачевский Л.О., Березин П.Н.* Гранулометрический состав почв // Теории и методы физики почв. – М.: Гриф и К, 2007. – С. 54–90.
13. *Clifton J., McDonald P., Plater A., Oldfield F.* An investigation into the efficiency of particle size separation using Stokes' law // *Earth Surf. Processes Landforms.* – 1999. – V. 24. – P. 725–730.
14. *Matthews M.D.* The effect of grain shape and density on the size measurement // Principles, methods, and application of particle size analysis. – Cambridge: Cambridge Univ. Press. – 1991. – P. 22–33.
15. *Lagaly G.* Colloid clay science // Handbook of Clay Science. V. 1. Developments in Clay Science. – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – P. 141–245.
16. *Jonasz M.* Size, shape, composition and structure of microparticles from light scattering // Principles, methods, and application of particle size analysis. – Cambridge: Cambridge Univ. Press. – 1991. – P. 143–162.
17. ISO 13320 – 1:1999 (E). Particle size analysis. Laser diffraction methods. Part 1: General principles. – 34 p.
18. *Jennings B.R.* Size and thickness measurement of polydisperse clay samples // *Clay Miner.* – 1993. – V. 28. – P. 485–494.

19. *Slepetyts R.A., Cleland A.J.* Determination of shape of kaolin pigment particles // *Clay Miner.* – 1993. – V. 28. – P. 495–508.
20. *Hinds I.C., Ridler P.J., Jennings B.R.* Electric birefringence for monitoring size changes in clay suspensions // *Clay Miner.* – 1996. – V. 31. – P. 549–556.

Поступила в редакцию
23.03.10

Шинкарев Александр Александрович – доктор биологических наук, профессор кафедры почвоведения Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Ashinkar@mail.ru*

Корнилова Анастасия Геннадиевна – младший научный сотрудник Центрального научно-исследовательского института геологии нерудных полезных ископаемых, г. Казань.

E-mail: *Kornilova-anasta@mail.ru*

Трофимова Фарида Асадулловна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Центрального научно-исследовательского института геологии нерудных полезных ископаемых, г. Казань.

E-mail: *Trofimova-farida@yandex.ru*

Гордеев Александр Сергеевич – студент кафедры почвоведения Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Drgor@mail.ru*

Гиниятуллин Камиль Гашикович – кандидат биологических наук, доцент кафедры почвоведения Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Ginijatullin@mail.ru*

Лыгина Талия Зинуровна – доктор геолого-минералогических наук, профессор, заместитель директора по науке Центрального научно-исследовательского института геологии нерудных полезных ископаемых, г. Казань.

E-mail: *Lygina@geolnerud.net*