

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ ОБЪЕДИНЕННЫХ НАЦИЙ ДЛЯ ЕВРОПЫ
Конвенция о широкомасштабном трансграничном загрязнении
воздуха

Международная совместная программа по оценке и мониторингу
влияния загрязнения воздуха на леса

РУКОВОДСТВО

по

методам и критериям согласованного отбора проб, оценки,
мониторинга и анализа влияния загрязнения воздуха на леса

Часть III

Отбор и анализ проб почвы

и

Подруководство по сбору и анализу почвенного раствора

СОДЕРЖАНИЕ

| | <i>стр.</i> |
|---|-------------|
| 1 Введение | 3 |
| 2 Методика отбора проб | 3 |
| 2.1 Методика сбора почвенных образцов | 3 |
| 2.2 Хранение и подготовка образцов | 4 |
| 2.3 Определение места, в котором отбираются пробы | 4 |
| 2.4 Характеристика пробных участков | 4 |
| 2.4.1 Почвенная характеристика пробных участков | 4 |
| 2.4.2 Физическая характеристика горизонтов | 5 |
| 2.5 Почвенные параметры и аналитические методы | 5 |
| 2.5.1 Горизонты Н и О | 5 |
| 2.5.1.1 Почвенные параметры на участках I уровня | 5 |
| 2.5.1.2 Почвенные параметры на участках II уровня | 6 |
| 2.5.2 Минеральные горизонты | 7 |
| 2.5.2.1 Почвенные параметры на участках I уровня | 7 |
| 2.5.2.2 Почвенные параметры на участках II уровня | 7 |
| 3 Правила представления данных в отчете | 8 |
| 4 Литература | 8 |

Приложения**Приложение 1 Методы**

Приложение 1-1: Содержание влаги

Приложение 1-2: Анализ механического состава

Приложение 1-3: CaCO₃

Приложение 1-4: pH (CaCl₂) (Солевое)

Приложение 1-5: Органический углерод: сухое озоление

Приложение 1-6: Общий азот: сухое озоление

Приложение 1-7: Обменная кислотность и емкость катионного обмена; насыщенность основаниями

Приложение 1-8: Метод определения содержания P, K, Ca, Mg вытеснением их царской водкой

Подруководство по сбору и анализу почвенного раствора

Приложения

Приложение 1

Приложение 1-1: Материалы, используемые для сооружения сэмплеров для измерения натяжения почвенной влаги (Bier et al. 1989)

Приложение 1-2: Процедуры для химического анализа почвенного раствора

Приложение 2: Формы

Приложение 3: Пояснения

Разработано:

Экспертная группа по почвам

Эрик Ван Ранст (Eric van Ranst)

1 Введение

В настоящем руководстве описываются процедуры отбора проб, анализа и отчетности по ряду почвенных параметров.

Цель широкомасштабного обследования образцов почв при проведении мониторинга на I уровне - оценка основной информации по химическому состоянию почвы и по тем ее свойствам, которые обуславливают ее чувствительность к атмосферному загрязнению. Цель интенсивного изучения почвы на постоянных участках (Уровень II) - отразить изменения почвенных характеристик, периодически оценивая широкий набор параметров, а также сконцентрировать в одном месте измерения и анализ параметров лесной экосистемы и ее составляющих. Целью специального анализа лесных экосистем является проверка гипотез и углубленный анализ механизмов повреждения, а также получение фундаментальных знаний, дающих возможность прогнозировать изменения в будущем.

Все эти данные необходимы для понимания причин лесных повреждений и их профилактики. Несомненно, их можно успешно использовать и в других вопросах оценки окружающей среды.

Для того, чтобы обеспечить получение странами-участницами сравнимых данных, необходимо, прежде всего, добиться выработки согласованной методологии исследований.

2 Методика отбора проб

2.1 Методика сбора почвенных образцов

В пределах гомогенной части изучаемого участка следует выбрать фактическую пробную площадь, описание профиля на которой является представительным для всего участка.

После удаления подстилки образец почвы берут по генетическим горизонтам или по фиксированным слоям. Верхний слой органического вещества (горизонт - O) отбирают отдельно.

Если пробы делаются на фиксированной глубине, результаты приводятся по следующим уровням:

| Уровень I | | Уровень II | |
|--------------|-----------------|--------------|-----------------|
| Обязательный | Рекомендованный | Обязательный | Рекомендованный |
| 0-10 см | 0-5 см | 0-10 см | 0-5 см |
| 10-20 см | 5-10 см | 10-20 см | 5-10 см |
| | 10-20 см | 20-40 см | 10-20 см |
| | | 40-80 см | 20-40 см |
| | | | 40-80 см |

Для органических горизонтов (т.е. поверхностные и более глубокие горизонты О и Н) следует применять иную стратегию анализа.

Если пробы отбирают по горизонтам, то глубину и толщину горизонтов, как это определено в описании профиля, необходимо экстраполировать на пробную площадь.

В каждом исследуемом уровне или горизонте следует отобрать несколько отдельных или одну обобщенную, репрезентативную для данного уровня, пробу; следует также указывать количество отдельных проб, составляющих обобщенную пробу, и дату ее отбора.

Рекомендуется собирать такое количество почвы, которого было бы достаточно для сохранения ее части для возможного повторного анализа в будущем.

2.2 Хранение и подготовка образцов

Описанный метод касается образцов горизонтов Н и О, а также минеральных горизонтов.

Крупные корни и камешки (>2 мм) следует удалить вручную. Все образцы высушивают при температуре не выше 40° С. Непосредственно перед анализом, если это необходимо, их измельчают.

2.3 Определение места, в котором отбираются пробы

Участки I Уровня расположены на пересечениях линий общеевропейской сетки 16X16 кв.км или на участках, кратных подразделениям этой сетки. Таким образом, можно получить более или менее густую сеть наблюдений. Однако необходимо, чтобы один пробный участок приходился, в среднем, на каждые 256 кв.км лесных насаждений. Поскольку эти участки совпадают с теми, которые являются объектами исследований лесных повреждений, то собранные данные по почвам всегда должны дополняться оценкой жизнеспособности леса.

Выбор участков II уровня смотрите в ЕС и UN/ECE за 1997 г.

2.4 Характеристика пробных участков

2.4.1 Почвенная характеристика пробных участков

Почвенная характеристика обязательна для пробных участков Уровня II и необязательна для пробных участков Уровня I. В эту характеристику входит, как минимум, одно детальное описание профиля, которое следует выполнить лишь однажды, до того как будут начаты другие измерения. Цель этой почвенной характеристики - обеспечить часть предварительной информации по данному типу почвы с целью улучшения интерпретации других данных, которые будут собраны в дальнейшем.

Описание профилей согласно указаниям FAO (1990) должны быть выполнены в буферной зоне. Особое внимание следует уделить тому, чтобы описание профиля было проведено в месте, репрезентативном для всей пробной площади.

2.4.2 Физическая характеристика горизонтов

Для участков Уровня II определение почвенной гранулометрии обязательно, а для Уровня I - необязательно.

Фракции механического состава таковы: < 2 мкм, 2-63 мкм, 63-2000 мкм (FAO). Если для разделения частиц пыли и песка используется предельное значение 50 мкм, то необходимо изменить его на 63 мкм.

Рекомендуется определить сухой объемный вес нетронутых объемных образцов, или если он не измеряется, то дать приемлемую оценку данного параметра.

2.5 Почвенные параметры и аналитические методы

2.5.1 Горизонты H и O

Определение горизонта H и O: согласно указаниям FAO (FAO, 1990).

2.5.1.1 Почвенные параметры на участке I уровня

Обязательный набор параметров

| Обязательный набор параметров | | | | Факультативные параметры |
|----------------------------------|---|--------------------------|--|--|
| Параметр | Аналитический метод | Единицы измерения (1) | Литература | Параметр |
| 1. pH(CaCl ₂) | Экстрактант: 0.01 М CaCl ₂ Измерение: pH электрод | | LABEX 8703-01-1-1 ISO-TC190/SC3/GT8 | 1. CaCO ₃ при pH(CaCl ₂) > 6 |
| 2. С органический | Сухое озоление | г/кг | | 2. Na |
| 3. Общий N | Сухое озоление | г/кг | | 3. Al |
| 4. P | Сжигание в царской водке (2) | мг/кг | | 4. Fe |
| 5. K | Сжигание в царской водке (2) | мг/кг | | 5. Cr |
| 6. Ca | Сжигание в царской водке (2) | мг/кг | | 6. Ni |
| 7. Mg | Сжигание в царской водке (2) | мг/кг | | 7. Mn |
| 8. Количество органического слоя | Объемный сухой вес | кг/м ² | | 8. Zn |
| | | | | 9. Cu |
| | | | | 10. Pb |
| | | | | 11. Cd |

2.5.1.2 Почвенные параметры на участках II уровня

| Обязательный набор параметров | | | | Факультативные параметры |
|---|---|--------------------------|---|--|
| Параметр | Аналитический метод | Единицы измерения (1) | Литература | Параметр |
| 1. pH(CaCl ₂) | Экстрактант: 0.01 М CaCl ₂ Измерение: pH электрод | | LABEX 8703-01-1-1 ISO-TC190/SC3/GT 8 | 1. CaCO ₃ При pH(CaCl ₂) > 6 |
| 2. С органический | Сухое озоление | г/кг | | 2. Na |
| 3. Общий N | Сухое озоление | г/кг | | 3. Al |
| 4. P | Сжигание в царской водке (2) | мг/кг | | 4. Fe |
| 5. K | Сжигание в царской водке (2) | мг/кг | | 5. Mn |
| 6. Ca | Сжигание в царской водке (2) | мг/кг | | 6. Zn |
| 7. Mg | Сжигание в царской водке (2) | мг/кг | | 7. Cu |
| 8. Количество органического вещества в слое | Объемный сухой вес | кг/м ² | | 8. Pb |
| | | | | 9. Cd |
| | | | | 10. Cr |
| | | | | 11. Ni |
| | | | | 12. Hg |
| | | | | 13. S |
| | | | | 14. pH (H ₂ O)(водное) |
| | | | | 15. ЕС (емкость обмена) |
| | | | | 16. Обменная кислотность |
| | | | | 17. Обменные катионы |
| | | | | Основные катионы: Ca, Mg, (Na) |
| | | | | Кислотные катионы: Al, (Fe), (Mn), (H); ()= необязательно |
| | | | | 18. СЕС (емкость катионного обмена) |
| | | | | 19. Насыщенность основаниями |

2.5.2 Минеральные горизонты

2.5.2.1 Почвенные параметры на участках I Уровня

| Обязательный набор параметров | | | | Факультативные параметры |
|--|--|--------------------------|--|--|
| Параметр | Аналитический метод | Единицы измерения (1) | Литература | Параметр |
| 1. pH(CaCl ₂) | Экстрактанат: 0.01 M CaCl ₂ Измерение: pH-электродом | | LABEX 8703-01-1-1 ISO-TC190/SC3/GT8 | 1. Обменная кислотность |
| 2. С органический | Сухое озоление | г/кг | | 2. Обменные катионы Основные катионы: Ca, Mg, (Na) Кислотные катионы: Al, (Fe), (Mn), (H); ()= необязательно |
| 3. Общий N | Сухое озоление | г/кг | | 3. СЕС |
| 4. CaCO ₃ при pH(CaCl ₂) > 6 | Кальциметр | г/кг | AFNOR C 31 - 105 | 4. Насыщенность основаниями |

2.5.2.2 Почвенные параметры на участках II уровня

| Обязательный набор параметров | | | | Факультативные параметры |
|---|---|--------------------------|--|------------------------------------|
| Параметр | Аналитический метод | Единицы измерения (1) | Литература | Параметр |
| 1. pH(CaCl ₂) | Экстрактанат: 0.01 M CaCl ₂ Измерение: pH-электродом | | LABEX 8703-01-1-1 ISO-TC190/SC3/GT8 | 1. EC |
| 2. С органический | Сухое озоление | г/кг | | 2. pH(H ₂ O) |
| 3. Общий N | Сухое озоление | г/кг | | 3. S |
| 4. CaCO ₃ при pH(CaCl ₂) > 6 | Кальциметр | г/кг | AFNOR X 31- 105 | 4. Общие Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, Mn |
| 5. Обменная кислотность (3) (4) | Титрование BaCl ₂ , экстракция до pH 7.8 или суммы кислотных катионов Al ³⁺ +Fe ²⁺ +Mn ²⁺ + (H ⁺) | Кмоль/кг | | 5. Aqua regia P (2) |
| 6. Обменные катионы (4): Основные катионы: K, Ca, Mg, (Na) Кислотные катионы: Al, (Fe), (Mn), (H); () = необязательно | Экстрактант: 0.1 M BaCl ₂ (5) | Кмоль/кг | | 6. Zn, Cu, Pb, Cd |
| 7. СЕС (4) Емкость катионного обмена | Альтернатива 1: сумма основных катионов + титруемая обменная кислотность Альтернатива 2: сумма основных катионов + сумма кислотных катионов | Кмоль/кг | | |
| 8. Насыщенность оснований (4) | Следует рассчитывать: (сумма основных катионов/емкость катионного обмена)*100 | % | | |

Примечания

- (1) Результаты должны быть представлены для абсолютно сухих образцов
- (2) В соотношении: 2г почвы /(15 мл HCl конц. + 5 мл HNO₃ конц.)
- (3) Н можно получить
 - а) "Немецким" методом (разница в рН до и после экстрагирования)
 - б) титрованием: $H = \text{титрованные}(H + Al) - \text{титрованный}(Al)$
При варианте б) рекомендуется использование вытяжки 1 М KCl, а не 0,1 М Ba Cl₂
Al можно получить
 - с) используя результаты атомно-адсорбционной спектрофотометрии или ICP-спектрофотометрии Al
 - д) титрованием - см б)
- (4) Эти параметры нельзя определять в случае наличия CaCO₃
- (5) Соотношение: необходимо указать в отчете

3 Правила представления данных в отчете

Применяют следующие правила:

Данные следует представлять отдельно для горизонтов Н и О и для минеральной почвы.

Что касается минеральной почвы, то данные представляются согласно установленной обязательной глубине слоев независимо от того, брали ли и анализировали ли образцы почвы по горизонтам или по слоям. В этом случае может понадобиться пересчет. Если данные собирают по горизонтам или по более дробным слоям, чем обязательно установленный, то соответствующие значения также следует пересчитать.

Данные следует подавать в FSCC (уровень I) и FIMCI (уровень II), отдельно, используя формы 4a, 4b, 4c, и 9a, 9b, 9c Приложения 2 (формы).

4 Литература

FAO. 1990. Guidelines for soil profile description (third edition revised). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Soil Resources, Management and Conservation Service. Land and Water Development Division. Rome, Italy. 70 pp.

Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap (ed.). 1990. Report Soil Expert Panel Meeting held in Leuven, Belgium, November 11-14, 1990. 8 pp. + annexes.

Starr, M.R. (ed.). 1990. Report Soil Expert Panel Meeting held in Helsinki, Finland, January 9-10, 1990. 66 pp.

EC and UN/ECE. 1997a. De Vries, W., G.J. Reinds, E.M. Vel and H.D. Deelstra. Intensive Monitoring of Forest Ecosystems in Europe. Technical Report 1997. EC and UN/ECE, Brussels, Geneva.

EC and UN/ECE. 1997b. Vanmechelen, L., R. Groenemans & E. Van Ranst. Forest Soil Condition in Europe. Technical Report. EC and UN/ECE, Brussels, Geneva.

Приложение 1

Методы

:

Приложение 1-1

Содержание влаги

:

| | |
|-------------------------|---|
| Содержание влаги | |
| Методический лист | UNEP-UN/ECE метод 9100SA |
| Справочные методы | ISRIC 1987 |
| Метод пригоден для | Горизонтов Н и О и минеральных горизонтов |

I. Принцип

Расчет результатов почвенного анализа производится на основе абсолютно сухой почвы.¹ Содержание влаги в воздушно-сухой почве определяется до почвенных анализов.

II. Оборудование

Жестяные банки или колбы с плотно закрывающимися крышками.
Сушильная печь.

III. Реактивы

IV. Методика

Поместите 5 г мелкозема в бюкс с известным весом и взвесьте с точностью до 0.001 г (А граммов).

Высушите в течение ночи при 105 С (со снятой крышкой).

Емкость вынимают из печи, закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают (В граммов).

Расчет:

содержание влаги в % веса получаем так:

$$\text{Влажность}\% = \frac{A - B}{B - \text{масса бюкса}} * 100$$

Соответствующий поправочный коэффициент применяемый для аналитических результатов для определения количества образца, который должен быть взвешен в ходе анализа, рассчитывается следующим образом:

$$\text{фактор, корректирующий влажность} = \frac{100 + \% \text{влажности}}{100}$$

¹ С точки зрения зависимости почва-растение можно доказать, что для ряда параметров почвы целесообразно выражать значения на основе почвенного объема (вес/объем), а не на основе общепринятого почвенного веса (вес/вес). Почвенный вес можно легко превратить в объем, используя объемный вес.

V. Отчет

В отчете содержание влаги приводится в % с точностью до одного знака после запятой.

Приложение 1-2

Анализ механического состава

| | |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| Анализ механического состава | |
| Методический лист | UNEP-UN/ECE метод 9101SA |
| Справочные методы | ISRIC 1987 |
| Метод пригоден для | Анализа минеральных горизонтов |

I. Принципы

Разделение минеральной части почвы на разные фракции по размеру и определение доли этих фракций. Этот анализ включает все почвенные составляющие, т.е. гравий и более грубые материалы, но методика, описываемая ниже, применяется только для мелкозема (< 2 мм). В этом анализе первостепенное значение имеет предварительная обработка образца, обеспечивающая полную дисперсию первичных частиц почвы (агрегатов). Поэтому, цементирующие материалы (как правило вторичного происхождения) типа органических веществ и карбоната кальция удаляются. Обычно органические вещества удаляются с помощью H_2O_2 , а карбонаты - слабокислым буферным раствором с рН 5. После взбалтывания с диспергирующим агентом песок отделяется от глины и ила через сито с диаметром отверстий 63 мкм. Песок разделяют на фракции с помощью сухого просеивания, фракции глины (< 2 мкм) и ила (2-63 мкм) определяются по методу пипетки.

II. Оборудование

Водяная баня

Горячая плита

Машина для встряхивания с возвратно-поступательным механизмом

Просеивающий аппарат (анализ по Фритшу, вибрация)

Набор сит, включая дно (диаметр около 20 см)

Тяжелая медная воронка (диаметр около 23 см) на стойке

Мелкоячеистое сито (63 мкм) (диаметр около 8 см)

Стеклянные осаждающие цилиндры с маркировкой 1 литр

Сушильные шкафы

Емкости для влажных проб (бюксы)

Секундомер.

III. Реактивы

Перекись водорода, 30 %,

Ацетатный буферный раствор, около 1 М:

II

растворить 680 г Na-ацетата* 3 H₂O в 4 л воды, титровать до pH 5.0 250 мл ледяной уксусной кислоты (с использованием pH-метра), довести объем до 5 л.

Диспергирующий агент: 4 % гексаметафосфат натрия и 1 % содовый раствор:

растворить 40 г Na(PO₃)₆ и 10 г Na₂CO₃ в воде в колбе объемом 1 л и довести объем до 1 л. Прежде чем растворять оба химиката, их следует высушить в течение одной ночи при 105 С.

Хлористый натрий, насыщенный раствор:

растворить 350 г NaCl в 1 л подогретой воды, охладить.

IV. Методика

Устанавливаются две методики для карбонатных и некарбонатных образцов:

- (1) Известковые почвы: pH-H₂O > 6.8
- (2) Не известковые почвы: pH-H₂O < 6.8

В случае присутствия карбоната (случай 1) он удаляется слабо-кислым буфером до окисления органического вещества. В случае отсутствия карбоната (случай 2), начинают с окисления органического вещества.

1. Удаление карбоната

- (1) Поместить примерно 20 г мелкозема в мензурку емкостью 1 л (если содержание карбоната превышает 10 %, то, соответственно, берут больше почвы).
- (2) Добавить около 100 мл буферного раствора и нагреть на водяной бане (100 С). Мензурку накрыть прозрачным стеклом. После прекращения выделения пузырьков газа добавьте еще около 25 мл буфера до тех пор, пока выделение пузырьков газа не возобновится после добавления новой порции буфера. Если содержание карбоната очень высоко, то вместо буфера можно добавить 5 мл ледяной уксусной кислоты. В этом случае pH определяют с помощью калиброванной индикаторной бумаги.
- (3) Отцентрифугируйте и профильтруйте полученный раствор или дайте ему отстояться в течение ночи и перелейте через сифон жидкость над осадком.
- (4) В зависимости от избранной методики добавляют 250-500 мл воды, соответственно, и повторяют операции пункта (3). В случае частичной пептизации необходимо добавить несколько мл насыщенного раствора NaCl.

Примечание: такая промывочная процедура необходима для удаления ацетата кальция из суспензии, так как он может в ходе последующего окисления превратиться в нерастворимый оксалат кальция. Далее переходите к следующему разделу.

2. Окисление органических веществ

- (1) Поместить около 20 г мелкозема в мензурку емкостью 1 л.
- (2) Добавить 15 мл воды и 15 мл 30% р-ра H_2O_2 (в случае предварительной обработки буфером необходимо добавлять меньше воды или не добавлять ее совсем). Накройте мензурку прозрачным стеклом. Если будет сильно пениться, поставьте мензурку в сосуд с холодной водой. Помимо этого, образование пены можно подавить путем добавления "антипены" или небольшого количества спирта.
- (3) Дать отстояться в течение ночи.
- (4) На следующий день поставьте мензурку на водяную баню (приблизительно 80 С) и регулярно добавляйте 5-10 мл 30% р-ра H_2O_2 до завершения разложения органического вещества (жидкость над осадком тогда обычно становится чище).
- (5) Доведите объем жидкости в мензурке до 300 мл, добавляя в нее H_2O .
- (6) Поместите на горячую плиту и осторожно кипятите в течение 1 ч для удаления остатков H_2O_2 .
- (7) Уберите мензурку с горячей плиты и дайте ей остыть.
- (8) Центрифугируйте и отделите взвесь или дайте ей отстояться в мензурке и слейте через сифон жидкость, образовавшуюся над осадком.
- (9) Добавьте примерно 300 мл воды и произведите повторное растворение (диспергирование) осадка. Повторяйте пункты (8) и (9) до достижения пептизации. В том случае для ускорения пептизации, если на это потребуется слишком много промывок (больше четырех), добавьте несколько мл насыщенного р-ра NaCl.

Примечание: Если почва загипсована, то иногда требуется большое количество промывок, чтобы растворить весь гипс.

3. Диспергирование (растворение)

- (1) Поместите суспензию в полиэтиленовую бутылку емкостью 1 л (если предварительная обработка не производится, то в эту бутылку следует поместить около 20 г суспензии).
- (2) Добавьте 20.00 мл диспергирующего вещества, доведите объем приблизительно до 400 мл водой и закупорьте бутылку.
- (3) Потрясите 16 часов в возвратно-поступательном ритме около 125 колебаний/мин. (отрегулируйте скорость для обеспечения нормального разбрызгивания суспензии).

4. Разделение фракций

- (1) Процедите суспензию через сито с ячейками 63 мкм, помещенное в воронке над цилиндром для отстаивания. Используйте резиновый пестик большого диаметра (3 см).

- (2) Долейте водой до отметки 1 литр. Поступайте как сказано в пункте 6. „Определите содержание ила и глины“.

Примечание: заполните пустой цилиндр водой из того же источника для измерения температуры во время определения границы фракции глины.

- (3) Промойте песчаные фракции, оставшиеся в сите, в фарфоровой чаше, выпарьте на водяной бане и высушите при 105 С примерно в течении одного часа.

5. *Определение песчаных фракций*

- (1) Поместите высушенный материал 4.(3) в верхнее сито из набора сит со следующими размерами ячеек: 1250 мкм (А), 630 мкм (В); 200 мкм (С); 125 мкм (D); 63 мкм (Е); дно.
- (2) Процеживайте в течение 10 мин. с помощью просеивающего устройства в следующих условиях: амплитуда 7.0 и интервал 4 (частота вибрации составляет около 3000 в минуту, а амплитуда - 2 мм в периоды, равные 4 секундам и прерываемыми промежутками в 1/2 сек.).
- (3) Каждое сито опорожняют в чашу весов (масса которой известна), перевернув его над медной воронкой. Взвешивают с точностью до 0.01 г. (масса нетто отдельных песчаных фракций от А до Е).
- (4) Если на дне сита что-то осталось (< 63 мкм), превратите его в суспензию в цилиндре для седиментации, упомянутом в 4.(2).

6. *Определение содержания ила и глины*

Фракция < 63 мкм

- (1) После добавления материала < 63 мкм, который возможно будет собран в процессе просеивания (см. 5.4.), закройте седиментационный цилиндр резиновой пробкой и хорошо встряхните.
- (2) Поместите цилиндр на стол, откройте пробку и сразу же наберите с помощью пипетки 20 мл взвеси из центра цилиндра.
- (3) Перенесите в бюкс с известной массой, выпарьте на водяной бане и высушивайте в течение ночи при 105 С.
- (4) Извлеките бюкс из сушильной печи, закройте крышкой и дайте остыть в эксикаторе. Взвесьте с точностью до 0.001 г (масса нетто F для фракции < 63 мкм).

Фракция < 20 мкм

- (5) Измерив температуру суспензии, снова закройте цилиндр и хорошо встряхните его.
- (6) Поместите цилиндр на стол, защищенный от воздействия вибрации, под **пипетку.

- :
- (7) Спустя ровно 5 мин. возьмите с помощью пипетки 20 мл взвеси на глубине, указанной в таблице 1.
 - (8) Перенесите в бюкс с известной массой, выпарьте на водяной бане и высушите в течение одной ночи при 105 С.
 - (9) Извлекайте бюкс из сушильной печи, закройте крышкой и дайте остыть в эксикаторе. Взвесьте с точностью до 0.001 г (масса нетто G для фракции < 20 мкм).

Фракция < 2 мкм

- (10) Спустя 5 1/2 часов измерьте температуру в цилиндре и возьмите с помощью пипетки 20 мл взвеси на глубине, указанной в Таблице 1.
Примечание: Если полученная температура отличается от первоначальной, воспользуйтесь средней температурой.
- (11) Переместите в бюкс с известной массой, выпарьте на водяной бане и высушите в течение одной ночи при 105 С.
- (12) Извлеките бюкс из сушильной печи, закройте и охладите в эксикаторе. Взвесьте с точностью до 0.001 г (масса нетто Н для фракции < 2 мкм).

Таблица 1. Глубина (в см.) на которой с помощью пипетки отбирают фракции < 20 мкм и < 2 мкм, как функция температуры и указанного времени отстаивания.

| Темпер.°С | 5 мин. <20 мкм | 5 1/2 ч.<2мкм |
|-----------|----------------|---------------|
| 19 | 10.5 | 6.9 |
| 20 | 10.8 | 7.1 |
| 21 | 11.0 | 7.2 |
| 22 | 11.3 | 7.4 |
| 23 | 11.6 | 7.6 |
| 24 | 11.9 | 7.8 |
| 25 | 12.1 | 8.0 |
| 26 | 12.4 | 8.2 |
| 27 | 12.7 | 8.4 |

| Темпер.°С | 5 мин. <20 мкм | 5 1/2 ч.<2мкм |
|-----------|----------------|---------------|
| 28 | 13. | 8.6 |
| 29 | 13.3 | 8.8 |
| 30 | 13.6 | 9.0 |
| 31 | 13.9 | 9.1 |
| 32 | 14.2 | 9.3 |
| 33 | 14.4 | 9.5 |
| 34 | 14.8 | 9.7 |
| 35 | 15.1 | 9.9 |
| 36 | 15.4 | 10.1 |

7. Расчет

Основа для расчетов - вес образца, высушенного в печи, после всех обработок. Его получают суммированием всех индивидуальных фракций.

$$\begin{aligned} \text{Глина (< 2 мкм)} &= (H \times 50) - 1.00 \text{ г}^2 && (\text{вес K}) \\ \text{Ил (2-20 мкм)} &= (G \times 50) - 1.00 \text{ г} - K && (\text{вес L}) \\ \text{Ил (20-63 мкм)} &= (F \times 50) - 1.00 \text{ г} - K - L && (\text{вес M}) \\ \text{Песок (< 63 мкм)} &= A + B + C + D + E && (\text{вес N}) \end{aligned}$$

$$\text{Вес образца} = K+L+M+N \quad (\text{вес в граммах})$$

Пропорциональное кол-во (в%) фракций рассчитывают следующим образом:

$$\% \text{ глины} (< 2 \text{ мкм}) = \frac{K}{\text{вес_образца}} * 100$$

$$\% \text{ ила} (2 - 20 \text{ мкм}) = \frac{L}{\text{вес_образца}} * 100$$

$$\% \text{ ила} (20 - 63 \text{ мкм}) = \frac{M}{\text{вес_образца}} * 100$$

$$\% \text{ песка} (63 - 125 \text{ мкм}) = \frac{E}{\text{вес_образца}} * 100$$

2 - поправка на диспергирующее вещество

$$\% \text{песка}(125-200 \text{ мкм}) = \frac{D}{\text{вес_образца}} * 100$$

$$\% \text{песка}(200-630 \text{ мкм}) = \frac{C}{\text{вес_образца}} * 100$$

$$\% \text{песка}(630-1250 \text{ мкм}) = \frac{B}{\text{вес_образца}} * 100$$

$$\% \text{песка}(1250-2000 \text{ мкм}) = \frac{A}{\text{вес_образца}} * 100$$

V. Представление результатов

По общей договоренности процентное соотношение каждого размерного класса частиц определяется для высушенной в печи почвы, лишенной органических веществ (максимум, до одного десятичного знака).

Примечание: При таком способе расчета значения соотношений фракций глины, ила и частиц песка получают в процентах мелкозема (минус карбонаты и органические вещества, которые были удалены из образца). Фракции крупных частиц > 2 мм, если таковые имеются, оцениваются в форме процентных соотношений от всей почвы. Если вы хотите выразить содержание всех фракций в виде процентных соотношений от всей почвы, обработайте полученные выше цифры для глины, ила и песка следующим образом:

% глины, ила, песка от всей почвы =

$$\frac{100 - \%(\text{фракции} > 2 \text{ мм} + \text{карбонат} + \text{органич.в} - \text{во})}{100} * \% \text{глины, ила, песка или мелкозема}$$

Приложение 1-3

CaCO₃

:

| | |
|-------------------------|--|
| CaCO₃ | |
| Методический лист | UNEP/ECE 9102SA |
| Справочные методы: | AFNOR X 31-105 |
| Метод пригоден для | Н- и О- и минеральных горизонтов, если рН (CaCl ₂) > 6 |

I. Принцип.

Почвенный образец обрабатывают концентрированным раствором кислоты. При этом измеряют объем потерь CO₂.

II. Оборудование

Кальциметр

III. Реактивы

Концентрированная соляная кислота 37 %, разбавленная 1/1 (по объему) дистиллированной водой, лишенной CO₂.

Чистый карбонат кальция (CaCO₃).

IV. Методика

1. Подготовка образца

Весь материал перемалывают так, чтобы он мог проходить через сито 0.2 мм.

2. Размер пробы

Возьмите указанное в таблице 2 количество образца (навеску).

| | | | | | | |
|---|---------|-------|---------|---------|---------|------|
| Предполагаемое содержание CaCO ₃ в % | 0,5-3,9 | 4-9,9 | 10-19,9 | 20-39,9 | 40-79,9 | >80 |
| Количество образца (навеска) г/мл | 10 | 5 | 2,5 | 1 | 0,5 | 0,25 |

3. Реакция

Поместите данный образец в колбу, установите в нее трубочку с 10 мл соляной кислоты (1/1) и закройте систему. Прежде чем перекрыть 3-х створный вентиль, убедитесь, что откорректирована нулевая позиция.

Встряхните сосуд для смешения соляной кислоты с образцом.

Поддерживайте в равновесии высоту водяного столба с помощью ампулы (E). Измерьте объем (V1), когда положение уровня жидкости уже не изменяется.

4. Калибровка

При этой же температуре и давлении проведите анализ (согласно пункту 3), взяв 0.050 г, 0.100 г, 0.150 г и 0.200 г карбоната кальция.

Постройте калибровочную кривую и с ее помощью, учитывая значение V₁, рассчитайте m₂ CaCO₃ в образце.

5. Расчет

$$\%CaCO_3 = 100 * \frac{m_2}{m_1}$$

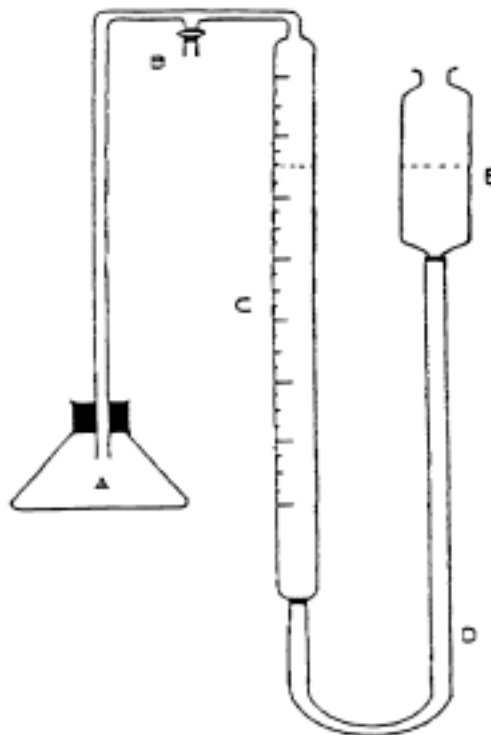
m₁ = масса образца в граммах

m₂ = количество CaCO₃ в граммах в образце

V. Представление результатов

% CaCO₃ укажите с точностью до одного знака после запятой.

Укажите также количество материала, необходимое для определения содержания CaCO₃.



A : Сосуд, в котором проходит реакция

B : Трехстворный клапан

C : Градуированная 100 мл трубка

D : Резиновая трубка

E : Стеклянная ампула для определения равновесного состояния

Рис. 1: Кальциметр.

Приложение 1-4**pH (CaCl₂) (Солевое)**

| | |
|------------------------------|--------------------------------------|
| pH (CaCl₂) | |
| Методический лист | UN/ECE 9103SA |
| Справочные методы: | LABEX 8703-01-1-1, ISO/TC190/SC3/GT8 |
| Метод пригоден для | H- и O- и минеральных горизонтов |

I. Принцип для минеральных горизонтов¹

pH почвы измеряют потенциметрически в надосадочной суспензии смеси почвы с 0.01 М раствором CaCl₂ в соотношении 1:5.

II. Оборудование

pH-метр с соответствующим электродом(ами)
 Машина для встряхивания
 Пластиковые бутылки для взбалтывания емкостью 200 мл

III. Реактивы

Дистиллированная вода
 pH - буферный раствор
 0.01 М раствор CaCl₂ ; растворить 1,4702 г CaCl₂ · H₂O в 1 л воды

IV. Методика

Поместите 20 г образца в бутылку емкостью 200 мл.
 Добавьте 100 г раствора CaCl₂ с помощью дозатора или пипетки и закупорьте бутылку.
 Встряхивайте в течении 2-х часов.
 Прокалибруйте pH-метр с помощью буферных растворов (pH 7 и pH 4).
 Прежде чем открыть бутылки для измерения, взболтайте их вручную.
 Погрузите электроды в верхнюю часть суспензии.
 Когда показания pH-метра стабилизируются, запишите значение pH.

V. Представление результатов

Укажите значение pH (CaCl₂) с точностью до одного знака после запятой.

¹ Принцип методики для горизонтов H и O такой же, что и для минеральных горизонтов, но соотношение почва: жидкость = 1/20

Приложение 1-5

Органический углерод: сухое озоление

| | |
|---|----------------------------------|
| Органический углерод: сухое озоление | |
| Методический лист | UN/ECE 9104SA |
| Справочные методы: | |
| Метод пригоден для | Н- и О- и минеральных горизонтов |

См. действующие инструкции к прибору.

Приложение 1-6**Общий азот: сухое озоление**

| | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| Общий азот: сухое озоление | |
| Методический лист | UNEP - UN/ECE 9105SA |
| Справочные методы : | |
| Метод пригоден для | Н- и О- и минеральных горизонтов |

По инструкции к прибору.

Приложение 1-7

Обменная кислотность и емкость катионного обмена; насыщенность основаниями

| | |
|---|---|
| Обменная кислотность и емкость катионного обмена; насыщенность основаниями | |
| Методический лист | UN/ECE 9106SA |
| Справочные методы: | |
| Метод пригоден для | Минеральных горизонтов, но не применим в случае присутствия CaCO_3 |

A. Обменная кислотность

Есть два альтернативных метода:

1. Титрование вытяжки CaCl_2 до pH 7.8
2. Сумма кислотных катионов $\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + (\text{H}^+)$

I. Принцип

Образец экстрагируется с помощью небуферного 0.1 М BaCl_2

Обменная кислотность определяется:

титрованием этого раствора до pH 7.8

измерением $\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + (\text{H}^+)$

II. Оборудование

Бюретка

Атомный абсорбционный спектрофотометр или ICP

pH-метр

Машина для встряхивания

Центрифуга

III. Реактивы

0.1 М BaCl_2

1 М KCl

IV. Методика

Поместите 2 г почвы, просеянной через сито 2 мм, вместе с 20 мл 0.1 М раствора хлорида бария в пластиковую центрифужную пробирку емкостью 30 мл и взбалтывайте эту смесь в течение 2 часов. Отцентрифугируйте и сохраните раствор над осадком для анализа.

- a. Титрование вытяжки BaCl_2 до pH 7.8
- b. Измерение катионов (обменные катионы)

Al с помощью ААС или ICP
Fe с помощью ААС или ICP
Mn с помощью ААС или ICP
(H):

Альтернатива 1: по "Немецкой" методике (разница в рН до и после экстракции).
Альтернатива 2: титрованием H = (H+Al) титрование - Al (ААС или ICP). Это титрование рекомендуется производить с 1М раствором KCl, а не с 0.1 М BaCl₂.

Обменная кислотность есть сумма содержания кислотных катионов Al³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ и (H⁺).

V. Представление результатов

Результаты выражаются в кмоль +/-кг, с точностью до 2-х значащих цифр.

Б. Обменные катионы

I. Принцип.

Данный образец экстрагируется небуферным 0.1 М BaCl₂ и в этом растворе измеряются обменные катионы.

II. Оборудование

Бюретка
Атомно-адсорбционный спектрофотометр или эмиссионный спектрометр (ICP)
рН-метр
Машина для встряхивания
Центрифуга

III. Реактивы

0.1 М Ba Cl₂
1 М KCl

IV. Методика

2 г почвы, пропущенной через 2 мм сито, вместе с 20 мл 0.1М раствора хлорида бария поместить в пластиковую центрифугу емкостью 30 мл и взбалтывать 2 часа.

Центрифугируйте и сохраните надосадочный раствор для анализа.

Измерение содержания обменных катионов

Основные катионы:

| | |
|----|----------------------------|
| K | с помощью ААС, FER или ICP |
| Ca | с помощью ААС, FER или ICP |
| Mg | с помощью ААС, FER или ICP |
| Na | с помощью ААС, FER или ICP |

Кислотные катионы:

| | |
|----|-----------------------|
| Al | с помощью ААС или ICP |
| Fe | с помощью ААС или ICP |
| Mn | с помощью ААС или ICP |

(H):

- Альтернатива 1: "Немецким" способом (разница в рН до и после экстракции и модель)
- Альтернатива 2: Титрованием $H = (H + Al)$ титрование - Al (ААС или ICP).
Рекомендуется проводить это титрование с использованием 1 М раствора KCl, а не с 0.1 М BaCl₂.

V. Представление результатов

Результаты представляют в кмол +/-кг с точностью до 2-х значащих цифр.

В. СЕС (Емкость катионного обмена)

I. Принцип

СЕС рассчитывается как сумма содержания всех обменных катионов.

II. Расчет

В зависимости от применявшегося аналитического метода используют два варианта расчета СЕС.

1. Сумма основных катионов + титруемая обменная кислотность.
2. Сумма основных катионов + сумма кислотных катионов.

III. Представление результатов

Результаты представляют в виде мг/кг с точностью до двух значащих цифр.

Г. Насыщенность основаниями

I. Принцип

Насыщенность основаниями должна рассчитываться как:

$$\frac{\text{Сумма _ основных _ катионов}}{\text{Ёмкость _ катионного _ обмена}} * 100$$

II. Представление результатов

Результаты выражают в виде процентов с точностью до одного знака после запятой.

:

Приложение 1-8

**Метод определения содержания Р, К, Са, Mg вытеснением их царской
водкой**

:

| Метод определения содержания Р, К, Са, Mg вытеснением их царской водкой | |
|--|----------------------|
| Методический лист | UNEP - UN/ECE 9107SA |
| Справочные методы: | |
| Метод пригоден для | Н- и О- горизонтов |

I. Принцип.

Почву обрабатывают смесью сильных кислот (влажное разрушение).

Содержание разных элементов измеряют с помощью ААС, ПААС, ЭС и методом спектрофотометрии.

II. Реактивы.

Соляная кислота ($\rho = 1.19$ г/мл).

Азотная кислота ($\rho = 1.4$ г/мл)

Перекись водорода (30% по объему, чистая для анализа)

III. Методика приготовления вытяжки

Насыпьте 2 г сухого материала в колбу с круглым дном емкостью 100 мл. Добавьте небольшое количество воды (2-3 мл), чтобы получить густую суспензию. Затем добавьте 15 мл концентрированной HCl и 5 мл концентрированной HNO₃ и осторожно добавьте 10 мл H₂O₂.

Кипятите смесь в сосуде с обратным холодильником в течение 2 часов. Сполосните холодильник водой (max 30 мл) и еще раз прокипятите смесь в течение 15 минут. Дайте ей медленно остыть примерно до комнатной температуры. Уберите холодильник. Профильтруйте раствор из сосуда через фильтровальную бумагу, устойчивую к кислоте, и соберите его в мерную колбу емкостью 100 мл. Сполосните фильтр и осадок 5 раз несколькими мл теплой 1 М азотной кислоты.

Дайте остыть и разведите 1М азотной кислотой до отметки.

IV. Аналитическое определение

Все элементы можно измерить с помощью ICP или DCP, а К и Са также - при помощи пламенной спектрофотометрии, Mg - при помощи атомно-адсорбционной спектрофотометрии, Р - методом колориметрии.

V. Представление результатов

Результаты, выражают в мг/кг, с точностью до 2-х знаков после запятой.

