

А.Н. Блохин, С.П. Кулижский

ОЦЕНКА ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЛАЗЕРНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ

Аннотация. Освещается проблема применения метода лазерной дифрактометрии при изучении гранулометрического состава почв. Рассматривается вопрос сходимости получаемых этим способом данных с результатами классического седиментационного пипеточного метода Качинского. Дается оценка возможности дальнейшего параллельного их применения.

Ключевые слова: гранулометрический состав почв, лазерный дифрактометр, седиментационный метод, корреляция, почвенные частицы, органическое вещество.

Для определения гранулометрического состава почв уже более 100 лет применяют приемы, основанные на разделении частиц по размерам при их седиментации. Методы эти хорошо разработаны и широко используются. Вместе с тем за последние 10–15 лет интенсивно развивается, но в большей степени за границей, и все чаще используется для определения распределения частиц по размерам метод лазерной дифракции, в котором используется физический принцип флуктуации электромагнитных волн. Свет параллельного лазерного луча преломляется твердофазными частицами и отклоняется на фиксированные углы, которые зависят от диаметров и оптических свойств частиц. Так как каждый индивидуальный размер частиц локализует определенный угол рассеивания, расшифровка дифракционной картины позволяет рассчитать процентное содержание частиц разного размера, т.е. определить гранулометрический состав почв. Сходящиеся в одной точке линзы фокусируют рассеянный свет в кольце на центральной панели, где детектор измеряет распределение световой энергии (спектр Фурье). Распределение частиц по размерам вычисляется в соответствии с теорией Фраунгофера по единой расчётной процедуре.

Для определения гранулометрического состава почв лазерным дифрактометрическим (оптическим) методом используются приборы разных конструкций. Они имеют различное построение узлов и часто отличаются по механизму пробоподготовки и способу регистрации дифракционной картины, но работают по единой схеме, изложенной выше. В зависимости от модели прибора проба может быть подвергнута измерению даже в сухом состоянии. В качестве носителя в этом случае используется струя воздуха, движущаяся со скоростью больше скорости звука. Это открывает новые возможности для получения дополнительных сведений о состоянии твёрдой фазы почвы.

При выполнении данной работы использовался универсальный лазерный дифракционный анализатор размера частиц SALD-201V фирмы SHIMADZU (Япония). С его помощью возможно определение содержания частиц размером от 350 до 0,25 мкм (от 0,35 до 0,00025 мм). Этот прибор предъявляет следующие требования к подготовке анализируемой пробы: вся навеска поч-

вы должна раствориться в носителе (в данном случае это дистиллированная вода) с таким расчётом, чтобы суспензия оказалась проницаемой для лазерного излучения и в магистральных не происходило осаждения некоторых наиболее плотных и крупных частиц в силу ограниченности мощности перистальтического насоса, обеспечивающего циркуляцию раствора. Всем этим требованиям соответствует пробоподготовка по системе Качинского, традиционно применяемая в почвоведении при анализе гранулометрического состава почв. Она включает в себя как механическое разрушение почвенных частиц, так и физико-химическое. Суспензия, приготовленная таким образом, адекватно циркулирует и позволяет получать стабильный ряд последовательных измерений (прибор совершает их с интервалом от 1 с и более и отображает на мониторе в реальном времени в виде графика и электронной таблицы, готовой к экспорту в другие приложения в среде Windows) в различных по гранулометрическому составу почвах.

При применении имеющегося дифрактометра для анализа гранулометрического состава почв возникла необходимость в создании комплексной процедуры измерения. Это было вызвано неполным охватом всех размерных фракций почвенных частиц рабочим диапазоном прибора. Фракция крупного и среднего песка, имеющая размеры 1–0,25 мм, попадала в измерение лишь частично (0,35–0,25 мм). Поэтому фракцию 1–0,25 мм улавливали механическим путём, используя сито с диаметром ячейки 0,25 мм и проводя дальнейшее высушивание и взвешивание. После проведения измерений прибором по особому алгоритму эти данные модифицировались и присоединялись к получаемым массивам в редакторе Microsoft Excel, куда экспортировались и таблицы результатов с SALD-201V.

Важными особенностями изучения гранулометрического состава с помощью метода лазерной дифрактометрии являются высокая скорость работы и появление фиксированного диапазона размеров измеряемых частиц. Этот диапазон обуславливается техническими особенностями прибора. Широко распространённые методы седиментационного определения конкретной нижней границы не имеют – последняя фракция остаётся открытой в нижнем пределе. Детектор дифрактометра SALD-201V представляет собой совокупность 54 фотодатчиков, каждый из которых регистрирует определённый размер частиц. И, например, отсутствие в гумусоаккумулятивном горизонте чернозёма выщелоченного твёрдофазных частиц диаметром менее 0,25 мкм подтверждается получаемыми данными. Во всех проанализированных нами почвах датчики нижней части диапазона измерения никогда не регистрировали частиц, близких по размеру к 0,25 мкм. Несмотря на серьёзное несогласование с господствующими в современном почвоведении представлениями о гранулометрическом составе, это стало практическим фактом, которым можно попытаться объяснить образование коллоидных оболочек на элементарных почвенных частицах, на что указывает в своей работе Е.В. Шеин [1].

Для рассмотрения природы и степени этих различий нами была проведена работа по параллельному изучению гранулометрического состава горизонтов южных и обыкновенных чернозёмов республики Хакасия традиционным седиментационным методом (пипеткой Качинского) и новым методом лазерной дифракции с последующим исследованием корреляционных связей в парных

выборках. Также в целях сравнения самих основ этих двух методов был проведен лазерно-дифрактометрический анализ распределения частиц во фракции по размеру в секундных, минутных, часовых и суточных пробах, взятых пипеткой Качинского из ряда усреднённых суспензий тех же почв.

Основной проблемой применения лазерно-дифрактометрического метода определения гранулометрического состава стали низкая степень общей сходимости результатов в целом и значительное занижение по сравнению с седиментометрическими методами содержания ила ($<0,001$ мм) и увеличение содержания мелкой и средней пыли ($0,005$ – $0,001$ и $0,01$ – $0,005$ мм) (табл. 1). В отечественных и зарубежных работах, посвящённых этому вопросу, встречаются различия в 2–7 раз [2].

Из таблицы видно, что и в данном случае погоризонтная сходимость этих парных выборок невелика и по одному только коэффициенту корреляции выявить все закономерности не представляется возможным. Для достижения такого результата необходимо более глубокое исследование проблемы.

В целях разъяснения истоков несоответствия данных рассмотрим седиментационные методы анализа в целом, основанные на определении скорости оседания частиц под действием силы тяжести при условии применения к этим системам закона Стокса. Для применения закона Стокса необходимо выполнение требований и условий, а именно: близкая к сферической форма частиц, отсутствие взаимодействия между частицами, движущиеся частицы должны быть твёрдыми, гладкими, иметь одинаковую для всех размеров плотность. При выполнении всех этих условий радиус частиц с высокой точностью определяется по скорости их оседания, при этом, применительно к почвам, плотность оседающих частиц принимается равной плотности твёрдой фазы. Для почв появляется дополнительное условие – данный метод можно использовать для анализа гранулометрического состава только в том случае, если плотность оседающих частиц постоянна или близка к константе. Так как плотность жидкости постоянна, речь идёт о постоянстве плотности частиц, на которые дробится почва при пробоподготовке к седиментационному анализу. Фактически речь идёт о модельных представлениях о почвах, хотя и приближенных к реальности. Седиментационный метод позволяет получать достоверные результаты, если почвы представляют собой системы, состоящие из твёрдой, жидкой и газообразной фаз, которые разделяются при дезагрегировании до индивидуальных частиц одинаковой плотности и близкой к сферической формой. Для почв эти условия в полном объёме не выполняются, а это означает, что рассматривать данные, полученные традиционным методом пипетки Качинского, как распределение реальных почвенных частиц по размеру априори, ошибочно в некоторой степени.

Рассмотрение результатов изучения седиментационных проб из смешанных суспензий выявило значительное и глубокое отличие ожидаемых результатов от результатов эксперимента. Согласно закону Стокса должна была бы наблюдаться следующая закономерность: в «секундной» пробе не должно быть фракций размером более $0,05$ мм, в «минутной» – более $0,01$ мм, в «часовой» – более $0,005$ мм и в «суточной» – более $0,001$ мм. Даже если делать ряд оговорок в соответствии с вышесказанными особенностями седиментометрического метода, полученные данные (табл. 2) говорят лишь о глубине отличий двух рассматриваемых методик и важности их установления.

Гранулометрический состав исследованных почв. Погоризонтное сравнение данных

№ горизон-та	Фракции. Лазерно-дифрактометрический метод						Коэф. корреляции	Фракции. Седиментационный метод						
	Потеря от HCL, %	1–0,25	0,25–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001		<0,001	1–0,25	0,25–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,001
R22. Чернозем обыкновенный														
22	10,44	1,58	26,18	31,37	8,96	16,13	5,35	0,20	1,58	39,61	6,00	7,20	3,20	31,98
23	6,79	1,49	4,60	32,71	8,53	18,76	27,11	–0,09	1,49	45,36	0,40	10,79	0,40	34,77
24	17,56	1,02	20,45	27,36	7,60	23,57	2,44	–0,11	1,02	35,26	0,80	14,72	4,78	25,86
25	9,98	0,48	18,79	31,49	7,52	28,68	3,06	–0,12	0,48	46,05	0,80	14,37	3,99	24,34
26	15,74	0,26	28,36	31,15	6,68	16,26	1,55	0,26	0,26	41,84	4,38	14,32	0,40	23,07
R11. Чернозем южный														
9	8,75	3,08	8,99	35,20	10,03	22,61	11,34	0,35	3,08	33,79	23,99	2,80	10,40	17,19
10	5,44	1,09	6,24	41,63	10,09	22,20	13,30	0,08	1,09	34,75	14,78	4,79	9,59	29,56
11	13,93	0,61	15,18	29,68	8,36	15,47	16,75	0,50	0,61	29,09	16,79	5,60	3,60	30,38
12	11,36	3,51	3,57	27,90	7,26	25,27	21,13	–0,37	3,51	42,50	4,38	10,36	3,98	23,90
13	13,49	1,62	13,45	30,27	7,84	30,30	3,03	0,01	1,62	31,32	17,59	10,00	5,20	20,79
14	15,83	2,27	20,52	27,71	7,51	23,58	2,57	0,15	2,27	35,21	11,57	8,38	4,79	21,94
15	8,46	0,83	14,54	31,57	8,84	32,77	3,00	–0,02	0,83	41,76	13,54	3,98	5,57	25,87
R19. Чернозем обыкновенный														
27	6,19	4,67	0,16	36,07	12,92	29,64	10,37	0,09	4,67	29,98	28,38	6,40	4,40	19,99
28	21,50	0,82	0,00	28,03	9,37	26,05	14,23	0,40	0,82	10,95	19,98	10,79	5,99	29,97
29	3,88	0,47	0,67	40,32	11,78	29,11	13,78	–0,32	0,47	45,35	4,39	7,98	4,79	33,13
30	7,64	0,98	15,72	33,64	9,89	29,15	2,98	0,02	0,98	37,49	11,18	6,39	9,58	26,75
31	16,04	0,72	26,09	30,34	7,06	18,28	1,47	0,41	0,72	24,97	24,35	5,99	1,60	26,34
32	11,88	0,66	18,61	30,94	7,63	27,17	3,12	0,22	0,66	28,39	23,55	7,98	2,39	25,14

Т а б л и ц а 2

Гранулометрический состав по данным лазерно-дифрактометрического метода в усреднённых пробах, отобранных пипеткой Качинского согласно закону Стокса из усреднённых проб

№ суспензии	Название пробы	1–0,25	0,25–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,001
1	Секундная	0,000	36,917	47,964	8,776	6,161	0,182
	Минутная	0,000	18,416	56,462	13,295	10,810	1,019
	Часовая	0,000	8,032	59,596	17,229	13,913	1,229
	Суточная	0,000	29,409	12,286	58,305	0,000	0,000
2	Секундная	0,000	30,108	43,948	10,768	13,269	1,909
	Минутная	0,000	28,321	38,221	13,494	17,176	2,788
	Часовая	0,000	5,177	43,440	17,997	28,055	5,335
	Суточная	0,000	34,143	25,455	40,402	0,000	0,000
3	Секундная	0,000	27,068	36,196	11,903	20,433	4,400
	Минутная	0,000	0,000	7,725	92,275	0,000	0,000
	Часовая	0,000	31,070	21,338	14,561	27,538	5,088
	Суточная	0,000	31,664	24,365	43,973	0,000	0,000
4	Секундная	0,000	27,506	40,965	11,766	16,570	3,194
	Минутная	0,000	32,101	28,261	15,968	20,546	3,122
	Часовая	0,000	28,660	20,771	15,747	30,150	4,673
	Суточная	0,000	54,002	20,716	25,282	0,000	0,000

Как было сказано, при лазерно-дифракционном анализе гранулометрического состава почв наблюдается увеличение содержания фракций мелкой и частично средней пыли. Исходя из того, что возможно образование органо-минеральных оболочек на элементарных почвенных частицах, такое распределение может быть связано ещё и с одинаковой плотностью органического вещества. То есть роль органики в почвах значительна в распределении почвенных частиц по фракциям. В подтверждение этого в имеющихся парных выборках был проведен расчёт коэффициентов корреляции содержания каждой фракции в рамках целого почвенного профиля с общим содержанием органического вещества в этом профиле в пересчёте на гумус. По каждому почвенному профилю был получен ряд коэффициентов корреляции величины каждой фракции и содержания гумуса. Расчёт был проведён как для седиментометрического метода, так и для лазерно-дифрактометрического.

Можно предположить, что содержания отдельных фракций и гумуса будут коррелировать. Расчёты показали значительную степень положительной корреляции во фракции мелкой пыли, ила и отрицательной – во фракции пыли крупной (0,01–0,005 мм). Содержание органики имеет и прямую (положительную), и обратную (отрицательную) корреляцию с распределением частиц по гранулометрическим фракциям, причём значения коэффициента корреляции располагаются в большом диапазоне значений (в южном чернозёме от 0,93 и 0,94 (пыль) до 0,12 в других).

Это говорит о том, что седиментометрический анализ гранулометрического состава почв отражает влияние содержания органики довольно контрастно и с большими «перекосами» в проблемных фракциях пыли.

Дифрактометрический анализ, благодаря совершенно иному физическому принципу действия, дал на всех выборках относительно равномерное распределение коэффициентов корреляции, достигающих 0,9, что говорит о повсеместном учёте истинных размеров частиц, включая частицы с органо-минеральными оболочками, «перекос» сгладился и открыл в большей степени приближённую к истинной картину.

Ряд выявленных отличий в полученных результатах можно объяснить различной формой частиц, которая в седиментометрических методах принята за шарообразную, что приводит к понятию «стоксовского», или эффективного гидравлического радиуса, а не реального радиуса частиц. Появились и сообщения о том, что при седиментометрическом определении гранулометрического состава почв в водной среде на микрочастицах почвы возможно образование оболочки из органо-минерального геля [1]. Эта оболочка сама по себе снижает скорость падения крупных частиц и способствует связыванию микрочастиц в микроагрегаты при значительном уменьшении их средней плотности. В результате при проведении седиментационного анализа обнаруживаются псевдофракции, частицы которых имеют значительно больший размер, но оседают с той же скоростью, что и мелкие частицы со средней плотностью твердой фазы.

Таким образом, одним из факторов, приводящих к существенной разнице содержания ила, определяемого традиционным седиментометрическим методом и методом лазерной дифрактометрии, является применение существенно

завышенных значений плотности твердой фазы при расчетах скорости падения частиц, имеющих органогенную природу. В связи с этим во фракцию ила при традиционном анализе попадает значительное количество частиц размера мелкой пыли. Опираясь на тот факт, что при лазерной дифрактометрии происходит регистрация истинных, фактических размеров частиц с высокой точностью, зачастую недоступной традиционным методам, эти данные можно принимать за наиболее приближенные к реальности.

С позиции изучения почвы как многокомпонентной, живой и подвижной системы очень важно знать не только содержание частиц, искусственно «очищенных» от органических оболочек, разрушенных до монокристаллических элементарных почвенных частиц, но и естественное состояние почвенной микроструктуры, т.е. микроагрегатный состав. И применение при его изучении седиментометрического метода даёт слишком искажённые результаты, чего нельзя сказать о лазерно-дифрактометрическом методе.

Кроме того, такой метод гранулометрического анализа почв более информативен: проводя повторное измерение в образце после разрушения в нём всей органической составляющей с помощью какого-либо окислителя, например пероксидом водорода, можно получить распределение органического вещества по гранулометрическим фракциям. Полное раскрытие всех причин отклонения от классических методик станет значительным прорывом в области исследования структуры и свойств почв.

Исходя из всего этого, логичным в перспективе кажется как можно более широкое внедрение этого метода в научную работу и практическое применение, а в ближайшей перспективе необходимо проводить активное накопление фактического материала, обеспечивая тем самым дальнейшее развитие, насколько это позволяет его невысокая доступность, в почвенных исследованиях всех направлений с тщательной разработкой или заимствованием из других областей науки соответствующих методик, тем самым выходя на качественно новый уровень исследований. На данный момент и в нашей стране, и за рубежом проводятся работы по согласованию получаемых данных с традиционными методиками, объяснение и учёт различий, достигнуты значительные успехи.

Литература

1. Шейн Е.В., Милановский Е.Ю., Молов А.З. Гранулометрический состав: роль органического вещества в различиях данных седиментометрического и лазерно-дифрактометрического методов // Доклады по экологическому почвоведению. 2006. № 1, вып. 1. С. 17–29.
2. Блохин А.Н. Специфика лазерно-дифрактометрического определения гранулометрического состава почв // Материалы LVI научной студенческой конференции «Старт в науку». Томск: Изд-во Том. ун-та, 2008. С. 37.