

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ И КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГУМУСА РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методические указания

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Биологический институт

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ
И КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ГУМУСА РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ
И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ
РЕЗУЛЬТАТОВ**

Методические указания

Томск
Издательство ТГУ
2020

РАССМОТРЕНО и УТВЕРЖДЕНО методической комиссией
Биологического института НИ ТГУ
Протокол № 202 от 2 июля 2020 г.
Председатель комиссии А.Л. Борисенко, к.б.н., доцент

В методических указаниях излагаются методики определения содержания органического углерода (по И.В. Тюрину), группового состава гумуса пирофосфатным экспресс-методом (по М.М. Кононовой и Н.Б. Бельчиковой), а также фракционно-группового состава гумуса (по И.В. Тюрину в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой). Последняя позволяет не только судить о соотношении компонентов и фракций в составе гумуса почв, но и решать широкий ряд теоретических и практических задач почвоведения и сопредельных наук.

Помимо методик в пособии представлены способы представления и интерпретации полученных результатов.

Методические указания разработаны для студентов направлений подготовки 06.03.02 и 06.04.02 «Почвоведение».

СОСТАВИТЕЛИ: *Е.В. Каллас, А.С. Новикова, Т.О. Валевиц*

ВВЕДЕНИЕ

Теоретические и экспериментальные исследования гумуса в последнее время привлекают все больше внимания ученых разных направлений науки, так как область применения характеристик системы гумусовых веществ постоянно расширяется. Показатели группового и фракционного состава гумуса все чаще используются не только в генетическом и экологическом почвоведении. В научной литературе имеется достаточно много работ, в которых аналитические материалы по составу гумуса привлекаются для решения очень широкого круга проблем: восстановления и повышения плодородия почв, рекультивации нарушенных антропогенным воздействием земель, реконструкции палеопочв и условий древнего почвообразования, вопросов прогноза развития природной среды и т.д. Гумус является тем компонентом почвы, который позволяет решать проблемы воссоздания типов и экологических условий почвообразования, независимо от моделей формирования почв (Дергачева, 1984–1998). В связи с этим встает проблема получения объемной и надежной информации о фракционно-групповом составе гумуса.

Существует несколько методик определения фракционно-группового состава гумуса, в основе которых лежит, в большинстве случаев, метод И.В. Тюрина (1951). В почвенной литературе чаще всего обсуждаются показатели гумуса почв, полученные путем применения двух из них: В.В. Пономаревой (1957) и В.В. Пономаревой, Т.А. Плотниковой (1968). Существует еще метод М.М. Кононовой и Н.Б. Бельчиковой (1961), который существенно отличается от предыдущих, хотя основан на отношении гумусовых веществ к разным растворителям. Многие исследователи подчеркивали, что преимущество метода И.В. Тюрина (1951) и его модификаций (Пономарева, 1957; Пономарева, Плотникова, 1968), по сравнению с методом Кононовой–Бельчиковой, заключа-

ется в более полном определении состава гумуса и более высоком выходе гумусовых веществ, что позволяет определять внутритиповые различия почв. Методика В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой 1968 года, как показано на большом статистически достоверном материале Н.В. Вашукевич (1996), является наиболее репрезентативной, надежной и информативной. Она позволяет не только судить о соотношении компонентов и фракций в составе гумуса почв, но и решать широкий ряд теоретических и практических задач почвоведения и сопредельных наук. При этом методика эта является наименее трудоемкой из имеющихся модификаций И.В. Тюрина.

Предлагая данную методику изучения качественного состава гумуса, В.В. Пономарева и Т.А. Плотникова (1975) подчеркивали, что гумусовые вещества почв не являются индивидуальными химическими соединениями, а представляют гетерогенную систему сложного состава и строения. В связи с этим любая методика будет полезна только при условии изучения состава гумуса разных типов почв с помощью унифицированной схемы анализа, поскольку распределение гумуса на группы и фракции в определенной мере условны, и получение их ценной информации для сравнительных сопоставлений возможно только с тщательным соблюдением всех рабочих деталей методической прописи.

В настоящее время описание методики изучения состава гумуса есть только в научной литературе, не всегда доступной студентам и аспирантам. Учитывая это, а также широкое использование исследований гумуса в решении самых актуальных вопросов почвоведения и сопредельных естественно-исторических наук, авторы-составители включили в пособие несколько методик определения качественного состава гумуса, а также способы выражения результатов анализа и интерпретации данных.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА И ГУМУСА ПО МЕТОДУ И.В. ТЮРИНА

1.1. Отбор и подготовка образцов

Для определения содержания органического углерода в почве образцы должны быть отобраны в пределах генетического горизонта изучаемой почвы. После высушивания образцов до воздушно-сухого состояния, среднюю лабораторную почвенную пробу равномерно распределяют на бумаге слоем толщиной около 5 мм. Крупные структурные агрегаты или отдельности предварительно измельчают шпателем на бумаге или пестиком в ступке. Затем почву распределяют по бумаге и делят на квадраты со стороной 3–4 см, проводя шпателем вертикальные и горизонтальные линии. Из каждого квадрата на всю глубину слоя берут с помощью шпателя небольшое количество почвы и помещают ее в пакетик из кальки. Масса почвенной пробы должна быть не меньше 7–10 г. Если она окажется меньшей, то среднюю лабораторную пробу на бумаге перемешивают, снова делят на квадраты и берут дополнительное количество почвы в пакетик. Из взятой аналитической пробы почвы тщательно удаляют корни и другие органические остатки. Их отбирают пинцетом, просматривая почву под лупой. Чтобы корни не остались внутри структурных отдельностей, последние раздавливают шпателем или пестиком.

После отбора органических остатков почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм. Оставшуюся на сите почву переносят в ступку, растирают и снова просеивают. Операцию повторяют до тех пор, пока все частицы не пройдут через отверстия сита. Измельчению подвергается лишь мелкозем, то есть частицы почвы, диаметр которых не превышает 1 мм. Аналитические почвенные пробы хранят в пакетиках из кальки.

1.2. Методика определения

Один аналитик может одновременно вести определение гумуса в 20–40 навесках почвы.

Из образцов почв, пропущенных через сито в 0,25 мм, отвешивают на аналитических весах навески с точностью до четвертого знака после запятой. Удобней всего брать навески почв на небольшой квадратный кусочек кальки (8–10 см), с которой почва легко сыпается в аналитическую колбу. Величина навески вычисляется по разности между весом кусочка кальки с почвой и весом ее без почвы.

В.В. Пономарева и Т.А. Плотникова (1975) рекомендуют следующие навески:

Предполагаемое содержание гумуса, %	Навеска почвы, г
<1	1
1–2	1–0,5
2–4	0,5–0,2
4–7	0,2–0,15
7–10	0,15–0,1
10–15	0,1–0,05

Однако часто при выполнении анализа данные навески оказываются слишком большими, что приводит к позеленению окраски растворов на этапе сжигания в сушильном шкафу. В связи с этим рекомендуется уменьшить навески почвы:

Предполагаемое содержание гумуса, %	Навеска почвы, г
<1	Около 0,5
1–2	0,3–0,5
2–4	0,1–0,3
4–7	0,05–0,1
7–10	0,03–0,05
10–15	0,02–0,03

Навески почв высыпаются в сухие чистые конические колбы емкостью 100 мл из термостойкого стекла и приливают к ним из бюретки на 25 мл со стеклянным краном точно по 10 мл 0,4 н рас-

твора хромовой смеси. Поскольку хромовая смесь представляет собой густую вязкую жидкость, то спускать из бюретки быстро, сплошной струёй нельзя, поскольку на стенках бюретки остается очень много реактива, что существенно снижает аналитическую точность результатов анализа. Хромовую смесь нужно сливать в колбу медленно, по каплям, причем носик бюретки должен прикасаться к стенке горлышка колбочки во избежание разбрызгивания реактива при свободном падении капель. Только при соблюдении этого условия аналитик будет получать точные результаты.

После того, как все навески почв будут залиты хромовой смесью, колбочки закрывают специальными шариковыми холодильниками или маленькими воронками, играющими роль холодильников, и ставят поочередно небольшими группами или все сразу, если это возможно, в сушильный шкаф, приспособленный для проведения окисления. Колбочки не должны касаться стенок шкафа. Их выдерживают в шкафу при температуре 150°C 20 минут (строго по секундомеру) с момента достижения данной температуры. Использование сушильного шкафа с регулируемой температурой повышает точность проведения анализа.

В процессе кипячения с почвой раствор хромовой смеси изменяет свою окраску от красновато-оранжевой к буровато-коричневой, а иногда и зеленой. Зеленый цвет хромовой смеси после кипячения с почвой указывает на то, что навеска была завышена, и хромовой смеси не хватило на окисление всего количества органического углерода. В этом случае необходимо повторить анализ с меньшей навеской почвы.

По окончании кипячения колбы оставляют до охлаждения, затем из промывалки с дистиллированной водой обмывают каждый холодильник или воронку с внутренней и внешней стороны. Это делается для того, чтобы в процессе анализа не было ни малейших потерь прилитой к почве хромовой смеси. При обмывании воронки объем жидкости в колбочке увеличивается от приливаемой воды в 1,5–2 раза.

После этого приступают к титрованию в той же колбочке избытка хромовой смеси, который остался неизрасходованным на

окисление гумуса. Для этого в каждую колбочку добавляют по 5–6 капель индикатора – фенилантраниловой кислоты – и титруют раствором 0,2 н соли Мора до перехода буровато-коричневой окраски сначала в фиолетовую, а затем – в зеленую. Окраска хромовой смеси при титровании с фенилантраниловой кислотой изменяется очень резко, поэтому титрование нужно проводить осторожно, по каплям, особенно под конец титрования. Во время титрования нужно все время энергично перемешивать содержимое колбочки круговыми движениями.

В строго аналогичных условиях производится холостой опыт кипячения 10 мл хромовой смеси без почвы для установления соотношения между растворами хромовой смеси и соли Мора. С этой целью в две конические колбы на 100 мл берут точно такими же приемами по 10 мл 0,4 н хромовой смеси, прибавляют для равномерности кипения очень немного прокаленной пемзы или прокаленной лессовой почвы и содержимое колбочек выдерживают в шкафу параллельно с каждой партией колб с почвой. После охлаждения прокипячённая хромовая смесь титруется с тем же индикатором раствором 0,2 н соли Мора.

Раствор соли Мора представляет собой раствор закисного железа, которое неустойчиво к окислению кислородом воздуха. Поэтому необходимо держать его хорошо закрытым пробкой и очень часто, не реже чем через 1–2 дня проверять его нормальность путем титрования 10 мл соли Мора раствором 0,05 н (или 0,1 н) KMnO_4 , приготовленным из фиксанала. Однако рекомендуется использовать раствор 0,05 н KMnO_4 для повышения точности определения.

Определение в почвах гумуса по Тюрину следует проводить в двух повторностях. Лучше всего поступать так: сначала провести определение гумуса в серии навесок почв в одной повторности, затем подсчитать результаты и провести повторное определение в тех же образцах почв, но с уточненными навесками. Уточнение навесок почв делается, исходя из следующего расчета: наиболее точные результаты анализа получаются в тех случаях, когда разница между холостым и испытуемым титрованием составляет не

менее 2–4 мл и не больше 8–10 мл 0,2 н соли Мора. В противном случае навески почв нужно откорректировать: в первом случае их надо увеличить в 2–3 раза, а во втором – уменьшить в 1,5–2 раза.

1.3. Вычисление результатов анализа

Результаты анализа вычисляются в процентах органического углерода на воздушно-сухую почву. Вычисления проводят по следующей формуле:

$$C, \% = \frac{(a - b) * n * 0,003 * 100}{p},$$

где: C – органический углерод; a – количество мл соли Мора, израсходованное на титрование 10 мл хромовой смеси в холостом опыте; b – количество мл соли Мора, израсходованное на титрование избытка хромовой смеси в опыте с почвой; n – нормальность раствора соли Мора, устанавливаемая по ее титрованию 0,05 н раствором $KMnO_4$; 0,003 – граммовое значение 1 мг-экв углерода; p – навеска почвы в граммах; 100 – множитель для пересчета результатов анализа на 100 г почвы.

В случае надобности пересчитывают результаты на абсолютно-сухую почву по формуле:

$$\text{Гумус, \%} = C * 1,724$$

При пересчете органического углерода на гумус часто используется коэффициент 1,724, введенный Шпренгелем (Shprengel, 1837) из расчета, что гуминовая кислота содержит 58% углерода. Однако И.В. Тюрин (1937, см. также 1965) подчеркивал, что вычисление содержания в почвах гумуса по найденному органическому углероду и на основании одного и того же коэффициента 1,724 является условным приемом, дающим приблизительные и, по-видимому, для большинства почв несколько заниженные результаты. Он подчеркивал, что специальные исследования показывают колебания в содержании углерода в гумусе разных почв, которое варьирует в довольно значительных пределах, а в среднем близко к 50–52% и, следовательно, коэффициент перевода углерода на гумус должен быть 1,9–2,0.

Очень близкие с этим опытные и расчетные данные были получены В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой (1967). В результате исследования степени внутримолекулярной окисленности гумуса в профилях разных почв была подтверждена условность общепринятого коэффициента 1,724 для вычисления гумуса по найденному органическому углероду. Он занижен для большинства типов почв. М.И. Дергачевой показано, что разные типы почв имеют отличающиеся коэффициенты и, если пользоваться единым для всех типов почв переводным коэффициентом с углерода на гумус, то его следует принять равным 2,0.

Используемые реактивы:

1. **0,4 н раствор серно-хромовой смеси.** 40 г $K_2Cr_2O_7$ растворяют в 1 л дистиллированной воды, осторожно небольшими порциями приливают к полученному раствору 1 л концентрированной (уд. вес 1,84) H_2SO_4 , осторожно перемешивают. Учитывая, что при добавлении серной кислоты смесь сильно разогревается, приготовление ее необходимо проводить в большом фарфоровом стакане или в колбе из термостойкого стекла.

2. **0,2 н раствор соли Мора** – $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot H_2O$. Раствор готовят путем растворения навески соли Мора в дистиллированной воде из расчета 80 г соли Мора на 1 л воды, содержащей 20 мл концентрированной серной кислоты с уд. весом 1,84. Бутыль с раствором соли Мора должна быть защищена от поступления в нее наружного воздуха склянкой Тищенко со щелочным раствором пирогаллола или трубкой с кристаллами соли Мора.

3. **0,2% раствор фенилантраниловой кислоты ($C_{11}H_{11}O_2N$).** Для приготовления 100 мл раствора берут 0,2 г фенилантраниловой кислоты и растворяют ее в 100 мл 0,2% раствора безводной соды Na_2CO_3 . Для лучшего растворения навеску фенилантраниловой кислоты нужно предварительно увлажнить в фарфоровой чашке 0,2% раствором соды до сметанообразного состояния и в таком виде тщательно перемешать стеклянной палочкой, после чего уже прилить остальной объем раствора соды.

4. **0,05 н раствор $KMnO_4$.** Готовят из фиксанала или растворением в 1 л дистиллированной воды навески 1,58 г $KMnO_4$.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННО-ГРУППОВОГО СОСТАВА ГУМУСА

Гумус почв представляет собой систему высокомолекулярных азотсодержащих органических соединений кислотной природы и включает гуминовые кислоты, фульвокислоты и негидролизуемый остаток (гумин).

Гуминовые кислоты (ГК) хорошо растворяются в щелочных растворах, слабо растворяются в воде и не растворяются в кислотах. Они имеют темно-коричневый, темно-бурый или черный цвет, среднюю плотность $1,6 \text{ г/см}^3$. Элементный состав ГК представлен (в процентах по массе): С – 50–62; Н – 2,8–6,6; О – 31–40; N – 2–6, а также зольными элементами. Наибольшее содержание углерода в составе ГК характерно для черноземов, в почвах более гумидных и более аридных климатических областей оно снижается.

Гуминовая кислота имеет сложное строение, в котором выделяется ядро и периферийная часть. Ядро составляют ароматические компоненты (бензолполикарбонные кислоты, ароматические и гетероциклические кольца типа бензола, фурана, пиридина и др.), соединенные непосредственно через углерод ($-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}=\text{C}-$) или мостиками ($-\text{O}-$, $-\text{N}-$, $-\text{H}-$, $-\text{CH}_2-$) в рыхлую сетку. Степень уплотненности ароматических компонентов увеличивается по мере зрелости ГК, что сопровождается уменьшением их подвижности.

Периферийная часть гуминовой кислоты представлена цепями боковых радикалов неароматического строения, состоящими из углеводных, аминокислотных и углеводородных компонентов. Рыхлое «губчатое» строение гуминовых кислот обуславливает их способность к набуханию и адсорбции. Ядро обладает гидрофобными свойствами, а периферические цепочки – гидрофильными. Важной частью ГК являются функциональные группы (карбоксовые, фенолгидроксильные, метоксильные, карбонильные, амидные), наличие которых обуславливает их кислотные свойства, емкость поглощения, способность образовывать органоминеральные соединения.

Фульвокислоты (ФК) – это высокомолекулярные азотсодержащие органические кислоты, отличающиеся от гуминовых кислот светлой окраской, более низким содержанием углерода, меньшей молекулярной массой, растворимостью в кислотах, большей гидрофильностью и способностью к кислотному гидролизу, комплексообразованию и миграции. Плотность их равна 1,43–1,61 г/см. Элементный состав ФК (в процентах по массе) представлен углеродом (41–46), водородом (4–5), азотом (3–4), кислородом (содержание этого элемента зависит от количества углерода, его больше, чем в ГК). Эта группа гумусовых веществ преобладает в составе гумуса подзолистых, бурых лесных, сероземов, красноземов и некоторых других почв.

Строение ФК характеризуется принципиально однотипной природой с ГК: в их составе также имеются ароматические и гетероциклические кольца, аминокислотные, углеводные и углеводородные компоненты. Однако в отличие от ГК, в ФК лучше выражена периферическая часть – доминируют алифатические структуры, аминокислотные и углеводные компоненты, что обуславливает большую гидрофильность ФК по сравнению с ГК.

Наряду с гуминовыми и фульвокислотами в групповом составе гумуса выделяют негидролизуемый остаток, или *гумин*, который представляет собой совокупность ГК и ФК, прочно, но обратимо связанных между собой и с глинными минералами. Эта группа гумусовых веществ при обычной температуре не экстрагируется из почвы кислотами и щелочами, т.е. является нерастворимым остатком после экстракции фульво- и гуминовых кислот.

Гумусовые кислоты (ГК и ФК) являются гетерогенными и полидисперсными, их можно разделить на ряд фракций, имеющих различную молекулярную массу, элементный и компонентный состав, но сохраняющих принцип строения и функциональные группы гумусовых кислот. Таким образом, наряду с групповым составом гумуса, включающим ГК, ФК и гумин, принято различать фракционный. В составе гуминовых кислот выделяют три фракции:

фракция I – бурые гуминовые кислоты (свободные и непрочно связанные с полуторными оксидами);

фракция 2 – черные гуминовые кислоты, предположительно связанные с кальцием (гуматы кальция);

фракция 3 – ГК, прочно связанные с полуторными оксидами и первичными минералами.

Наибольшую ценность представляет фракция ГК-2 (гуматы кальция), так как играет важнейшую роль в образовании водопропрочной структуры.

В составе ФК выделяют четыре фракции:

фракция 1а – свободные, так называемые «агрессивные», ФК;

фракция 1 – ФК, предположительно связанные с ГК фракции 1;

фракция 2 – ФК, предположительно связанные с ГК фракции 2;

фракция 3 – ФК, предположительно связанные с ГК фракции 3.

Наиболее важную роль в почвообразовании играют извлекаемые из почвы 0,1 н. серной кислотой и непосредственной обработкой 0,1 н. NaOH фракции ФК-1а и ФК-1, поскольку они обладают высокой реакционной способностью.

По отношению углерода гуминовых кислот к углероду фульвокислот, в соответствии с градациями Л.А. Гришиной и Д.С. Орлова (1978), различают следующие *типы гумуса*:

– фульватный ($C_{ГК}:C_{Фк} < 0,5$);

– гуматно-фульватный ($C_{ГК}:C_{Фк} = 0,5-1,0$);

– фульватно-гуматный ($C_{ГК}:C_{Фк} = 1,0-1,5$);

– гуматный ($C_{ГК}:C_{Фк} > 1,5$).

Кроме группового и фракционного состава гумуса органическое вещество почв принято разделять на лабильную (мобильную) и стабильную части, играющие специфические роли в формировании почвенного плодородия.

Лабильную часть составляют подвижные формы гумусовых веществ: водорастворимые и слабо закрепленные минеральными соединениями. Эти вещества являются эффективным источником элементов питания растений, которые относительно быстро переходят в усвояемое состояние при ускоренной минерализации лабильного органического вещества по сравнению со стабильным гумусом. Мобильная группа органического вещества является важнейшим источником энергии и пищи для почвенной биоты.

Стабильная часть органического вещества представлена гумусовыми веществами, прочно связанными с минеральными соединениями (гумин, гуматы кальция, гуминово-глинистые комплексы и др.). Эта часть устойчива, медленно минерализуется, время полного её обновления составляет сотни и тысячи лет. Стабильный гумус является потенциальным резервом элементов питания для растений и микроорганизмов. Агрономическое значение его заключается в формировании благоприятных физических, физико-механических, водно-воздушных свойств, в выполнении санитарно-гигиенических функций почвы, в противозерозионной устойчивости почв.

При недостатке лабильных форм гумусовых веществ происходит разложение стабильной части (**процесс дегумификации**). В связи с этим на пахотных почвах необходимо систематически восполнять содержание свежего органического вещества, повышать объем и скорость его круговорота, способствовать сохранению основной массы гумуса.

2.1. Отбор и подготовка образцов

Для изучения гумусового профиля необходим анализ почвенных образцов, отобранных сплошной колонкой каждые 5–10 см с учетом границ генетических горизонтов (в современных и реликтовых горизонтах А+АВ – каждые 5 см, в остальных – каждые 10 см). Впервые этот метод исследования предложила В.В. Пономарева в 1955 году. Этот подход к изучению гумусообразования позволяет выявить не только современные этапы этого процесса, равно как и почвообразования, но и всю историю развития почв. Изучение содержания и состава гумуса в полном профиле дает возможность получить представление о системе гумусовых веществ отдельных горизонтов и почвенного профиля в целом.

Полнопрофильное исследование органического вещества почв более информативно, отражает генезис почв со сложной историей развития. При полнопрофильной характеристике состава почвенного гумуса типовые различия распределения с глубиной основ-

ных групп гумусовых веществ весьма четки (Дергачева, 1984). Однородные зоны гумусового профиля не всегда совпадают с морфологическими горизонтами почвенного профиля, хотя лежат в пределах последних. Часто в горизонтах почвенных профилей выделяется несколько зон с разным сочетанием характеристик гумуса.

Образцы почв доводят до воздушно-сухого состояния, удаляют неразложившиеся корешки растений, пожнивные и другие органические остатки, растирают и просеивают через сито с отверстиями в 1 мм. Крупные корни и остатки растений собирают вручную, мелкие – пинцетом. Определять растительные остатки наэлектризованной стеклянной или эбонитовой палочкой не рекомендуется, так как при этом из почвы могут удаляться некоторые гумифицированные частицы. Можно при их удалении использовать повторяемое несколько раз осторожное сдувание их с поверхности почвы на сите, как рекомендуют авторы методики.

2.2. Пропись анализа состава гумуса по методике В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой варианта 1968 года

Пропись анализа дается по работе В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой (1975) с незначительными изменениями и дополнениями, не относящимися к существу методики.

А. Непосредственная 0,1 н NaOH – вытяжка № 1

В эту вытяжку переходит фракция бурых гуминовых (по прежней терминологии – ульминовых) кислот – свободных и связанных, как предполагают, с подвижными полуторными оксидами. Из образца почвы, пропущенной через сито в 1 мм, берут в конические колбочки на 250–300 мл навески от 2,5 до 20 г в зависимости от общего содержания в почве гумуса.

Авторы методики рекомендуют придерживаться следующих навесок:

При содержании в почве гумуса более 10%	– 2,5 г
10–3%	– 5–10 г
3–0,5%	– 10–15 г
< 0,5%	– 20 г

В большинстве случаев исследователи используют навеску в 10 г без учета содержания гумуса в почве.

К навескам из мерной колбы приливают по 200 мл 0,1 н NaOH, почву хорошо перемешивают с растворителем и оставляют до следующего дня (на 20–24 часа). В течение рабочего дня содержимое колб время от времени перемешивают. Чтобы изолировать раствор NaOH от CO₂ воздуха (во избежание образования соды и растворения гуматов кальция) необходимо держать колбы **плотно закрытыми пробками**.

На следующий день прибавляют в колбы насыщенный раствор Na₂SO₄ в количестве ¼ от объема жидкости (**точно пипеткой Мора 50 мл** либо мерным цилиндром на 50 мл) для коагуляции илестых частиц и ускорения фильтрации, оставляют на 15 минут, хорошо перемешивают **непосредственно** перед фильтрацией и фильтруют через бумажный, простой нескладчатый фильтр диаметром 15–17 см. При фильтрации, особенно в самом начале, необходимо перенести на фильтр **раствор вместе с почвой**, чтобы заполнить поры фильтра почвенными частицами. Если **первые** порции фильтрата получаются **мутными**, их снова выливают на фильтр, добиваясь абсолютной прозрачности фильтрата. Остаток почвы на фильтре и в колбах не промывают, а выбрасывают, так как в дальнейшем в анализ он не идет. В отдельных порциях полученной щелочной вытяжки № 1 делают следующие определения:

а) Содержание органического углерода по Тюрину. Для этого берут в конические колбочки с диаметром горлышка 29–32 мм на 100 мл от 10 до 50 мл вытяжки в зависимости от густоты их окраски, прибавляют очень немного, на кончике тонкого шпателя, прокаленной пемзы или прокаленной лессовой почвы и выпаривают содержимое колбочек на кипящей водяной бане (или на песчаной). Определение органического углерода в сухих остатках производится по методу И.В. Тюрина. Для получения точных результатов

нужно проводить это определение в двух повторностях. В случае расхождения повторностей следует повторить определение.

б) Содержание углерода бурых гуминовых кислот. Для этого определения в коническую колбочку на 100–200 мл берут пипеткой Мора 50 или 100 мл щелочной вытяжки и прибавляют к ней двойное эквивалентное количество 1,0 н раствора H_2SO_4 , то есть соответственно 10 или 20 мл, с таким расчетом, чтобы концентрация свободной серной кислоты в подкисленной вытяжке была приблизительно 0,05 н и рН раствора приблизительно 1,3–1,5 (**осаждение гуминовых кислот концентрированной серной кислотой недопустимо!**). Содержание колбочек нагревают не выше 70–80°C и фильтруют в подогретом или охлажденном состоянии через небольшой беззольный фильтр – белая лента. Осадок гуминовых кислот в колбочке и на фильтре промывают 2–3 раза слабым раствором серной кислоты (0,5–1,0 н), после чего промывать осадок водой не нужно во избежание частичного растворения гуминовых кислот. Воронки с осадками гуминовых кислот после того, как они отмыты слабым раствором серной кислоты, вставляют в те же колбочки, в которых производилось осаждение (на стенках их всегда остаются частицы гуминовых кислот), и растворяют гуминовые кислоты из промывалки небольшими порциями подогретого раствора 0,1 н NaOH . Щелочной раствор доводят до объема 50–100 мл в мерной колбочке и отсюда берут пробы на определение углерода щелочной вытяжки.

в) Углерод фульвокислот вычисляют по разности между общим углеродом и углеродом гуминовых кислот.

Б. Последовательное выделение различных фракций гумуса из другой навески почвы

Декальцирование почвы. Для этого берут точно такие же навески почв, какие были взяты для непосредственно щелочной вытяжки, и помещают их в конические колбы на 250–300 мл. Приливают к навескам *из мерной колбы* по 200 мл 0,1 н раствора H_2SO_4 , хорошо перемешивают и оставляют до следующего дня

(20–24 часа). Колбы надо держать с закрытыми пробками или часовым стеклами, во избежание попадания пыли, и в течение рабочего времени несколько раз перемешать их содержимое. На другой день сернокислую вытяжку фильтруют в колбу на 500–1000 мл (в зависимости от содержания в почве обменного кальция и длительности его отмывания) через *гладкий* бумажный фильтр средней плотности, переносят на него вместе с раствором и почву. Кальций вытесняют из почвы сначала декантацией, а затем переносят всю почву на фильтр и продолжают промывать на фильтре. Промывание ведется раствором 0,1 н H_2SO_4 до полного вытеснения Ca^{2+} . После этого промывают 2–3 раза дистиллированной водой для удаления из почвы лишней серной кислоты.

Пробу на кальций в промывных водах можно сделать разными методами: оксалатным или комплексонометрическим (трилонометрическим) методом (Аринушкина, 1970):

а) в стаканчик на 20–25 мл набирают свежую порцию промывных вод, нейтрализуют кислый раствор аммиаком 10% (если выпадает осадок полуторных окислов, его фильтруют), прибавляют 1–2 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония, затем оставляют стаканчик в теплом месте на 10–15 минут. Полное отсутствие белого осадка щавелевокислого кальция указывает на полноту отмывания Ca^{2+} .

б) пробу на Ca^{2+} лучше делать трилонометрическим методом: в пробирку с фильтратом прибавляют 1–2 капли 1% раствора Na_2S и 1–2 мл 5% раствора солянокислого гидроксилamina с рН 10 (аммиачный буфер), перемешивают и вносят хромоген черный. Отмывку от кальция ведут до полного посинения окраски, совпадающего с цветом раствора контрольной (без фильтрата) пробирки.

После полного отмывания Ca^{2+} сернокислую вытяжку вместе с промывными водами переносят в мерную колбу, доводят до определенного объема (500–1000 мл) и хорошо перемешивают. Органические вещества кислых вытяжек из почв неустойчивы к микробиологическому разложению, поэтому анализ их нельзя откладывать. В вытяжке определяют: содержание органического углерода по Тюрину в сухом остатке после выпаривания 25–100 мл вытяжки в зависи-

мости от ее окраски. Так как при выпаривании кислых растворов некоторые органические вещества могут разлагаться с выделением CO_2 , необходимо взятую порцию вытяжки нейтрализовать сухой содой до начала выпадения полуторных оксидов, а затем уже выпаривать.

При содержании в почве карбонатов для декальцирования навесок почв приходится брать не серную, а соляную кислоту. В этом случае стоит поступить так. Сначала нужно прилить к навеске почвы приблизительно эквивалентное содержанию карбонатов количество 1,0 н раствора HCl или, если содержание карбонатов неизвестно, приливать раствор соляной кислоты небольшими порциями при постоянном помешивании до прекращения вскипания. По окончании реакции разложения карбонатов (при помешивании при комнатной температуре) прибавить 200–250 мл 0,1 н HCl и проверить, действительно ли все карбонаты разложились и концентрация свободной HCl в растворе близка к 0,1 н. В противном случае надо откорректировать концентрацию свободной HCl в растворе. На следующий день отфильтровать раствор от почвы через гладкий (не складчатый) фильтр и промывать почву в колбе и на воронке сначала раствором 0,1 н HCl до удаления Ca , после этого – раствором 0,1 н H_2SO_4 до удаления Cl .

Наличие в солянокислой вытяжке огромного количества хлора, который окисляется хромовой смесью, препятствует определению в ней углерода. Поэтому для приблизительного учета кислоторастворимой фракции органического вещества в образцах почв, содержащих карбонаты, отдельная навеска почвы заливается 200 мл 0,1 н раствором H_2SO_4 , как это описано выше для некарбонатных почв, и в фильтрате определяется органический углерод. В этом случае навеска почвы на воронке не промывается, и доводить фильтрат до определенного объема не требуется. Расчет содержания вытяжки органического углерода ведется на объем серной кислоты, прилитый к почве (на 200 мл).

0,1 н NaOH – вытяжка № 2 после декальцирования почвы

В эту вытяжку переходят бурые гуминовые кислоты и фульвокислоты, извлекаемые непосредственной щелочной вытяжкой,

описанной выше, плюс гуминовые кислоты (черные) и фульвокислоты, связанные с кальцием и растворимые в щелочи только после декальцирования почв.

Сразу же после операции декальцирования влажные навески почв смывают с бумажного фильтра в те же колбы, где производилось декальцирование. Замедление с этой операцией приведет к подсыханию почв на фильтрах, после чего его трудно будет количественно смыть с фильтров. **Эта операция требует большой тщательности и осторожности.** Лучше всего её проводить так. В колбу, куда должна быть смыта навеска почвы, вставляют воронку диаметром 10–15 см с коротким и широким горлом. В небольшую чистую промывалку наливают точно мерной колбой 200 мл 0,1 н раствора NaOH, и этим количеством щелочи стараются смыть с фильтра, не вынимая его из воронки, всю почву обратно в колбу. Следует тщательно избегать разбрызгивания раствора щелочи и частиц почвы по сторонам. Иногда после данной операции на фильтре остается незначительный налет мелких частиц почвы. Однако остатки щелочи в промывалке выливают на фильтр, и щелочь растворяет то незначительное количество гумусовых веществ, которое могло задержаться с частицами почвы на фильтре. Остатком отмеренного количества щелочи обмывают и широкогорловую воронку, вставленную в колбу. Если взятого количества щелочи не хватило на смывание почвы с фильтра, следует добавить в промывалку еще 50 или 100 мл раствора 0,1 н NaOH и продолжать смывание. Но в принципе это не желательно, так как нарушает принятое соотношение почвы с растворителем.

После того как навески почв полностью смыты с фильтра в колбу и остатки раствора щелочи в промывалке вылиты соответственно в те же колбы, их **закрывают пробками** и оставляют до следующего дня (на 20–24 часа). В течение рабочего дня содержимое колб **несколько раз перемешивают**. На следующий день в колбу прибавляют по 50 мл насыщенного раствора Na_2SO_4 для коагуляции тонких илистых суспензий и ускорении фильтрации. Содержимое колб хорошо перемешивают, оставляют в покое на 10–15 мин., выжидая свертывания илистых частиц, после чего снова

перемешивают *непосредственно* перед фильтрованием и тотчас же фильтруют через *плотно пригнанные к воронкам* бумажные фильтры, перенося на них раствор вместе с почвой. Остатки почвы в колбах и на воронках промывают слабым (около 1–2%) раствором Na_2SO_4 до полного просветления (обесцвечивания) промывных вод. Щелочную вытяжку вместе с промывными водами доводят в мерной колбе до определенного объема (500 мл) и хорошо перемешивают. В отдельных порциях ее определяют:

а) содержание органического углерода по Тюрину, точно так же как, описано выше для щелочной вытяжки № 1;

б) содержание углерода гуминовых кислот по Тюрину, точно так же как, описано выше для щелочной вытяжки № 1;

в) содержание углерода фульвокислот – по разности между содержанием общего углерода в вытяжке и углерода гуминовых кислот.

0,02 н NaOH – вытяжка № 3 при нагревании на водяной бане

В эту вытяжку переходят гуминовые кислоты и фульвокислоты, прочно связанные с глинистой фракцией и устойчивыми формами полуторных оксидов. Остаток почвы после предыдущей щелочной вытяжки № 2 в сыром состоянии смывают в ту же колбу отмеренным в чистую промывалку 200 мл подогретого до 70–80°C раствора 0,02 н NaOH. Затем колбы накрывают *часовыми стеклами* во избежание испарения жидкости и ставят на кипящую водяную баню на 6 часов (время засекают от момента закипания водяной бани). Фильтрацию вытяжек и промывание остатков почвы на фильтре производят на следующий день *после прибавления 50 мл* насыщенного раствора Na_2SO_4 и при комнатной температуре – совершенно так же как описано выше для предыдущих щелочных вытяжек. Вытяжку вместе с промывными водами доводят до определенного объема в *мерной колбе* и в ней производят те же определения что и в предыдущих щелочных вытяжках.

Определение остатка гумуса нерастворимого при данной схеме анализа

Прямое определение органического углерода в остатке почвы после всех предыдущих операций (для чего требуется количественно собрать его с фильтра, довести до воздушно-сухого состояния, взвесить, растереть и просеять через сито, определить в нем углерод и ввести поправку на убыль в весе по сравнению с исходной навеской почвы), как правило, не дает надежных результатов, но требует затраты большого труда и времени. Поэтому в практике обычных аналитических работ рекомендуется определять углерод остатка по разности между общим содержанием органического углерода в почве и суммой всех выделенных фракций гумусовых веществ, исключая, понятно, углерод непосредственной вытяжки № 1.

По описанной схеме и методике можно анализировать одновременно 16–20 образцов почв, на что затрачивается в зависимости от опытности аналитика 3–4 недели. При фракционировании гумуса можно определять в получаемых вытяжках не только углерод, но, если есть необходимость, азот. Однако в этом случае необходимо в 2 раза увеличить навески почв и объемы растворителей против тех, которые рекомендованы в начале описания метода.

Очень **важно соблюдение** по возможности **строго одинаково** условий фракционирования гумуса в разных почвах и разными аналитиками. Главными условиями являются: **соотношение** навесок почв с растворителями, **время** воздействия растворителей, **концентрация** растворителей, **температурные** условия растворения и другие методические детали, о которых говорилось выше.

Кроме того, следует учесть, что точность определения органического углерода в вытяжках так же, как в почвах, зависит от содержания углерода во взятой пробе. Нужно стремиться к тому, чтобы на окисление испытуемой пробы расходовалось **около половины**, но не больше, взятого количества хромовой смеси, то есть, чтобы **на титрование** испытуемой пробы расходовалось не менее половины того количества соли Мора, которое идет на **холодное** титрование. Если на окисление затрачивается больше по-

ловины взятого количества окислителя, что сопровождается позеленением раствора, результаты определения углерода будут заниженными, так как при концентрации CrO_3^- ниже 0,2 н уменьшается полнота окисления гумуса. Определение углерода по Тюрину можно считать надежным, если *разница* между *холостым и испытуемым* титрованием составляет *не менее 2 мл и не более 10–12 мл* соли Мора, при величине холостого титрования 20–22 мл. В противном случае нужно повторить определение углерода, взяв для этого соответственно большую или меньшую пробу раствора.

2.3. Пошаговая инструкция хода выполнения анализа качественного состава гумуса

Вытяжка № 1 – Непосредственная щелочная 0,1 н NaOH

Получение вытяжки:

1. Навеску 10 г почвы, отобранной от видимых невооруженным глазом корешков и пропущенной через сито диаметром 1 мм, помещают в коническую колбу объемом 250 мл.

2. К навескам из *мерной колбы* приливают по 200 мл 0,1 н NaOH, взбалтывают и оставляют на сутки (20–24 ч).

3. Прибавляют 50 мл (строго отмеренный пипеткой или мерной колбой) насыщенный раствор Na_2SO_4 . Взбалтывают и оставляют на 15 минут для коагуляции коллоидов.

4. Фильтруют через бумажный (не складчатый) фильтр.

5. Остаток почвы на фильтре и в колбах не промывают, а выбрасывают.

6. В отдельных порциях определяют общий углерод и углерод гуминовых кислот ($\text{C}_{\text{гк}}$).

Определение общего углерода в щелочной вытяжке.

1. В конические колбы объемом 100 мл берут 5–50 мл вытяжки в зависимости от густоты их окраски (5 мл – из темных, 15–20 мл – из светлокрашенных, 50 мл – из обесцвеченных) в 2 повторностях.

2. Выпаривают содержимое колбочек досуха на песчаной бане.

3. Определение углерода проводится по методу И.В. Тюрина.

4. Одновременно для установления соотношения между растворами хромовой смеси и соли Мора выполняется два холостых опыта с 0,4 н $K_2Cr_2O_7$.

5. В этот же день необходимо определить нормальность соли Мора, т.к. она не постоянна и со временем снижается. Для этого в коническую колбу на 250 мл отмеряем с помощью бюретки 10 мл соли Мора, добавляем 50 мл дистиллированной воды и 1 мл H_2SO_4 (концентрированной). Титруем 0,05 н $KMnO_4$ до слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Расчет нормальности соли Мора ведем по формуле: $N_{Соли\ Мора} = (V_{KMnO_4} \cdot N_{KMnO_4}) : V_{Соли\ Мора}$. Результат фиксируют в аналитическом журнале, т.к. он необходим для дальнейших расчетов.

Определение Сгк в щелочной вытяжке (в соломенно-желтых и обесцвеченных вытяжках определение не проводят в связи с отсутствием в них ГК).

1. В коническую колбу объемом 250 мл точно пипеткой берут 50 или 100 мл щелочной вытяжки в зависимости от густоты окраски (50 мл – из темных, 100 мл – из светлоокрашенных).

2. К 50 мл вытяжки прибавляют 10 мл 2 н H_2SO_4 , к 100 мл вытяжки – 20 мл 2 н H_2SO_4 .

3. Нагревают (не выше 70–80°C) или оставляют на ночь в теплом месте для полного осаждения гуминовых кислот.

4. Фильтруют через фильтр *белая лента*.

5. Воронки с фильтрами, на которых находятся осадки гуминовых кислот, после 2-кратной обработки небольшим количеством дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой, возвращают в колбы, где проводилось осаждение, поскольку на стенках последних могли остаться гуминовые кислоты.

6. Осадок на фильтре растворяют горячим 0,1 н раствором $NaOH$ (как можно меньшим количеством).

7. Полученный раствор доводят до минимального (25, 50 или 100 мл) фиксированного объема в мерных колбах.

8. Для выпаривания берут 5–20 мл (в зависимости от интенсивности окраски) полученной вытяжки в 2 повторностях.

9. Выпаривают содержимое колбочек досуха.

10. Определение $C_{\text{ГК}}$ проводят аналогично определению $C_{\text{общ}}$ по методу Тюрина.

11. В этот же день необходимо определить нормальность соли Мора, так как она не постоянна и со временем снижается. Для этого в коническую колбу на 250 мл отмеряем с помощью бюретки 10 мл соли Мора, добавляем 50 мл дистиллированной воды и 1 мл H_2SO_4 (концентрированной). Титруем 0,05 н KMnO_4 до слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Расчет нормальности соли Мора ведем по формуле: $N_{\text{Соли Мора}} = (V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4}) : V_{\text{Соли Мора}}$. Результат фиксируют в аналитическом журнале, т.к. он необходим для дальнейших расчетов.

12. *Все выбранные объемы вытяжек (для осаждения ГК, доведения до фиксированного объема, выпаривания) необходимо фиксировать в аналитическом журнале, т.к. эти величины используются для определения аликвоты при расчетах.*

Кислотная вытяжка (для определения ФК фракции 1а)

1. Навеску 10 г почвы, пропущенной через сито диаметром 1 мм, помещают в коническую колбу объемом 250 мл.

2. К навескам из *мерной колбы* приливают по 200 мл 0,1 н H_2SO_4 и оставляют на сутки (20–24 ч).

3. Фильтруют в плоскодонные колбы объемом 250 мл. В некарбонатных почвах сохраняют колбы с остатками почвы и воронки с фильтрами для последующего декальцирования.

Определение углерода ФК-1а в кислотной вытяжке:

1. Из полученной вытяжки берут аликвоту 25–100 мл в 2 повторностях.

2. К нагретым до 30–40°C вытяжкам для осаждения полуторных оксидов добавляют на кончике шпателя сухую соду, перемешивают. В случае отсутствия хлопьев R_2O_3 процедуру повторяют (температуру не повышать!).

3. После осаждения полуторных оксидов вытяжки выпаривают досуха на песчаной бане.

4. Определяют содержание углерода по методу Тюрина.

5. В этот же день необходимо определить нормальность соли Мора, так как она не постоянна и со временем снижается. Для этого в коническую колбу на 250 мл отмеряем с помощью бюретки 10 мл соли Мора, добавляем 50 мл дистиллированной воды и 1 мл H_2SO_4 (концентрированной). Титруем 0,05 н $KMnO_4$ до слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Расчет нормальности соли Мора ведем по формуле: $N_{\text{Соли Мора}} = (V_{KMnO_4} \cdot N_{KMnO_4}) : V_{\text{Соли Мора}}$. Результат фиксируют в аналитическом журнале, т.к. он необходим для дальнейших расчетов.

Поскольку органические вещества кислых вытяжек из почв неустойчивы к микробиологическому разложению, необходимо анализ их провести в течение 3 дней.

Последовательное выделение различных фракций гумуса из другой навески почвы

Декальцирование почвы.

<u>Карбонатные почвы</u>	<u>Некарбонатные почвы</u>
1. Навеску 10 г почвы, пропущенной через сито диаметром 1 мм, помещают в коническую колбу объемом 250 мл.	1. Воронку с почвой после получения кислотной вытяжки переставляют в бутылки для слива и продолжают переносить раствором 0,1 н H_2SO_4 оставшуюся почву из колб, в которых готовилась кислотная вытяжка.
2. К навескам прибавляют порционно к почве 1,0 н HCl , постоянно помешивая до прекращения вскипания.	2. Продолжают промывать почву 0,1 н H_2SO_4 до отсутствия реакции на Ca^{2+} .
3. По окончании реакции разложения карбонатов прибавляют 200–250 мл 0,1 н HCl и оставляют на сутки.	3. При отсутствии реакции на кальций, почву промывают 2–3 раза дистиллированной водой для удаления избытка серной кислоты в почве.
4. Фильтруют через гладкий (не складчатый) фильтр, полностью перенося на него почву, которую продолжают отмывать сначала раствором 0,1 н HCl до удаления Ca^{2+} , после – раствором 0,1 н H_2SO_4 – до удаления Cl^- .	4. Все промывные воды отбрасываются. Отмытая от Ca^{2+} почва используется для получения вытяжки 2.
5. Все промывные воды отбрасываются. Отмытая от Ca^{2+} и Cl^- почва используется для получения вытяжки 2.	

Качественная реакция на кальций. Пробу на Ca^{2+} рекомендуется делать трилонометрическим методом: в пробирку с фильтратом прибавляют несколько капель хлоридно-аммиачного буфера, перемешивают и на кончике шпателя вносят хромоген черный. Отмывку от кальция ведут до полного посинения окраски, совпадающего с цветом раствора контрольной (без фильтрата) пробирки.

После полного отмывания почвы от кальция необходимо сразу же приступить к приготовлению вытяжки № 2, перерыв не желателен, поскольку почвенная система придет в равновесие и декальцирование придется продолжать дальше.

Вытяжка № 2 – после декальцирования (0,1 н NaOH)

Получение вытяжки:

1. После декальцирования воронку с почвой переставляют в чистую колбу объемом 250 мл.

2. Прокалывают стеклянной палочкой фильтр и смывают почву в колбу 200 мл 0,1 н NaOH (точно отмерить мерной колбой!) из промывалки.

3. Оставляют на сутки.

4. Прибавляют 50 мл (отмеренного мерной колбой) насыщенного раствора Na_2SO_4 , перемешивают и оставляют на 10–15 минут (для коагуляции коллоидов и ускорения последующего процесса фильтрации).

5. Фильтруют через бумажный фильтр в колбу на 500 мл.

6. Остатки почвы из колбы переносят 1–2% Na_2SO_4 и им же промывают почву на фильтре до обесцвечивания промывных вод. Воронку с почвой на фильтре переставляют в чистую колбу и используют для получения вытяжки № 3.

7. Доводят объем вытяжки до 500 мл раствором щелочи (0,1 н NaOH) в мерной колбе.

8. В отдельных порциях определяют общий углерод и углерод гуминовых кислот ($\text{C}_{\text{ГК}}$).

Определение общего углерода в щелочной вытяжке № 2:

1. В конические колбы объемом 100 мл берут 5–50 мл вытяжки в зависимости от густоты их окраски (5 мл – из темных, 15–

20 мл – из светлоокрашенных, 50 мл – из обесцвеченных). Две повторности.

2. Выпаривают содержимое колбочек досуха на песчаной бане.

3. Определяют углерод по методу И.В. Тюрина.

4. Одновременно для установления соотношения между растворами хромовой смеси и соли Мора выполняется два холостых опыта с 10 мл 0,4 н $K_2Cr_2O_7$.

5. В этот же день необходимо определить нормальность соли Мора, т.к. она не постоянна и со временем снижается. Для этого в коническую колбу на 250 мл отмеряем с помощью бюретки 10 мл соли Мора, добавляем 50 мл дистиллированной воды и 1 мл H_2SO_4 (концентрированной). Титруем 0,05 н $KMnO_4$ до слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Расчет нормальности соли Мора ведем по формуле: $N_{Соли\ Мора} = (V_{KMnO_4} \cdot N_{KMnO_4}) : V_{Соли\ Мора}$. Результат фиксируют в аналитическом журнале, т.к. он необходим для дальнейших расчетов.

Определение Сгк в щелочной вытяжке № 2 (в соломенно-желтых и обесцвеченных вытяжках определение не проводят в связи с отсутствием в них ГК):

1. В коническую колбу объемом 250 мл точно пипеткой берут 50 или 100 мл щелочной вытяжки в зависимости от густоты окраски (50 мл – из темных, 100 мл – из светлоокрашенных).

2. К 50 мл вытяжки прибавляют 10 мл 2 н H_2SO_4 , к 100 мл вытяжки – 20 мл 2 н H_2SO_4 .

3. Нагревают (не выше 70–80°C) или оставляют на ночь в теплом месте для полного осаждения гуминовых кислот.

4. Фильтруют через фильтр белая лента.

5. Воронки с фильтрами, на которых находятся осадки гуминовых кислот, после 2-кратной обработки небольшим количеством дистиллированной воды возвращают в колбы, где проводилось осаждение, поскольку на стенках последних могли остаться гуминовые кислоты.

6. Осадок на фильтре растворяют горячим раствором $NaOH$ 0,1 н (как можно меньшим количеством).

7. Полученный раствор доводят до минимального (25, 50 или 100 мл) фиксированного объема в мерных колбах.

8. Для выпаривания берут 5–20 мл (в зависимости от интенсивности окраски) полученной вытяжки в 2 повторностях.

9. Выпаривают содержимое колбочек досуха.

10. Определение $C_{ГК}$ проводят аналогично определению $C_{общ}$ по методу Тюрина.

11. В этот же день необходимо определить нормальность соли Мора, т.к. она не постоянна и со временем снижается. Для этого в коническую колбу на 250 мл отмеряем с помощью бюретки 10 мл соли Мора, добавляем 50 мл дистиллированной воды и 1 мл H_2SO_4 (концентрированной). Титруем 0,05 н $KMnO_4$ до слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Расчет нормальности соли Мора ведем по формуле: $N_{Соли\ Мора} = (V_{KMnO_4} \cdot N_{KMnO_4}) : V_{Соли\ Мора}$. Результат фиксируют в аналитическом журнале, т.к. он необходим для дальнейших расчетов.

Все выбранные объемы вытяжек (для осаждения ГК, доведения до фиксированного объема, выпаривания) необходимо фиксировать в аналитическом журнале, т.к. эти величины используются для определения аликвоты при расчетах.

Вытяжка № 3 – 0,02 н NaOH

Получение вытяжки:

1. Фильтр с остатками почвы после вытяжки № 2 вместе с воронкой переставляют в чистую коническую колбу на 250 мл и прокалывают фильтр стеклянной палочкой.

2. Почву смывают с фильтра подогретым до 70–80°C 200 мл (точно отмеренной мерной колбой) 0,02 н NaOH из промывалки.

3. Накрывают колбы часовым стеклом и ставят на водяную баню на 6 часов (время засекается с момента закипания воды в бане).

4. Оставляют на сутки.

5. Прибавляют 50 мл (отмеренного мерной колбой) насыщенного раствора Na_2SO_4 , перемешивают и оставляют на 10–15 минут.

6. Фильтруют через бумажный фильтр в колбу на 500 мл.

7. Остатки почвы из колбы переносят 1–2% Na_2SO_4 и им же промывают почву на фильтре до обесцвечивания промывных вод.

8. Доводят мерной колбой до фиксированного объема (500 мл) раствором 0,02 н NaOH.

9. В отдельных порциях определяют общий углерод и углерод гуминовых кислот ($C_{гр}$):

Определение общего углерода в щелочной вытяжке № 3:

1. В конические колбы объемом 100 мл берут 5–50 мл вытяжки в зависимости от густоты их окраски (5 мл – из темных, 15–20 мл – из светлокрасных, 50 мл – из обесцвеченных). Две повторности.

2. Выпаривают содержимое колбочек досуха на песчаной бане.

3. Определение углерода проводят по методу Тюрина.

4. В этот же день необходимо определить нормальность соли Мора, так как она не постоянна и со временем снижается. Для этого в коническую колбу на 250 мл отмеряем с помощью бюретки 10 мл соли Мора, добавляем 50 мл дистиллированной воды и 1 мл H_2SO_4 (концентрированной). Титруем 0,05 н $KMnO_4$ до слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Расчет нормальности соли Мора ведем по формуле: $N_{Соли\ Мора} = (V_{KMnO_4} \cdot N_{KMnO_4}) : V_{Соли\ Мора}$. Результат фиксируют в аналитическом журнале, т.к. он необходим для дальнейших расчетов.

Определение $C_{гк}$ в щелочной вытяжке № 3 (в соломенно-желтых и обесцвеченных вытяжках определение не проводят в связи с отсутствием в них ГК):

1. В коническую колбу объемом 250 мл точно пипеткой берут 50 или 100 мл щелочной вытяжки в зависимости от густоты окраски (50 мл – из темных, 100 мл – из светлоокрасных).

2. К 50 мл вытяжки прибавляют 10 мл 2 н H_2SO_4 , к 100 мл вытяжки – 20 мл 2 н H_2SO_4 .

3. Нагревают (не выше 70–80°C) или оставляют на ночь в теплом месте для полного осаждения гуминовых кислот.

4. Фильтруют через фильтр белая лента.

5. Воронки с фильтрами, на которых находятся осадки гуминовых кислот, после 2-х-кратной обработки небольшим количеством подкисленной серной кислотой дистиллированной воды возвращают в колбы, где проводилось осаждение, поскольку на стенках последних могли остаться гуминовые кислоты.

6. Осадок на фильтре растворяют горячим раствором NaOH 0,1 н (как можно меньшим количеством).

7. Полученный раствор доводят до минимального (25, 50 или 100 мл) фиксированного объема в мерных колбах.

8. Для выпаривания берут 5–20 мл (в зависимости от интенсивности окраски) полученной вытяжки в 2 повторностях.

9. Выпаривают содержимое колбочек досуха.

10. Определение $C_{ГК}$ проводят аналогично определению $C_{общ}$ по методу Тюрина.

11. В этот же день необходимо определить нормальность соли Мора, так как она не постоянна и со временем снижается. Для этого в коническую колбу на 250 мл отмеряем с помощью бюретки 10 мл соли Мора, добавляем 50 мл дистиллированной воды и 1 мл H_2SO_4 (концентрированной). Титруем 0,05 н $KMnO_4$ до слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Расчет нормальности соли Мора ведем по формуле: $N_{Соли\ Мора} = (V_{KMnO_4} \cdot N_{KMnO_4}) : V_{Соли\ Мора}$. Результат фиксируют в аналитическом журнале, так как он необходим для дальнейших расчетов.

Все выбранные объемы вытяжек (для осаждения ГК, доведения до фиксированного объема, выпаривания) необходимо фиксировать в аналитическом журнале, т.к. эти величины используют для определения аликвоты при расчетах.

Схема определения фракционно-группового состава гумуса по методу И.В. Тюрина в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой представлена на рис. 1.

Используемые реактивы:

1. **0,4 н раствор серно-хромовой смеси.** 40 г $K_2Cr_2O_7$ растворяют в 1 л дистиллированной воды, осторожно небольшими порциями приливают к полученному раствору 1 л концентрированной (уд. вес 1,84) H_2SO_4 , осторожно перемешивают. Учитывая, что при добавлении серной кислоты смесь сильно разогревается, приготовление ее необходимо проводить в большом фарфоровом стакане или в колбе из термостойкого стекла. **Реактив готов к применению только на следующий день!**

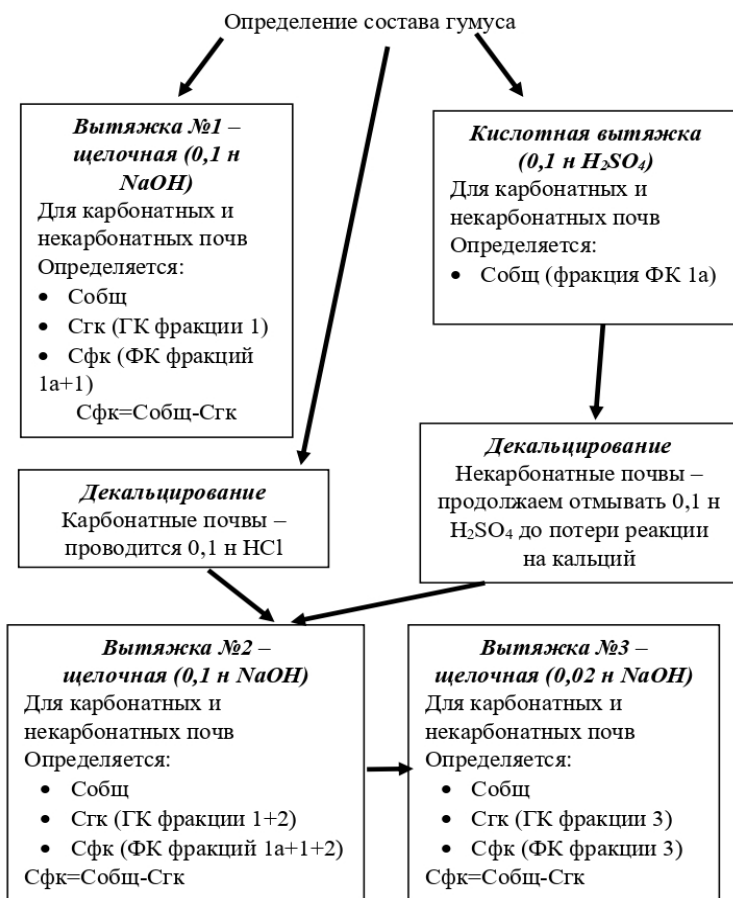


Рис. 1. Схема определения фракционно-группового состава гумуса по методу И.В. Тюрина в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой

2. **0,2 н раствор соли Мора – (NH₄)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O.** Раствор готовят путем растворения навески соли Мора в дистиллированной воде из расчета 80 г соли Мора на 1 л воды, содержащей 20 мл концентрированной серной кислоты уд. веса 1,84. Бутыль с раствором соли Мора должна быть защищена от поступления в нее

наружного воздуха склянкой Тищенко со щелочным раствором пирогаллола или трубкой с кристаллами соли Мора. **Реактив готов к применению только на следующий день!**

3. **0,2% раствор фенилантраниловой кислоты ($C_{11}H_{11}O_2N$).** Для приготовления 100 мл раствора берут 0,2 г фенилантраниловой кислоты и растворяют ее в 100 мл 0,2% раствора безводной соды Na_2CO_3 . Для лучшего растворения навеску фенилантраниловой кислоты нужно предварительно увлажнить в фарфоровой чашке 0,2% раствором соды до сметанообразного состояния и в таком виде тщательно перемешать стеклянной палочкой, после чего уже прилить остальной объем раствора соды.

4. **0,05 н раствор $KMnO_4$.** Готовят из фиксанала или растворением в 1 л дистиллированной воды навески 1,58 г $KMnO_4$.

5. **0,02 н $NaOH$.** Раствор готовят путем растворения 0,8 г сухой щелочи в термостойком стакане с дистиллированной водой, после полного растворения реактива содержимое стакана переносят в мерную колбу на 1 л, и доводят до метки дистиллированной водой. Закрывают пробкой и несколько раз перемешивают.

6. **0,1 н $NaOH$.** Раствор готовят путем растворения 4 г сухой щелочи в термостойком стакане с дистиллированной водой, после полного растворения реактива содержимое стакана переносят в мерную колбу на 1 л, и доводят до метки дистиллированной водой. Закрывают пробкой и несколько раз перемешивают.

7. **2 н H_2SO_4 .** Для приготовления раствора в термостойкий стакан с дистиллированной водой, под тягой, добавляют 56 мл концентрированной серной кислоты уд. веса 1,84. После остывания, переливают в мерную колбу на 1 л и доводят до метки дистиллированной водой. Закрывают пробкой и несколько раз перемешивают.

8. **0,1 н H_2SO_4 .** Для приготовления раствора в термостойкий стакан с дистиллированной водой, под тягой, добавляют 2,8 мл концентрированной серной кислоты уд. веса 1,84. Переливают в мерную колбу на 1 л и доводят до метки дистиллированной водой. Закрывают пробкой и несколько раз перемешивают.

9. **1–2% Na_2SO_4 .** Раствор разводится из расчёта 1–2 г сухой соли на 100 мл дистиллированной воды. Нужная навеска берется в

сухой химический стакан, добавляется нужное количество дистиллированной воды, после полного растворения соли раствор переносится в мерную колбу и доводится до метки дистиллированной водой.

10. $\text{Na}_2\text{SO}_{4\text{насыщ}}$. 400 г безводной соли растворяют в 1 л дистиллированной воды при нагревании до 30–32°C. После *полного* растворения закрывают покровным стеклом и оставляют на ночь в прохладном месте. Появление на следующий день кристаллов в растворе свидетельствует о его готовности к применению в анализе.

11. Na_2CO_3 – в сухом состоянии.

2.4. Определение группового состава гумуса пирофосфатным экспресс-методом М.М. Кононовой и Н.Б. Бельчиковой

Получение вытяжки:

1. В конические колбы на 250 мл берут 10 г почвы, пропущенной через сито диаметром 1 мм, отобранной от видимых корней.

2. Заливают 200 мл свежеприготовленного раствора пирофосфата натрия и едкого натрия.

3. Колбы закрывают пробками и оставляют на сутки, периодически помешивая содержимое колб.

4. После отстаивания приливают точно мерной колбой 50 мл насыщенного раствора Na_2SO_4 , перемешивают и оставляют на 15–20 минут.

5. Фильтруют через простой гладкий фильтр.

Определение общего углерода в щелочной вытяжке:

1. В конические колбы объемом 100 мл берут 2–50 мл вытяжки в зависимости от густоты их окраски (5 мл – из темных, 15–20 мл – из светлоокрашенных, 50 мл – из обесцвеченных). Две повторности.

2. Выпаривают содержимое колбочек досуха на песчаной бане.

3. Определяют углерод по методу И.В. Тюрина.

4. Одновременно для установления соотношения между растворами хромовой смеси и соли Мора выполняют холостой опыт с 0,4 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 2 повторностях.

5. В этот же день необходимо определить нормальность соли Мора, т.к. она не постоянна и со временем снижается. Для этого в коническую колбу на 250 мл отмеряем с помощью бюретки 10 мл соли Мора, добавляем 50 мл дистиллированной воды и 1 мл H_2SO_4 (концентрированной). Титруем 0,05 н $KMnO_4$ до слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Расчет нормальности соли Мора ведем по формуле: $N_{\text{Соли Мора}} = (V_{KMnO_4} \cdot N_{KMnO_4}) : V_{\text{Соли Мора}}$. Результат фиксируют в аналитическом журнале, т.к. он необходим для дальнейших расчетов.

Определение $S_{ГК}$ в щелочной вытяжке.

1. В коническую колбу объемом 250 мл точно пипеткой берут 50 или 100 мл щелочной вытяжки в зависимости от густоты окраски (50 мл – из темных, 100 мл – из светлоокрашенных).

2. К 50 мл вытяжки прибавляют 10 мл 1 н H_2SO_4 , к 100 мл вытяжки – 20 мл 1 н H_2SO_4 . Содержимое колб нагревают на песчаной бане до 70–80°C.

3. В теплом состоянии фильтруют в термостойкий химический стакан объемом 150 мл через фильтр *белая лента*.

4. Осадок гуминовых кислот в стакане и на фильтре отмывают от примеси фульвокислот слабым раствором (0,05–0,1 н) серной кислоты (2–3 раза).

5. Воронки с фильтрами, на которых находятся осадки гуминовых кислот, возвращают в колбу, где проводилось осаждение.

6. Растворяют осадок горячим раствором $NaOH$ 0,1 н (минимальным количеством).

7. Доводят до минимального фиксированного объема (50–100 мл) щелочью 0,1 н $NaOH$ в мерных колбах.

8. Для выпаривания берут 5–10 мл полученной вытяжки в колбы на 100 мл в 2-х повторностях.

9. Выпаривают содержимое колбочек досуха на песчаной бане.

10. Определение $S_{ГК}$ проводят аналогично определению $S_{\text{общ}}$ по методу Тюрина.

11. В этот же день необходимо определить нормальность соли Мора, т.к. она не постоянна и со временем снижается. Для этого в коническую колбу на 250 мл отмеряем с помощью бюретки 10 мл

соли Мора, добавляем 50 мл дистиллированной воды и 1 мл H_2SO_4 (концентрированной). Титруем 0,05 н KMnO_4 до слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Расчет нормальности соли Мора ведем по формуле: $N_{\text{Соли Мора}} = (V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4}) : V_{\text{Соли Мора}}$. Результат фиксируют в аналитическом журнале, т.к. он необходим для дальнейших расчетов.

Все выбранные объемы вытяжек (для осаждения ГК, доведения до фиксированного объема, выпаривания) необходимо фиксировать в аналитическом журнале, т.к. эти величины используются для определения аликвоты при расчетах.

Содержание $C_{\text{ФК}}$ определяется по разности $C_{\text{общ}}$ и $C_{\text{ГК}}$.

Используемые реактивы:

1. **Смесь пирофосфата натрия и едкого натрия.** 44,6 г $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и 4 г NaOH растворяют в стакане с дистиллированной водой (при нагревании на плитке, постоянно перемешивая стеклянной палочкой). Раствор охлаждают и затем переносят в мерную колбу емкостью 1 л, доводят до метки, перемешивают.

2. **0,4 н раствор серно-хромовой смеси.** 40 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в 1 л дистиллированной воды, осторожно небольшими порциями приливают к полученному раствору 1 л концентрированной (уд. вес 1,84) H_2SO_4 осторожно перемешивают. Учитывая, что при добавлении серной кислоты смесь сильно разогревается, приготовление ее необходимо проводить в большом фарфоровом стакане или в колбе из термостойкого стекла. **Реактив готов к применению только на следующий день!**

3. **0,2 н раствор соли Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.** Раствор готовят путем растворения навески соли Мора в дистиллированной воде из расчета 80 г соли Мора на 1 л воды, содержащей 20 мл концентрированной серной кислоты уд. веса 1,84. Бутыль с раствором соли Мора должна быть защищена от поступления в нее наружного воздуха склянкой Тищенко со щелочным раствором пирогаллола или трубкой с кристаллами соли Мора. **Реактив готов к применению только на следующий день!**

4. **0,2% раствор фенилантраниловой кислоты ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$).** Для приготовления 100 мл раствора берут 0,2 г фенилантранило-

вой кислоты и растворяют ее в 100 мл 0,2% раствора безводной соды Na_2CO_3 . Для лучшего растворения навеску фениланатраниловой кислоты нужно предварительно увлажнить в фарфоровой чашке 0,2% раствором соды до сметанообразного состояния и в таком виде тщательно перемешать стеклянной палочкой, после чего уже прилить остальной объем раствора соды.

5. **0,05 н раствор KMnO_4 .** Готовят из фиксанала или растворением в 1 л дистиллированной воды навески 1,58 г KMnO_4 .

6. **0,1 н NaOH .** Раствор готовят путем растворения 4 г сухой щелочи в термостойком стакане с дистиллированной водой, после полного растворения реактива содержимое стакана переносят в мерную колбу на 1 л, и доводят до метки дистиллированной водой. Закрывают пробкой и несколько раз перемешивают

7. **1 н H_2SO_4 .** Для приготовления раствора в термостойкий стакан с дистиллированной водой, под тягой, добавляют 28 мл концентрированной серной кислоты уд. веса 1,84. После остывания, переливают в мерную колбу на 1 л и доводят до метки дистиллированной водой. Закрывают пробкой и несколько раз перемешивают.

8. **$\text{Na}_2\text{SO}_{4\text{насыщ}}$.** 400 г безводной соли растворяют в 1 л дистиллированной воды при нагревании до 30–32°C. После *полного* растворения закрывают покровным стеклом и оставляют на ночь в прохладном месте. Появление на следующий день кристаллов в растворе, свидетельствует о его готовности к применению в анализе.

3. РАСЧЕТЫ И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результаты определения группового и фракционного состава гумуса принято выражать в процентах к общему содержанию органического углерода в почве. Сначала данные состава гумуса вычисляют в процентах к почве с точностью до двух знаков после запятой, при очень малых цифрах – с точностью до трех знаков. Окончательные данные состава гумуса в процентах к $C_{\text{общ}}$ следует вычислять с точностью до одного знака после запятой – такова максимальная разрешающая способность этих методов. В некоторых случаях, например, при выведении средних чисел из массовых данных, можно выражать состав гумуса в процентах к общему углероду в целых числах.

Формулы для вычисления

Содержание общего углерода в кислотных и щелочных вытяжках, а также углерода гуминовых кислот вычисляют в процентах к почве (C1) по формуле:

$$C1, \% = \frac{(a - b) * n * 0,003 * 100}{p}$$

и в процентах к общему содержанию органического углерода в почве (C2):

$$C2, \% = \frac{C1 * 100}{\%C_{\text{общ,почвы}}}$$

где: C1 – органический углерод, в процентах к почве; C2 – органический углерод в процентах к общему углероду почвы (к $C_{\text{общ}}$); a – количество мл соли Мора, израсходованное на титрование 10 мл хромовой смеси в холостом опыте; b – количество мл соли Мора, израсходованное на титрование избытка хромовой смеси после окисления гумусовых веществ в испытуемом образце; n – нормальность раствора соли Мора, устанавливаемая по ее титрованию 0,05 н или 0,1 н раствором $KMnO_4$; 0,003 – граммовое значение 1 мг·экв углерода; p – навеска почвы в граммах, соответствующая взятой на определение углерода аликвоте; 100 – множитель для пересчета результатов анализа на 100 г почвы.

Содержание углерода фульвокислот в щелочных вытяжках вычисляют по разности между общим содержанием в них углерода гумусовых веществ и углерода гуминовых кислот:

$$\%C_{\text{фк}} = \%C_{\text{щел.выт.}} - \%C_{\text{ГК}}$$

Методика определения фракционно-группового состава гумуса по И.В. Тюрину в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой позволяет выделить следующие фракции гумусовых веществ:

Фракции ГК:

1 – определяется в щелочной вытяжке № 1.

2 – вычисляется по разности между содержанием углерода ГК в щелочной вытяжке № 2 и углерода ГК в вытяжке № 1.

3 – определяется в щелочной вытяжке № 3.

Фракции ФК:

1а – определяется в кислотной (0,1 н H₂SO₄) вытяжке.

1 – вычисляется по разности между содержанием углерода ФК в щелочной вытяжке № 1 и углерода в кислотной (0,1 н H₂SO₄) вытяжке.

2 – вычисляется по разности между содержанием углерода ФК в щелочной вытяжке № 2 и углерода ФК в щелочной вытяжке № 1 за вычетом углерода в кислотной вытяжке (ФК 1а);

3 – определяется в щелочной вытяжке № 3 по разности C_{общ} и C_{ГК}.

Табличные формы выражения данных состава гумуса

Для выражения данных состава гумуса рекомендуются следующие табличные формы: форма 1 является рабочей (табл. 1), форма 2 – окончательной (табл. 2).

Результаты определения фракционно-группового состава гумуса, если они получены для полных профилей, могут быть представлены в виде графиков, выполняемых по способу, предложенному В.В. Пономаревой (1956) (рис. 2), или в виде профилеграмм (при анализе почвенных образцов, отобранных сплошной колонкой с учетом границ генетических горизонтов) по способу, предложенному М.И. Дергачевой (1984) (рис. 3).

Таблица 1

Содержание органического углерода в вытяжках из почвы (форма 1)

	С _{общ.} , %		Непосредственная 0,1 н NaOH – вытяжка № 1, С		0,1 н H ₂ SO ₄ вытяжка, С		0,1 н NaOH – вытяжка после декальцирования № 2, С		0,02 н NaOH – вытяжка № 3, С			
	общий	ГК	ФК	общий	ГК	ФК	общий	ГК	ФК	общий	ГК	ФК
% к почве												
% к С _{общ.}												

Таблица 2

Состав гумуса, процент к общему углероду почвы (форма 2)

С _{общ.} в поч- ве, %	Фракции гуминовых кислот			Фракции фульвокислот			НО*, % к С _{общ.}	ГК** ФК	
	1	2	3	Σ	1а	1			2

Примечание. НО* – содержание углерода негидролизуемого остатка (гумина). $НО = 100 - \Sigma ГК - \Sigma ФК$.

ГК**
ФК – рассчитывается следующим образом: $\Sigma ГК: \Sigma ФК$ (это показатель $C_{ГК}:C_{ФК}$).

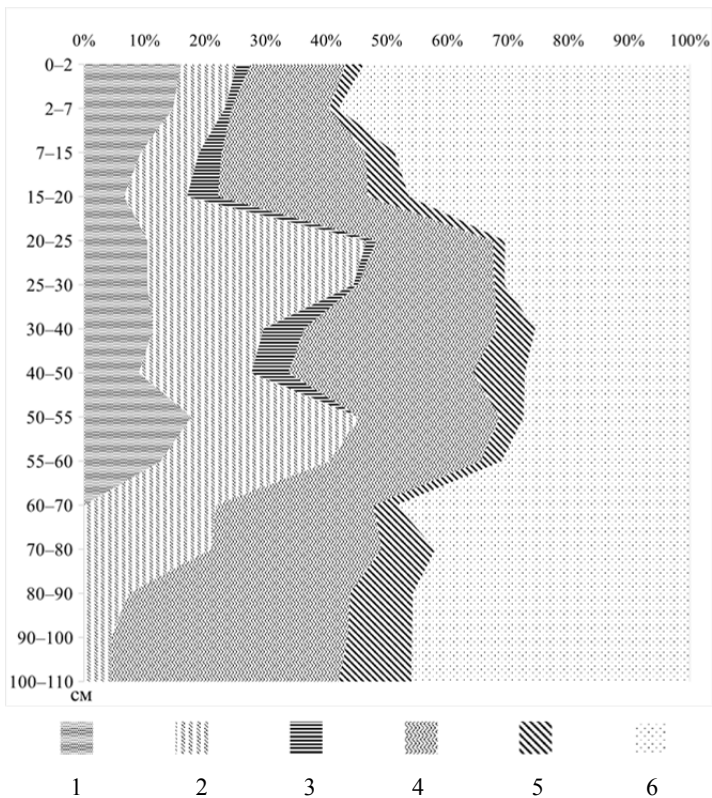


Рис. 2. Состав гумуса аллювиальной серогумусовой (дерновой) глеевой почвы, % к общему углероду.

Гуминовые кислоты: 1 – фракция 1; 2 – фракция 2; 3 – фракция 3;

Фульвокислоты: 4 – сумма фракций 1+2+3; 5 – фракция 1а;

6 – нерастворимый остаток

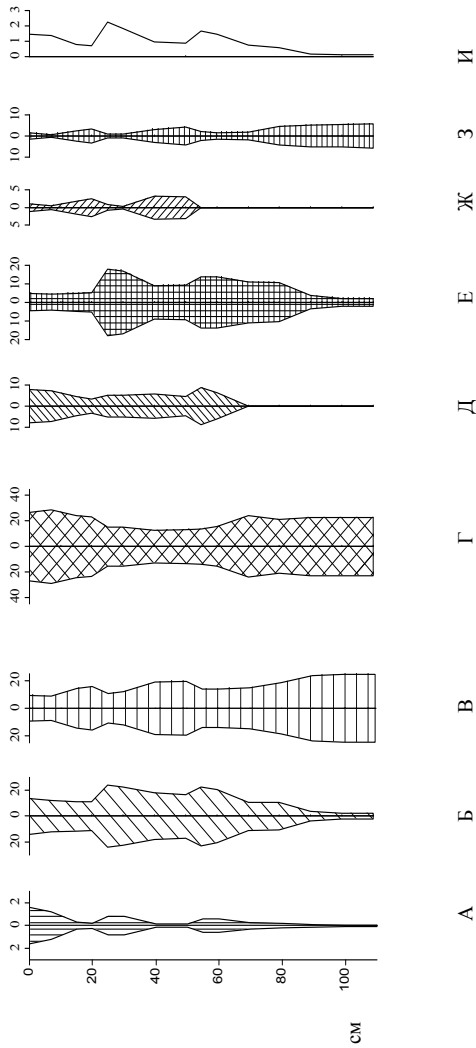


Рис. 3. Гумусовый профиль аллювиальной серогумусовой (дерновой) глеевой почвы.
 Условные обозначения: А – содержание органического углерода, % к почве; содержание углерода групп
 и фракций гумусовых веществ, % к общему углероду: Б – гуминовые кислоты (ГК); В – фульвокислоты (ФК);
 Г – негидролизруемые формы гумуса; Д – ГК фракции 1; Е – ГК фракции 2;
 Ж – ГК фракции 3; З – ФК фракции 1а; И – $C_{гк} \cdot C_{фк}$

В случае определения группового состава гумуса в отдельных горизонтах (гумусовом, пахотном или др.), результаты анализа можно представить в виде круговых диаграмм (рис. 4) или гистограмм (рис. 5).

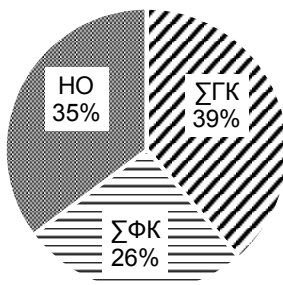


Рис. 4. Круговая диаграмма соотношений показателей группового состава гумуса для пахотного горизонта чернозема

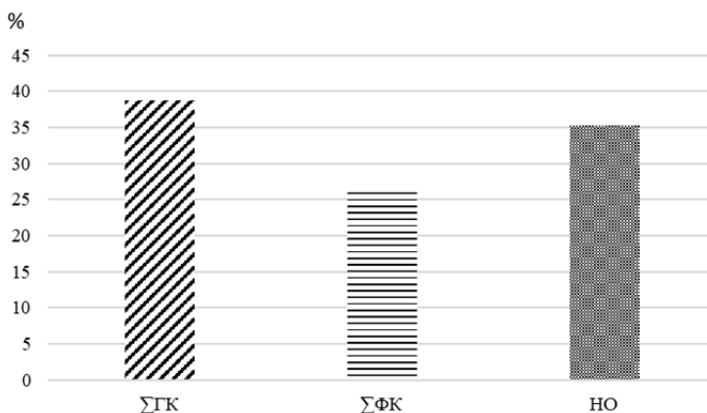


Рис. 5. Гистограмма соотношений показателей группового состава гумуса для пахотного горизонта чернозема

4. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Полученные в ходе анализа результаты могут использоваться для характеристики показателей гумусного состояния почв, оценки их плодородия, а также для реконструкции условий природной среды и установления стадийности почвообразования и направленности эволюции почв.

4.1. Гумусное состояние почв

Гумусное состояние почв – это совокупность различных форм, химического состава и процессов трансформации и миграции органического вещества в генетическом профиле почв (Гришина, 1978). Оценка гумусного состояния почв проводится на основе предложенных Л.А. Гришиной и Д.С. Орловым (1978) и впоследствии уточненных Д.С. Орловым с соавторами (2004) показателей, характеризующих содержание и распределение по профилю гумуса, его качественный состав, запасы, обогащенность азотом, тип гумуса, степень гумификации органического вещества и др. Основные показатели гумусного состояния почв и критерии их оценки приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Некоторые показатели гумусного состояния почв
(по Орлову, Бирюковой, Розановой, 2004)**

Признак	Уровень, характер признака	Пределы величины
Мощность гумусового горизонта, см	Очень маломощный	0–5
	Маломощный	0–10
	Слабо-среднемощный	0–15
	Среднемощный	0–20
	Среднетипичный	0–30
	Типичный	0–40
	Типичный мощный	0–50
	Высокомощный	0–60

Продолжение табл. 3

Признак	Уровень, характер признака	Пределы величины
	Глубокий	0–70
	Сверхмощный	0–80 и более
Содержание гумуса в генетических горизонтах почвенного профиля, %	Сверхвысокое	Более 20
	Очень высокое	12–20
	Высокое	8–12
	Среднее	6–8
	Ниже среднего	4–6
	Низкое	2–4
	Малое	1–2
	Очень малое	Менее 1
Запасы гумуса в почвенном слое (0–100 см), т/га (для торфяных почв следует понимать «запасы органического вещества»)	Сверхвысокие	Более 1000
	Очень высокие	600–1000
	Высокие	400–600
	Выше среднего	300–400
	Средние	200–300
	Низкие	100–200
	Очень низкие	Менее 100
Распределение гумуса по профилю	Резко убывающее	–
	Постепенно убывающее	–
	Медленно убывающее	–
	Равномерное	–
	Медленно нарастающее	–
	Бимодальное	–
	Полимодальное	–
Обогащенность гумуса азотом, C:N	Очень высокая	Менее 5
	Высокая	5–8
	Средняя	8–11
	Низкая	11–14
	Очень низкая	Более 14
Степень гумификации органического вещества Сгк:Сфк	Чисто гуматный	Более 2,0
	Гуматный	1,5–2,0
	Фульватно-гуматный	1,0–1,5
	Гуматно-фульватный	0,75–1,0
	Фульватный	0,5–0,75
	Очень фульватный	0,25–0,5
	Чисто фульватный	Менее 0,5

Продолжение табл. 3

Признак	Уровень, характер признака	Пределы величины
Доля «свободных» гуминовых кислот, % от суммы ГК	Очень высокая	Более 80
	Высокая	60–80
	Средняя	40–60
	Низкая	20–40
	Очень низкая	10–20
	Крайне низкая	0–10
Доля ГК, связанных с кальцием, % от суммы ГК	Очень высокая	Более 80
	Высокая	60–80
	Средняя	40–60
	Низкая	20–40
	Очень низкая	10–20
	Крайне низкая	0–10
Доля прочносвязанных с минеральной основой ГК, % от суммы ГК	Высокая	Более 20
	Средняя	10–20
	Низкая	Менее 10
Содержание водорастворимых органических веществ ($C_{\text{вод}}$), % от $C_{\text{общ}}$	Сверхвысокое	Более 5,0
	Очень высокое	2,0–5,0
	Высокое	1,0–2,0
	Выше среднего	0,5–1,0
	Среднее	0,2–0,5
	Низкое	0,1–0,2
	Очень низкое	Менее 0,1
Содержание свободных ФК (фракция ФК 1а), % от $C_{\text{общ}}$	Сверхвысокое	Более 50
	Очень высокое	25–50
	Высокое	15–25
	Среднее	5–15
	Низкое	2–5
	Очень низкое	Менее 2
Реакция почвенного раствора (рН водной вытяжки)	Очень сильнощелочная	Более 10,6
	Сильнощелочная	9,6–10,5
	Щелочная	8,1–9,5
	Слабощелочная	7,1–8,0
	Нейтральная	7,0
	Слабокислая	5,6–6,9
	Кислая	3,6–5,5
	Сильнокислая	2,1–3,5
Очень сильнокислая	Менее 2,0	

Признак	Уровень, характер признака	Пределы величины
Период биологической активности, дни	Очень длительный	Более 170
	Длительный	150–170
	Продолжительный	130–150
	Средней продолжительности	110–130
	Непродолжительный	90–110
	Короткий	60–90
	Очень короткий	40–60
	Неустойчивый	Менее 40

Показатели гумусного состояния применимы как к естественным почвам, так и к почвам агроценозов.

На гумусное состояние пахотных почв значительное влияние оказывают севооборот (набор и чередование культур), агротехника возделывания сельскохозяйственных культур (обработка почвы, применение удобрений), мелиоративные мероприятия (осушение, орошение, гипсование, известкование и др.).

Наиболее благоприятное влияние на режим органического вещества и баланс гумуса оказывают многолетние травы, в период вегетации которых в почву поступает органическое вещество в форме корневых выделений и отмирающих корневых волосков, а после их уборки остается большая биомасса корневых остатков. Под многолетними травами, особенно обогащающими азотом почву бобовыми культурами, как правило, складывается бездефицитный (или положительный) баланс гумуса. С урожаем зерновых культур (зерно, солома) отчуждается большая доля созданного ими органического вещества, в связи с чем в почвах наблюдаются потери гумуса, не восполняемые за счет гумификации их остатков. Еще более высокие потери гумуса отмечаются под пропашными культурами, которые оставляют небольшое количество послеуборочных остатков, а характер их возделывания сопровождается активизацией процессов минерализации гумуса. Наиболее высокие потери гумуса характерны для почв, находящихся под чистым паром, где практически отсутствует поступление растительных остатков (за исключением сорных растений, отмершей фауны, во-

дорослей, микроорганизмов), а периодическая механическая обработка почвы приведет к усилению минерализации гумусовых веществ. Как показывает практика сельского хозяйства, сокращение частоты и уменьшение обработок почвы снижают потери гумуса.

Существенное влияние на режим органического вещества оказывает применение удобрений. С органическими удобрениями (навозом, торфокомпостами, сидератами, соломой и др.) вносится довольно значительное количество органического вещества, что положительно сказывается на балансе гумуса. Воздействие минеральных удобрений является косвенным и выражается в увеличении создаваемой растениями биомассы и активизации процессов превращения поступающих в почву органических остатков.

С минеральными удобрениями и химическими мелиорантами при известковании и гипсовании в почву поступают основания (кальций, магний), которые положительно влияют на процессы гумификации и закрепление образующихся гумусовых веществ. Однако в некоторых случаях применение минеральных удобрений может иметь и негативное последствие. Например, систематическое внесение кислых удобрений приводит к подкислению почвы, повышению подвижности гумуса и увеличению скорости его минерализации.

Таким образом, виды сельскохозяйственных культур, характер их чередования, механическая обработка почвы, применение органических и минеральных удобрений и химических мелиорантов оказывают существенное влияние на интенсивность процессов гумификации, темпы минерализации органических остатков и, как следствие, на гумусное состояние окультуренных почв.

4.2. Гумус как носитель почвенной памяти

Гумус почв можно изучать не только с точки зрения важнейшего компонента, определяющего их плодородие, но и как носитель почвенной памяти. В настоящее время память почв рассматривается как способность почвенной системы запоминать, записывать в своих устойчивых свойствах информацию об условиях (факторах)

и процессах своего формирования. Эта способность определяет фундаментальную и всеобщую функцию почв – информационную, связанную с возможностью накапливать, сохранять и передавать во времени информацию о прошлых и текущих биосферно-геосферных взаимодействиях (Таргульян, 2008).

Состав гумуса является одним из свойств почв, относящихся к комплексу устойчивых и объединяемых понятием «почва–память». Его изучением занимались И.В. Тюрин (1949, 1965), М.М. Кононова (1951, 1963), В.В. Пономарева (1956, 1964), Д.С. Орлов (1974, 1990), Л.Н. Александрова (1980), В.В. Пономарева, Т.А. Плотникова (1980), М.И. Дергачева (1984, 1989, 2008, 2018), Л.А. Гришина (1986), Е.Ю. Милановский (2009), Б.М. Кленов, Г.Д. Чимитдоржиева (2011) и др.

Гумусовые вещества, как показала М.И. Дергачева (2008), занимают особое место в формировании памяти почв, поскольку гумусовые кислоты, являясь продуктом процесса гумификации, протекающего везде, где есть органическая растительная мортмасса, относятся к классу природных соединений, состав и структура которых обуславливается климатической обстановкой их формирования. Они представляют собой открытые системы биомолекул, «самосборка» которых идет по законам термодинамики, в связи с чем структура и состав их ограничен рамками определенной тепло- и влагообеспеченности, при которой протекал их синтез (Piccolo, 2001; Дергачева, 2008).

Еще в середине прошлого столетия М.М. Кононовой (1963) и Д.С. Орловым (1974) было показано, что состав гумуса в целом, а также химический состав и другие свойства одного из основных компонентов его – гуминовых кислот, отражающие биоклиматические условия их формирования, удовлетворительно сохраняются в течение длительных геологически соизмеримых отрезков времени. Гумус почв рефлекторен и сенсорен по отношению к природной среде, прежде всего к климату, как его макропроявлению (широтная зональность, высотная поясность), так и мезо- и микропроявлению (перераспределение по рельефу) (Дергачева, 2008).

Все состояния, которые проходит природная среда в период

формирования почвы, так или иначе фиксируются в признаках и свойствах, среди которых наиболее информативной является система гумусовых веществ (соотношение и свойства ее компонентов обусловлены гидротермическим режимом, в котором формировались макромолекулы гумусовых кислот и их органоминеральные производные), способная отражать, кодировать и сохранять информацию об изменении условий почвообразования.

Гумусовый профиль почвы определяется М.И. Дергачевой как «совокупность химически и генетически сопряженных однородных зон (слоев) почвы, каждая из которых характеризуется определенным, свойственным только этой зоне (слою) сочетанием элементарных гумусообразовательных процессов (ЭГП) и сравнительно одинаковой интенсивностью их проявления» (Дергачева, 1984, с. 32). Одинаковое сочетание процессов гумусообразования и близкие их интенсивности обуславливают одинаковые качественные и количественные характеристики того или иного слоя, а сочетание слоев зависит от смены биоклиматических условий в период формирования отложений и взаимодействия продуктов гумификации с минеральной основой почв (Дергачева, 1997). Гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК) образуют в почве единую трансаккумулятивную систему, где первые закрепляются на месте, а вторые частично связываются в комплекс с гуминовыми кислотами и, в силу миграционной способности, перемещаются с почвенным раствором по профилю. М.И. Дергачевой и Н.Н. Рябовой (2005) установлены эколого-почвенные связи, показывающие, что отношение углерода гуминовых кислот к углероду фульвокислот имеет достоверные коэффициенты корреляции с большинством основных характеристик климата, ГК – с температурными условиями, ФК – с осадками. Другими словами, чем теплее были условия образования гумуса, тем больше в его составе гуминовых кислот (ГК), чем выше влагообеспеченность территории, тем больше фульвокислот (ФК). Это является весомым доводом в пользу возможности использования гумуса, как источника для считывания информации об изменении природной среды на протяжении периода формирования почвы, записанной в характеристиках ее гуму-

сового профиля. Последний характеризует все стадии (периоды развития при иных, чем предыдущие и последующие, условиях педогенеза, сопровождаемые сменой типа почвообразования) и фазы педогенеза на протяжении истории формирования почв (Дергачева, 2008).

Информативность гумусового профиля в отношении «считывания» информации о стадиях и фазах развития почв основана на том, что гумус, обладая свойствами сенсорности и рефлекторности по отношению к природной среде, представляет собой открытую природную систему гумусовых веществ, которая формируется по законам термодинамики и способна к саморегуляции и самовосстановлению (Дергачева, 1989; Piccolo, 2001). Кроме того, гуминовые кислоты носят аккумулятивный характер, т.е. не мигрируют ни в пределах профиля, ни в ландшафте, а накапливаются на месте своего образования. Именно аккумулятивный характер гуминовых кислот, определенное соотношение их с фульвокислотами, обусловленное биоклиматической обстановкой, способность системы к самоорганизации и саморегуляции и сохранность основных характеристик гумуса в диагенезе позволяют использовать гумусовые вещества в качестве маркера стадий и фаз почвообразования (Каллас, Дергачева, 2007). В последнее десятилетие появились работы, показывающие, что гумусовый профиль фиксирует все, даже кратковременные (меньше характерного времени, необходимого для формирования морфологически выраженного признака), изменения природной среды, и четко отражает стадии и фазы развития почв, которые можно диагностировать и при отсутствии явно выраженных морфологических реликтовых признаков.

Таким образом, система гумусовых веществ почв, являясь носителем информации о природной среде, в которой шел ее синтез, может использоваться для реконструкции палеосреды и построения прогнозов поведения почв в будущем в меняющейся природной и антропогенной обстановке.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science // *Soil Science*. 2002. V. 166. P. 810–832.
2. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 288 с.
3. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 487 с.
4. Вашукевич Н.В. Органическое вещество почв голоцен-плиоценового ряда Предбайкалья: автореферат кандидатской диссертации. Новосибирск: ИПА СО РАН, 1966. 14 с.
5. Гришина Л.А., Орлов Д.С. Система показателей гумусного состояния почв // *Проблемы почвоведения*. М.: Наука, 1978. С. 42–47.
6. Гришина Л.А. Гумусообразование и гумусное состояние почв. М.: Изд-во МГУ, 1986. 242 с.
7. Дергачева М.И. Органическое вещество почв: статика и динамика. Новосибирск: Наука, 1984. 155 с.
8. Дергачева М.И. Система гумусовых веществ почв. Новосибирск: Наука, 1989. 110 с.
9. Дергачева М.И. Отражение эволюции природной среды в гумусовых профилях почв // *Степи Евразии: материалы Междунар. симпозиума*. Оренбург, 1997. С. 130–131.
10. Дергачева М.И., Рябова Н.Н. Коррелятивные связи состава гумуса и климатических показателей в условиях горных территорий юга Сибири // *Вестник Томского государственного университета*. 2005. № 15. С. 68–71.
11. Дергачева М.И. Гумусовая память почв // *Память почв: Почва как память биосферно-геосферно-антопосферных взаимодействий* / отв. ред. О.В. Таргульян, С.В. Горячкин. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. С. 530–560.
12. Дергачева М.И. Система гумусовых веществ как основа диагностики палеопочв и реконструкции полеоприродной среды / отв. ред. И.Н. Феденева. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 292 с.
13. Каллас Е.В., Дергачева М.И. Гумусовый профиль почв как отражение стадийности почвообразования // *Сибирский экологический журнал*. 2007. № 5. С. 711–717.

14. Кленов Б.М., Чимитдоржиева Г.Д. Влияние континентальности климата на гумусообразование и элементный состав гуминовых кислот автоморфных почв Сибири // Сибирский экологический журнал. 2011. № 5. С. 665–671.
15. Кононова М.М. Органическое вещество почвы: его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
16. Кононова М.М. Проблемы почвенного гумуса и современные задачи его изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 390 с.
17. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 323 с.
18. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. 332 с.
19. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Розанова М.С. Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов // Почвоведение. 2004. № 8 С. 918–926.
20. Пономарева В.В. К вопросу о роли растительности в подзолообразовании // Почвоведение. 1955. № 3. С. 1–12.
21. Пономарева В.В. К методике изучения состава гумуса по схеме И.В. Тюрина // Почвоведение. 1957. № 8. С. 67–71.
22. Пономарева В.В. О географических закономерностях гумусообразования // Доклады к VI Международному конгрессу почвоведов. М., 1956. С. 221–232.
23. Пономарева В.В. Теория подзолообразовательного процесса. М.; Л.: Наука, 1964. 379 с.
24. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. Л.: Наука, 1980. 222 с.
25. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Методика и некоторые результаты изучения состава гумуса в черноземах. // Почвоведение. 1967. № 7.
26. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Методические указания по определению содержания и состава гумуса в почвах. Л., 1975. 106 с.
27. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Некоторые данные о степени внутримолекулярной окисленности гумуса разных типов почв (к вопросу о переводном коэффициенте с углерода на гумус) // Почвоведение. 1967. № 7.
28. Соколов И.А. Теоретические проблемы генетического почвоведения Новосибирск: «Гуманитарные технологии», 2004 288 с.
29. Таргульян В.О. Память почв: формирование, носители, пространственно-временное разнообразие // Память почв: Почва как память биосферно-геосферно-антопосферных взаимодействий / отв. ред. О.В. Таргульян, С.В. Горячкин. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. С. 24–58.

30. Тюрин И.В. Географические закономерности гумусообразования // Тр. Юб. Сессии АН СССР, посвящ. 100-летию со дня рождения В.В. Докучаева. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. С. 85–101.

31. Тюрин И.В. К методике анализа для сравнительного изучения состава почвенного гумуса //Труды Почвенного института АН СССР. 1951. т. 38.

32. Тюрин И.В. Органическое вещество почв. М.: Сельхозгиз, 1937. 287 с.

33. Тюрин И.В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. М.: Наука, 1965. 319 с.

Содержание

Введение	3
1. Определение содержания органического углерода и гумуса по методу И.В. Тюрина	5
1.1. Отбор и подготовка образцов	5
1.2. Методика определения	6
1.3. Вычисление результатов анализа	9
2. Определение фракционно-группового состава гумуса	11
2.1. Отбор и подготовка образцов	14
2.2. Пропись анализа состава гумуса по методике В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой варианта 1968 года	15
2.3. Пошаговая инструкция хода выполнения анализа качественного состава гумуса	23
2.4. Определение группового состава гумуса пирофосфатным экспресс-методом М.М. Кононовой и Н.Б. Бельчиковой	34
3. Расчеты и представление результатов анализа	38
4. Интерпретация и использование результатов анализа	44
4.1. Гумусное состояние почв	44
4.2. Гумус как носитель почвенной памяти	48
Список использованной литературы	52

Издание подготовлено в авторской редакции

Отпечатано на участке цифровой печати
Издательства ТГУ
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, тел. (3822) 529-849.
E-mail: rio.tsu@mail.ru

Заказ № 4416 от «14» сентября 2020 г. Тираж 50 экз.

