

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА СОВРЕМЕННЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КОМБИНАЦИЕЙ ЛАЗЕРНО-ДИФРАКЦИОННОГО И СИТОВОГО МЕТОДОВ

В.М. Шулькин¹, А.Ю. Струков²

¹ФГБУН Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, ул. Радио 7, г. Владивосток, 690041; e-mail: shulkin@tigdvo.ru

²ФГБОУВО Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, г. Владивосток 690000

Поступила в редакцию 21 февраля 2019 г.

Для гранулометрического анализа эстуарных и прибрежно-морских заиленных донных отложений предложено использовать метод лазерной дифракции в сочетании с мокрой расситовкой через нейлоновое сито с размером пор 0.1 мм. Показана необходимость отдельного определения песчаных фракций даже при технической возможности прибора анализировать содержание крупнозернистых частиц размером до 2 мм. Это связано с плохой сортировкой прибрежных илов и недостаточной представительностью навески, используемой для лазерно-дифракционного анализа гранулометрического состава. Кроме песчаных фракций предварительная расситовка влияет на результат определения алевритовых (0.1–0.01 мм) фракций. Влияние на определение роли пелитовых (< 0.01 мм) фракций минимально. Эффективность предлагаемой методики доказывается улучшением корреляции между содержанием пелитовых фракций и концентрацией в донных отложениях металлов и $C_{орг}$, известными тяготением к тонкозернистому материалу.

Ключевые слова: донные отложения, гранулометрический состав, лазерная дифракция, химический состав, реки Тумнин и Раздольная, Дальний Восток России.

ВВЕДЕНИЕ

Гранулометрический состав осадочного материала, включая современные донные отложения, является важнейшим параметром, определяющим как его химический состав, так и поведение при транспорте и аккумуляции в зоне гипергенеза. Поэтому очевидна важность корректной информации о гранулометрическом составе донных отложений. Методические аспекты использования традиционных ситового и водно-механического вариантов гранулометрического анализа изучены достаточно полно [4]. Однако последние 20–30 лет все большее распространение получают методы определения гранулометрического состава, основанные на лазерной дифракции [6, 8]. При этом в большинстве случаев анализируется суспензия пробы в дистиллированной воде. Кроме того, гранулометрический состав определяют по поглощению рентгеновского излучения в ходе седиментации суспензии (Sedigraph 5100, Micromeritics), а также кондуктометрически счетчиком Коултера [12]. Несмотря на очевидные преимущества современных инструментальных методов, прежде всего в производительности и в воспроизводимости, существует

ряд нерешенных методических вопросов, особенно при сравнении результатов, полученных различными методами [6, 8, 11, 12]. Например, доля глинистых фракций при определении лазерной дифракцией получается существенно ниже, чем при водно-механическом анализе [7]. Если определяется гранулометрический состав почв или высушенных донных отложений, наибольшую погрешность вносит процедура диспергирования проб перед анализом [6]. Образование агрегатов илистых частиц в процессе анализа также сопровождается систематическими ошибками [11]. Современные донные отложения позволяют проведение гранулометрического анализа из проб естественной влажности, что дает возможность снизить интенсивность диспергирования перед анализом. Методические работы по гранулометрическому анализу методом лазерной дифракции на приборе Fritsch Analysette-22, предназначенном для измерения частиц размером 0.001–0.6 мм, показали влияние дополнительной ультразвуковой диспергации [3], а также очевидную необходимость предварительного ситования через сито с размером ячеек 0.5–0.7 мм [3, 7]. Методика применения более современных прибо-

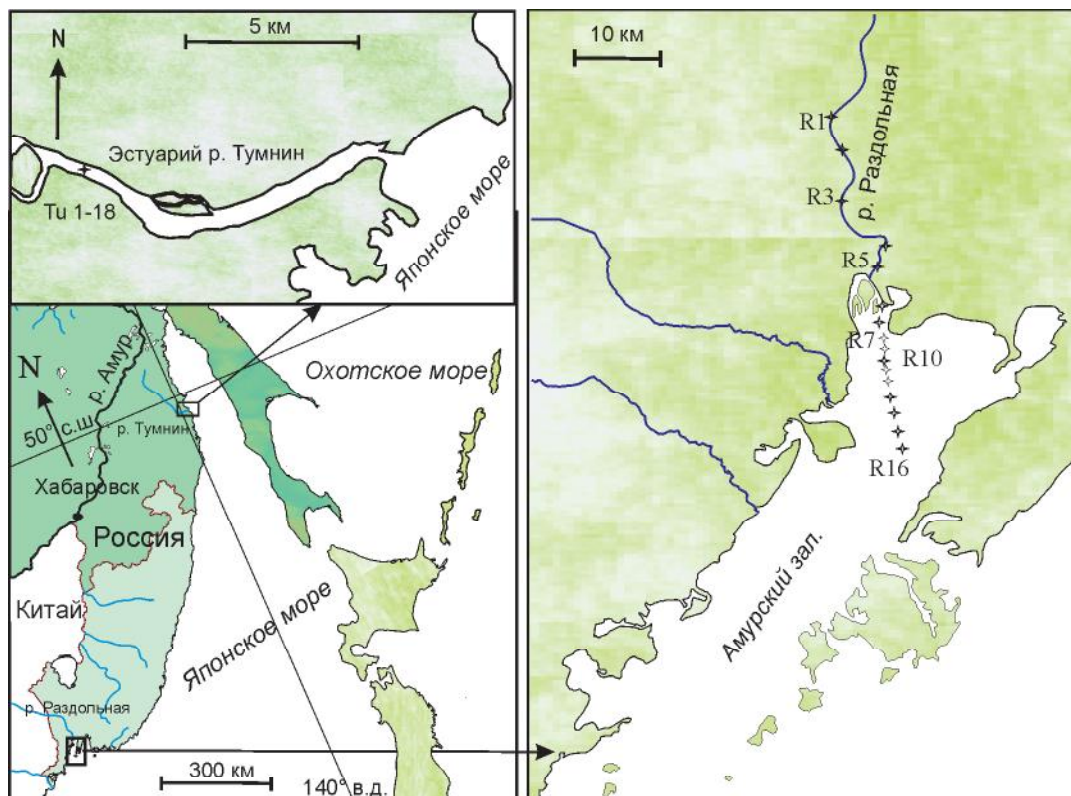


Рис. 1. Схема районов работ и станции отбора проб донных отложений в эстуарии р. Раздольная (R1–R16) и колонка в эстуарии р. Тумнин (Tu 1–18).

ров, в частности Fritsch Analysette-22 NanoTec plus, анализирующего частицы размером 0.00008–2.0 мм, теоретически позволяет определять гранулометрический состав илистых и песчаных осадков без предварительного мокрого ситования. Целью данной работы является проверка этого предположения и выбор оптимальной методики анализа гранулометрического состава на приборе Fritsch Analysette-22 NanoTec plus (ЦКП ЦЛЭДГИС ТИГ ДВО РАН) на примере илистых эстуарных и прибрежно-морских отложений северо-западной части Японского моря. Второй целью является анализ корреляционной связи между гранулометрическим составом осадков и концентрацией в них металлов (Zn, Cu, Pb, Hg) и $C_{\text{орг}}$ как способ оценки степени адекватности полученных данных, поскольку тяготение металлов и органического углерода к тонкозернистым фракциям факт известный [5] и широко применяется при изучении причин изменчивости химического состава донных отложений [9, 10].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Работа проводилась на примере современных донных отложений эстуариев рек Раздольная и Тумнин – типичных средних рек юга Дальнего Востока РФ со среднемноголетними расходами 72 и 252 м³/с,

соответственно. В р. Раздольной анализировали пробы поверхностного 1 см слоя осадков, отобранных в июле 2015 г. дночерпателем Ван-Вина на 14 станциях как во внутренней части, расположенной в пределах речного русла от речной границы эстуария (R1) до устьевых баров (R7, R8), так и во внешней части (R10–R16), расположенной в северной половине Амурского залива (рис. 1). В июле 2017 г. отбор на этих же станциях был повторен с целью оценить изменения в составе осадков после двух лет аномально высокого речного стока. Особенностью донных отложений внешнего эстуария р. Раздольной является их загрязненность рядом металлов (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) за счет антропогенного материала, поступающего с территории г. Владивостока [1, 2]. Сток самой р. Раздольной также существенно трансформирован вследствие активной хозяйственной деятельности на дренируемой территории. Кроме гранулометрического состава, в донных отложениях эстуария р. Раздольной определяли концентрацию ряда металлов и $C_{\text{орг}}$. Антропогенная нагрузка на р. Тумнин существенно меньше в соответствии с на порядок меньшей плотностью населения на водосборе. Донные отложения эстуария р. Тумнин изучались по колонке длиной 40 см, отобранной грунтовой трубкой типа Kajak (КС Denmark)

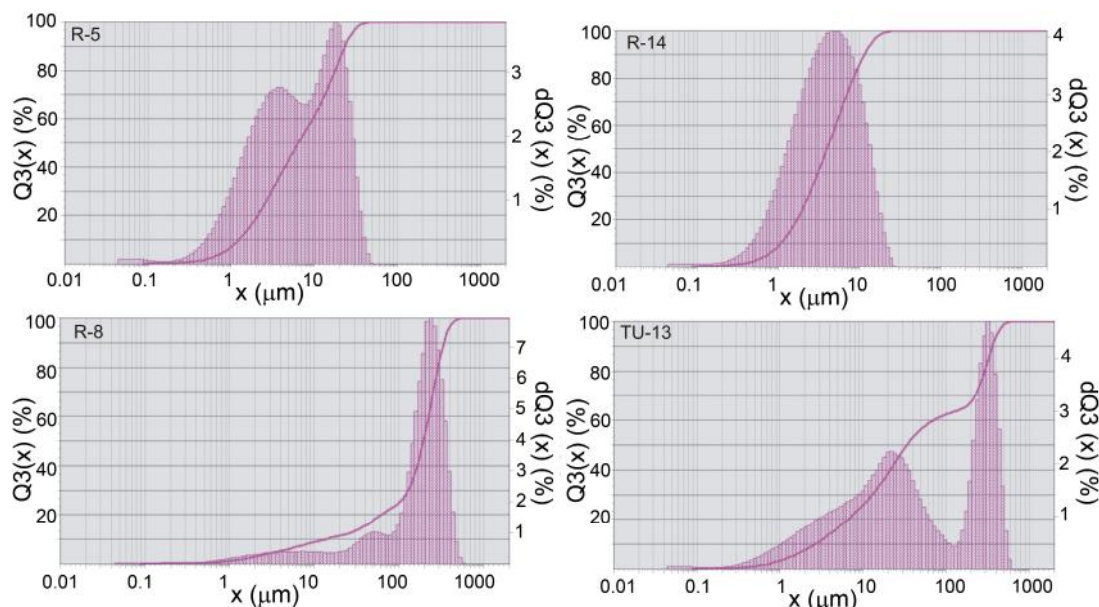


Рис. 2. Примеры результатов лазерно-дифракционного определения гранулометрического состава неразделенных навесок плохосортированных песчанистых илов внутренней части эстуария р. Раздольной (R 5), алевропелитовых илов внешней части эстуария р. Раздольной (R 14), среднезернистых песков речного бара в устье р. Раздольной (R 8) и заиленных песков внутренней части эстуария р. Тумнин (TU-13).

в области устойчивой аккумуляции во внутренней части эстуария. Колонка была разделена в соответствии с вариациями литологического состава на 18 слоев толщиной 1–2 см, в которых был определен гранулометрический состав, а также концентрация Hg и $C_{орг}$. После отбора пробы герметично упаковывали в полиэтиленовые пакеты и хранили в холодильнике.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Гранулометрический состав определялся методом лазерной дифракции на приборе Fritsch Analysette-22 NanoTec plus. Перед анализом пробы донных осадков тщательно гомогенизировались до полной визуальной однородности влажной пробы непосредственно в полиэтиленовом мешке или в стаканчике, куда переносилась вся проба. После этого небольшое количество осадка (0.3–0.4 г в пересчете на сухую массу) специальной ложечкой переносилось в приемную ячейку. Количество материала, из которого проводился анализ, определяется объемом приемной ячейки прибора. Несмотря на малую величину навески, анализ 5 параллелей из пробы донных осадков внешней части эстуария р. Раздольной (ст. R 14), показал среднее содержание пелитовых фракций 77.2 ± 1.9 %, а алевритовых – 22.8 ± 1.9 %. Даже для пробы из значительно хуже сортированных донных отложений внутреннего эстуария р. Раздольной (ст. R 2) 5 параллельных определений показали 68.5 ± 2.3 %

для пелитовых фракций и 31.5 ± 2.3 % для алевритовых. Это свидетельствует об удовлетворительной гомогенизации проб и хорошей воспроизводимости результатов лазерно-дифракционного метода определения гранулометрического состава. В соответствии с алгоритмом работы прибора, материал, помещенный в ячейку, подвергался ультразвуковой обработке в течение 20–30 с. Диспергированный осадок с током дистиллированной воды поступал в измерительную ячейку, где подвергался лазерному облучению с соответствующей регистрацией рассеяния на взвешенных частицах на высокочувствительной фотодиодной матрице на различных углах отражения. Теории Фраунгофера и Ми позволяют по зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеивания определить распределение частиц по размерам [13]. Реализовывалось 5–6 циклов измерений для учета дезинтеграции или агрегации частиц в ходе анализа и учитывались данные 2–3 последних циклов, когда результаты становились стабильными. Возможности прибора позволяют как дифференциальное, так и интегральное представление результатов (рис. 2), а также установку пользователем границ между выделяемыми размерными классами, по которым будет производиться обсчет данных по рассеиванию для представления в табличном виде. Нами была использована следующая шкала, наиболее часто применяемая при анализе гранулометрического состава морских донных отложений [4]: менее 0.001, 0.001–0.005, 0.005–

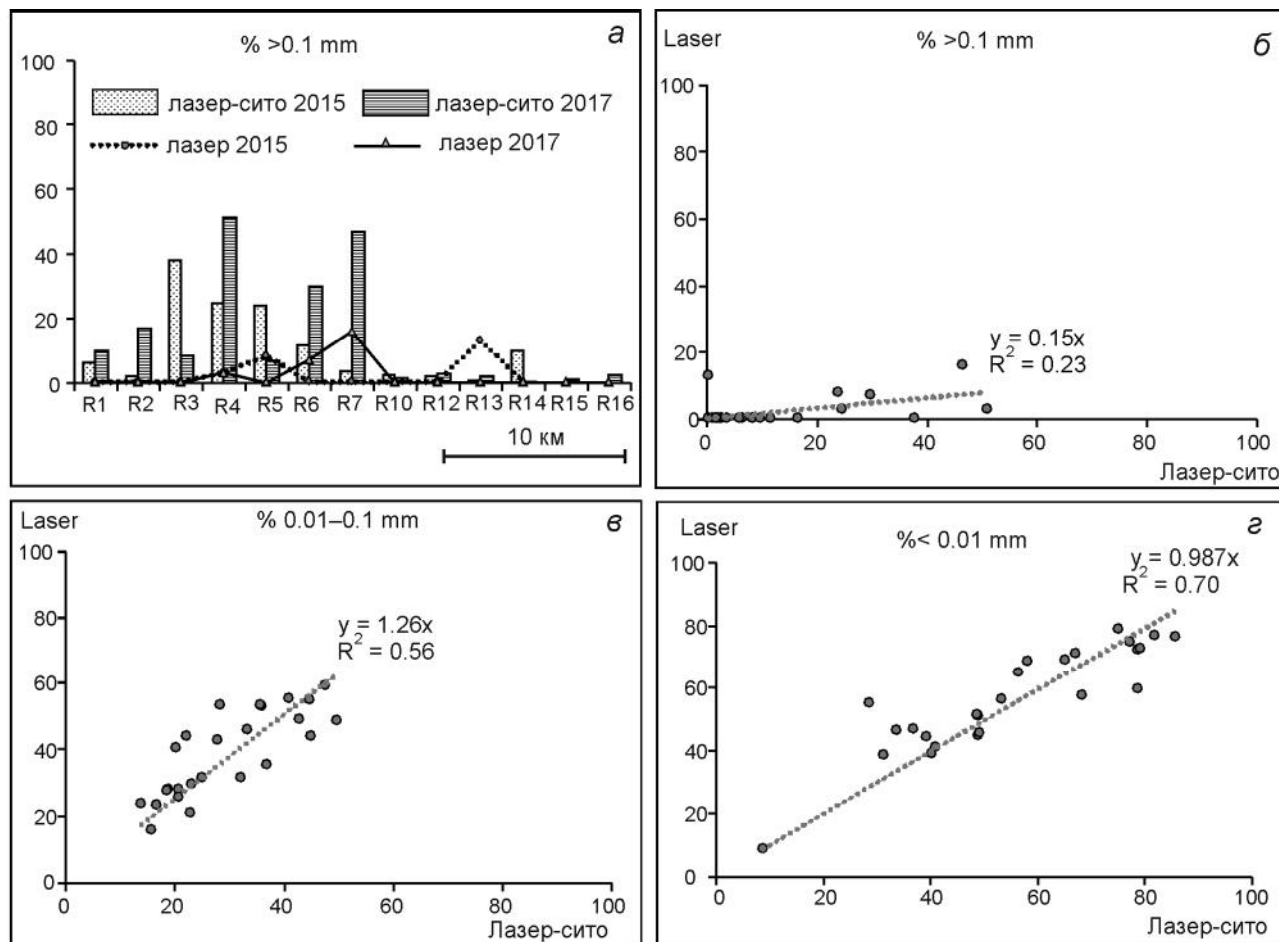


Рис. 3. Изменение содержания песчаных фракций в донных отложениях от внутренних (R1) к внешним (R16) частям эстуария р. Раздольной при определении без ситования (лазер) и с ситованием (лазер-сито) (а), а также соотношение песчаных (б), алевритовых (в) и пелитовых (г) фракций при определении гранулометрического состава из неразделенной навески (лазер) и с ситованием (лазер-сито).

0.01, 0.01–0.05, 0.05–0.1, 0.1–0.25, 0.25–0.5, 0.5–1.0, 1.0–2.0 мм, что позволяет определять содержание пелитовых (менее 0.01 мм), алевритовых (0.01–0.1 мм) и песчаных (более 0.1 мм) частиц.

Кроме анализа неразделенной навески было проведено предварительное выделение песчаных фракций размером более 0.1 мм с последующим лазерно-дифракционным определением гранулометрического состава суспензии алевритового и пелитового материала, прошедшего через сито. Песчаные фракции отделяли ситованием с дистиллированной водой из 7–9 г навески образца естественной влажности через нейлоновое сито с размером пор 0.1 мм. Параллельная навеска 5–6 г использовалась для определения влажности и последующего химического анализа. Песчаные фракции высушивали и взвешивали на аналитических весах. Суспензию после ситования тщательно перемешивали и проводили лазерно-дифракционное определение соотношения алевритового и пелитового

материала при тех же условиях, что и в неразделенной пробе. Результаты анализа суспензии пересчитывали на первоначальную навеску с учетом содержания фракций более 0.1 мм и сравнивали с данными гранулометрического анализа неразделенной пробы. Удельный вес песчаных и более тонких фракций принимался одинаковым.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Пробы донных отложений после определения влажности гомогенизировали растиранием в яшмовой ступке. Содержание металлов (Zn, Cu, Pb, Cd, Ni) определяли методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии с электрометрической атомизацией (Pb, Cd) и в пламени (остальные металлы) на приборе Shimadzu 6800. Правильность анализа контролировали методом добавок и регулярным анализом стандартных образцов BCSS-1 и MESS-1 с результатами, отличающимися от паспортных не более чем на 5–6 %.

Концентрацию Hg определяли из навески, отдельно высушенной при комнатной температуре, на приборе Люмекс РА-915М с пиролитической приставкой ПИРО-915+. Калибровка прибора осуществлялась по трем различным навескам стандартного образца. Контроль правильности определения проводился путем регулярного анализа стандартного образца с расхождением от паспортных данных не более чем на 10 %.

Содержание $C_{орг}$ в донных отложениях определяли на анализаторе Shimadzu TOC 5000-Vсрh с приставкой для сжигания твердых проб SSM-5000А с точностью 0.01 % $C_{орг}$ и воспроизводимостью 5 % относительных.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Донные отложения эстуария р. Раздольной представлены илистыми осадками. Исключение составляет зона песков непосредственно в районе устьевого бара (ст. R7, R8) (рис. 1). Сравнение результатов гранулометрического анализа донных отложений эстуария р. Раздольной показало значительное увеличение роли песчаных фракций (> 0.1 мм) при их оценке путем ситования по сравнению с лазерно-дифракционным анализом неразделенной навески (рис. 3, а). При этом наибольшее возрастание доли песчаных фракций до 24–51 % наблюдалось в донных отложениях внутреннего эстуария, расположенного в речном русле, т.е в области активных литодинамических процессов. В донных отложениях внешнего эстуария, накапливающихся в зоне устойчивой аккумуляции в северной части Амурского залива, доля песчаных фракций не превышала 2–10 % даже после ситования. Менее значительно изменение количества алевритовых фракций (0.01–0.1 мм): при предварительном ситовании доля алевритового материала уменьшалась в среднем в 1.2–1.3 раза по сравнению с анализом неразделенной пробы при сохранении корреляции между данными, полученными разными методами (рис. 3, в). Процедура предварительного ситования практически не влияла на оценку содержания пелитовых фракций (рис. 3, з).

Колонка донных отложений внутренней части эстуария р. Тумнин состояла из чередования слоев преимущественно алевритового и преимущественно песчаного материала с примесью пелита не более 40 % (рис. 4). Предварительное ситование донных отложений внутренней части эстуария р. Тумнин также привело к увеличению доли песчаных фракций по сравнению с анализом неразделенной навески в 2–3 раза (рис. 4, а). При этом, в отличие от осадков эстуария р. Раздольной, наблюдалась корреляция между содержаниями песчаных фракций,

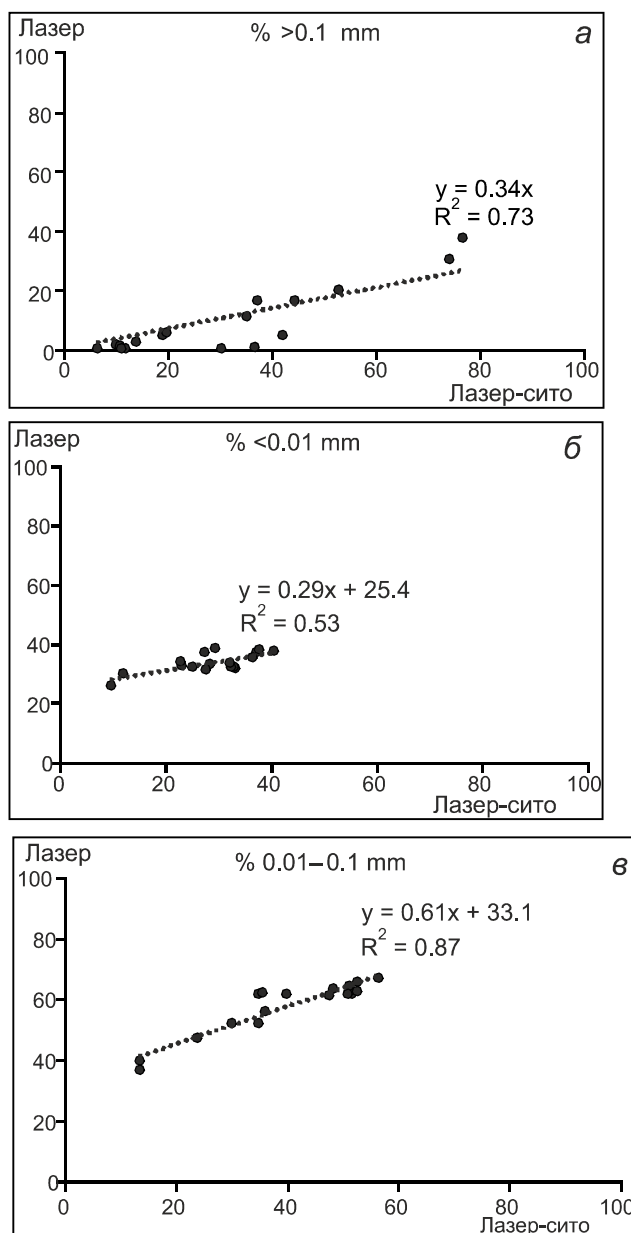


Рис. 4. Соотношение песчаных (а), пелитовых (б) и алевритовых (в) фракций при определении гранулометрического состава донных отложений эстуария р. Тумнин из неразделенных навесок (лазер) и с предварительным ситованием (лазер-сито).

полученных разными методами. Доля алевритовых и пелитовых фракций при предварительном ситовании, соответственно, снижалась. Степень снижения была минимальна для илистых осадков и возрастала до 2–2.5 раз для песчаных слоев (рис. 4, б, в).

ОБСУЖДЕНИЕ

Методические особенности анализа на более ранней модели Analysette-22 Economy, работающей в интервале 0.0008–0.6 мм, подразумевают необходи-

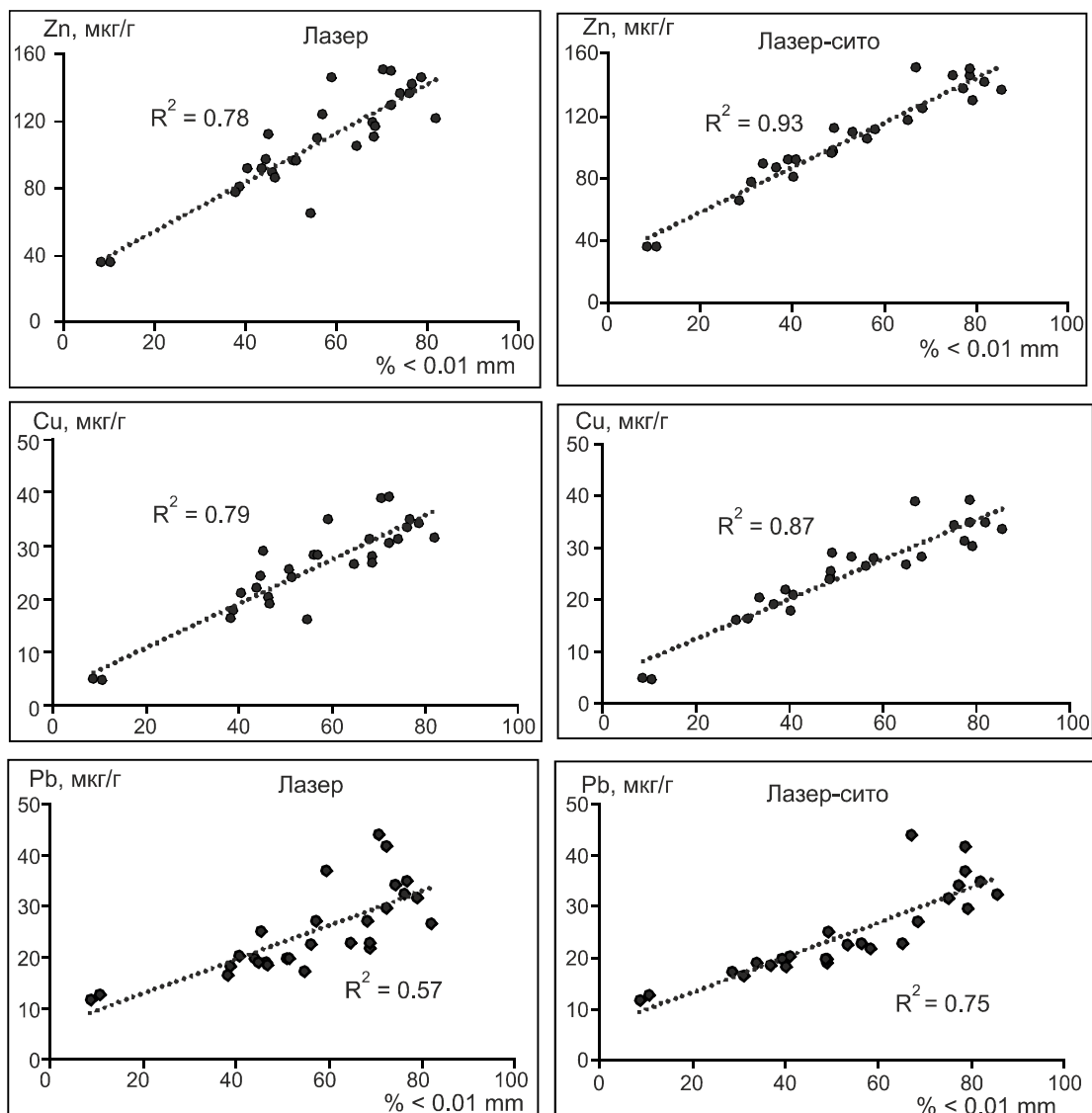


Рис. 5. Зависимость концентрации Zn, Cu и Pb в донных отложениях эстуария р. Раздольной от содержания пелитовых фракций, определенных в неразделенных навесках (левые графики, лазер) и с предварительным ситованием (правые графики, лазер-сито).

мость отдельного определения доли песчаных фракций размером более 0.5 мм [3, 7]. Применение усовершенствованной модели Analysette-22 NanoTec plus, оценивающей содержание частиц всего размерного ряда от пелита до среднезернистого песка, показывает, тем не менее, значимое недоопределение песчаных фракций при использовании стандартной процедуры с использованием для анализа неразделенной навески (рис. 3, а, 4, а). Наиболее логичное объяснение – недостаточная представительность навески 0.3–0.4 г для анализа песчаных фракций в плохо сортированных илистых эстуарных отложениях. Просто увеличение неразделенной навески неприемлемо вследствие ограниченной возможности лазерно-дифракционной

оптической системы прибора регистрировать большое количество алевро-пелитового материала. Таким образом, несмотря на возможность регистрации частиц в диапазоне 0.0008–2 мм, гранулометрический анализ илистых, особенно плохо сортированных, донных отложений на Analysette-22 NanoTec plus рекомендуется проводить с предварительным отделением песчаных фракций мокрым ситованием через сито 0.1 мм. Соотношение алевритовых и пелитовых частиц определяется в гомогенизированной суспензии, получаемой после ситования. Очевидным следствием использования предлагаемой модификации гранулометрического анализа является увеличение доли песчаных фракций, максимально проявленное для плохо

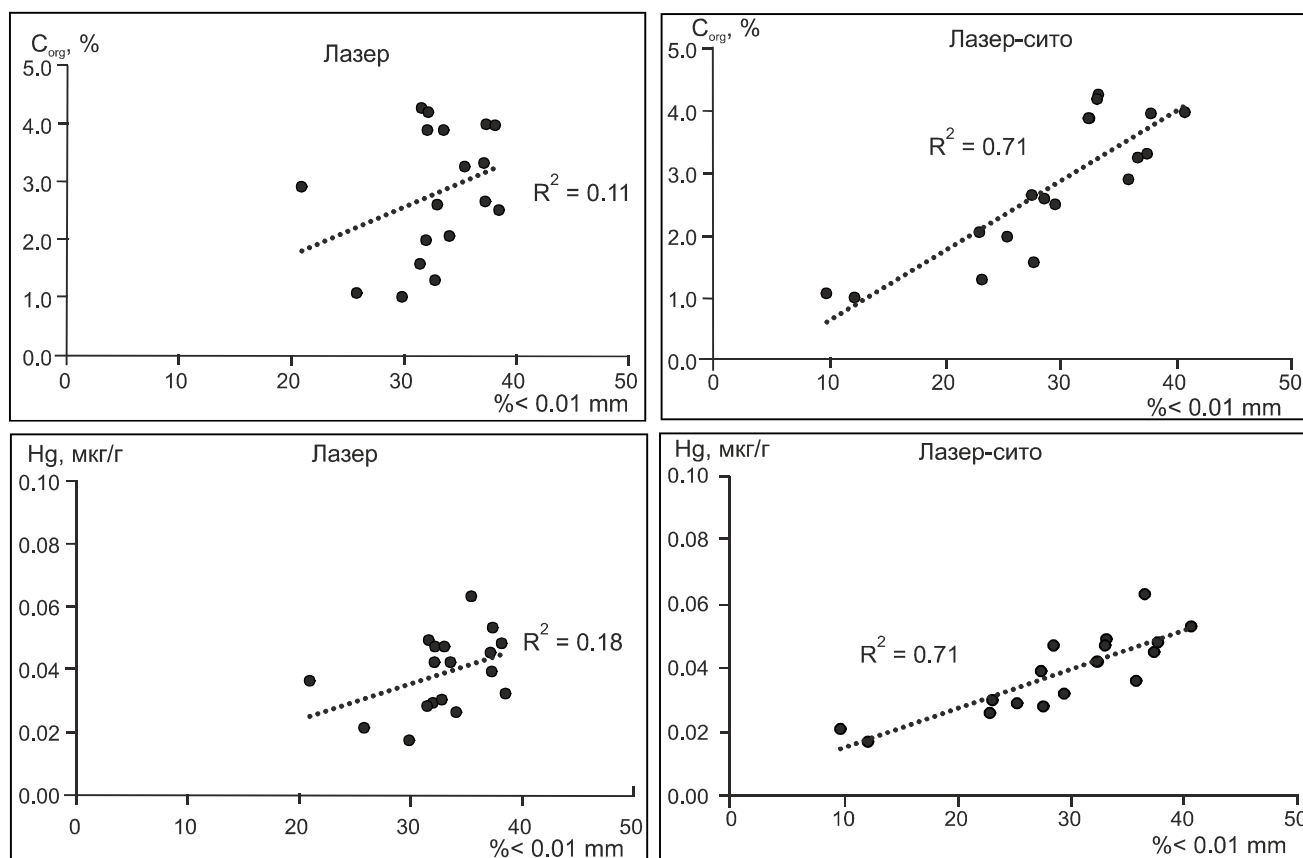


Рис. 6. Зависимость концентрации Hg и $C_{орг}$ в донных отложениях эстуария р. Тумнин от содержания пелитовых фракций, определенных в неразделенных навесках (левые графики, лазер) и с предварительным ситованием (правые графики, лазер-сито).

сортированных отложений. Соответственно, содержание тонких фракций снижается.

Корректные данные о гранулометрическом составе донных отложений важны не только с точки зрения характеристики источников осадочного материала и литодинамических условий осадконакопления, но и при изучении химического состава донных осадков [5]. Одним из основных положений геохимии седиментогенеза является зависимость химического состава от гранулометрического состава осадков, которая чаще всего обусловлена накоплением многих металлов и органического вещества в тонкозернистых, пелитовых фракциях вследствие их большей сорбционной емкости. Соответственно, концентрация металлов и $C_{орг}$ в донных отложениях должна демонстрировать прямую связь с содержанием пелитовых фракций.

На рис. 5 приведены примеры такой зависимости концентрации Zn, Cu и Pb в донных отложениях эстуария р. Раздольной от процента пелитовых фракций, определенных лазерной дифракцией неразделенной навески (лазер) и комбинацией лазерно-дифракцион-

ного и ситового методов (лазер-сито). Очевидно, что для всех этих металлов, а также для Cd и Hg (на рис. 5 не показаны), сила связи с содержанием пелитовых фракций, определенных после ситования, выше, чем при анализе неразделенной навески. С нашей точки зрения, это является доказательством того, что предлагаемый комбинированный метод определения гранулометрического состава дает более правильные результаты. Для донных отложений внутренней части эстуария р. Тумнин, имеющих другой литологический состав (рис. 2), концентрация $C_{орг}$ и Hg также демонстрирует более значимую связь с содержанием пелитовых фракций при их определении после предварительного ситования (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование лазерно-дифракционного метода гранулометрического анализа заиленных донных отложений ведет к занижению содержания песчаных фракций даже на приборах, работающих в диапазоне 0.0008–2.0 мм. Для плохо сортированных илистых отложений, накапливающихся в

активной литодинамической обстановке внутренних частей эстуариев, занижение доли песчаных фракций достигает 2–3 раз, а алевритовых – 1.2–1.3 раза. Предложена модификация гранулометрического анализа донных осадков с помощью лазерно-дифракционного метода, включающая предварительное выделение песчаных фракций мокрым ситованием через нейлоновое сито 0.1 мм с последующим определением фракций алевропелитового материала на приборе Analysette-22 NanoTec plus. Итоговое распределение материала по фракциям получается расчетным путем, используя данные и лазерной дифракции, и количество песка, определяемого ситованием. При использовании модифицированного метода анализа гранулометрического состава наблюдается улучшение линейной связи между содержанием пелитовых фракций и концентрацией в донных отложениях ряда металлов (Zn, Cu, Pb, Hg, Cd) и $C_{орг}$, то есть геохимических показателей с хорошо известным тяготением к тонкозернистому материалу.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-05-00166

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксентов К.И. Ртуть в абиотических компонентах экосистемы залива Петра Великого // Современное состояние и тенденции изменения природной среды залива Петра Великого Японского моря / Ред. В.А. Акуличев. М.: ГЕОС, 2008. С. 173–183.
2. Аникиев В.В., Дударев О.В., Касаткина А.П., Колесов Г.М. Влияние терригенных и биогенных факторов на формирование седиментационных потоков химических элементов в прибрежной зоне Японского моря // Геохимия. 1996. № 1. С. 59–72.
3. Боцул А.И. Лазерный измеритель размеров частиц «Analysette 22»: достоинства, недостатки и некоторые особенности использования при анализе донных осадков // Условия образования донных осадков и связанных с ними полезных ископаемых в окраинных морях. Владивосток: Дальнаука, 2002. С. 114–118.
4. Петелин В.П. Гранулометрический анализ морских осадков. М.: Наука, 1967. 128 с.
5. Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с.
6. Трофимов В.Т., Королев В.А., Николаева С.Л. К вопросу об определении гранулометрического состава грунтов с использованием лазерных анализаторов // Инженерные изыскания. 2014. № 5–6. С. 29–35.
7. Di Stefano C., Ferro V., Mirabile S. Comparison between grain-size analyses using laser diffraction and sedimentation methods // Biosystems Engineering. 2010. V. 106. P. 205–215.
8. Goossens D. Techniques to measure grain-size distributions of loamy sediments: a comparative study of ten instruments for wet analysis // Sedimentology. 2008. V. 55. P. 65–96.
9. Jung H.S., Dhongil Lim, Zhaokai Xu, Jung-Hoon Kang. Quantitative compensation of grain-size effects in elemental concentration: A Korean coastal sediments case study // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2014. V. 151. P. 69–77.
10. Lim D.I., Jung H.S., Choi J.Y., Yang S., Ahn K.S. Geochemical compositions of river and shelf sediments in the Yellow Sea: grain-size normalization and sediment provenance // Cont. Shelf Res. 2006. V. 26. P. 15–24.
11. Magno M., Celia F., Venti L., Bergamin G., Gaglianone G., Pierfranceschi E. Romano. A comparison between laser granulometer and sedigraph in grain size analysis of marine sediments // Measurement. 2018. V. 128. P. 231–236.
12. Molinaroli E., De Falco G., Rabitti S., Portaro R.A. Stream-scanning laser system, electric sensing counter and settling grain size analysis: a comparison using reference materials and marine sediments // Sedi. Geol. 2000. V. 130. P. 269–281.
13. Syvitski J.P.M. Principles, methods and application of particle size analysis. Cambridge: Cambridge Univer. Press., 1991. P. 332–345.

Рекомендована к печати О.В. Чудаевым
после доработки 25.10.2019 г.
принята к печати 21.02.2020 г.

V.M. Shulkin, A.Yu. Strukov

Grain size analysis of present-day silty bottom sediments by using laser diffraction and sieve methods

Combination of laser diffraction and wet sieving through nylon screen with a 0.1 mm mesh has been suggested for a grain-size analysis of the silty sediments from estuarine and coastal sea areas. The necessity of separate determination of sand fractions even at the technical potential of the device to analyze the content of the coarse particles of 2 mm to grain size is shown. This is related with bad sorting of coastal silts and inadequate representativeness of subsamples used for standard laser diffraction grain size analysis. In addition to sand fractions, the pre-sieving affects the determination of 0.1–0.01 mm silt fractions. At the same time, the effect on the analysis of < 0.01 mm pellicle fractions is minimal. The effectiveness of the proposed modified method is supported by the improvement of the correlation between the content of pellicle fractions and concentration in bottom sediments of metals and organic carbon.

Key words: bottom sediments, grain size, laser diffraction, chemical composition, river Tumnin and Razdolnay, the Russian Far East.