

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТОВ ГИПСА В ПОЧВАХ С ПОМОЩЬЮ КИСЛОТНОЙ И СОЛЕВОЙ ВЫТЯЖЕК*

А. В. Горобец, Н. С. Никитина, Е. Д. Зверева

Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАН

В течение многих лет для характеристики вещественного состава степных, сухостепных и полупустынных почв традиционно определяют содержание гипса наряду с легкорастворимыми солями и карбонатами кальция и магния. Сведения о содержании гипса в почвах необходимы для классификации и диагностики засоленных почв, характеристики их генетических и мелиоративных особенностей, плодородия (Засоленные почвы России, 2006).

В настоящее время предложены две группы методов определения гипса в почвах. К первой относят химические методы, которые основаны на растворении гипса из анализируемой навески почвы водой, растворами соляной кислоты или солей; ко второй группе – термические методы, позволяющие оценить содержание гипса в почве по потере кристаллизационной воды при нагревании гипса. Подробная характеристика отечественных и зарубежных методов определения гипса приведена во многих руководствах по химическому анализу почв (Аринушкина, 1970; Руководство по лабораторным методам ..., 1990; Воробьева, 1998; Теория и практика химического анализа почв, 2006; Nelson et al., 1978; Nelson, 1982).

Экспериментально установлено, что растворимость гипса повышается в солянокислых растворах. Соляная кислота способствует растворению тех соединений, которые могут блокировать гипс при его извлечении из почвы водой в процессе анализа (Воробьева, 1998). Однако при анализе карбонатных почв, использование HCl может уменьшать растворимость гипса. Это может происходить вследствие разложения CaCO_3 и катионообменных реакций. В результате этих процессов в растворе увеличивается концентрация кальция и растворимость, гипс может уменьшаться (Гедройц 1955).

В России традиционно используют 0,2М раствор соляной кислоты для извлечения гипса из почв (Аринушкина, 1970; Айдинян и др., 1975; Козловский, 1977). При вычислении содержания SO_4 гипса из количества сульфатов в 0,2М HCl вытяжке принято вычитать сульфаты, переходящие в водную вытяжку (Аринушкина, 1970). Этот традиционный способ расчета содержания SO_4 гипса в почве не является корректным, хотя и рекомендуется во многих руководствах по химическому анализу почв. Водную

вытяжку получают при соотношении почвы и воды, равном 1:5. Методом водной вытяжки из 100 г почвы будет извлекаться около 1 г CaSO_4 , если содержание гипса в почве достаточно для образования насыщенного раствора. Тогда при вычислении содержания SO_4 гипса предлагаемым способом, полученный результат определения гипса будет занижен приблизительно на 1,3% от массы почвы. Следовательно, при высоком содержании гипса в почвах указанная абсолютная ошибка его определения не окажет существенного влияния на интерпретацию результатов анализа, тогда как при низком содержании гипса в почвах ее необходимо учитывать (Воробьева, 1998).

В настоящее время в Почвенном институте им. В.В. Докучаева гипс определяют с помощью нового метода, предложенного Н.Б. Хитровым (Хитров, 1984; Руководство по лабораторным методам ..., 1990). Особенность этого метода заключается в том, что после разрушения основной массы карбонатов с помощью однократной обработки почвы 0,2М HCl гипс растворяют подкисленным 1 М раствором NaCl с pH 2,0.

Метод позволяет полностью извлекать гипс из почвы даже при его высоком содержании за 1–2 дня, тогда как при содержании гипса более 10–15% его извлечение с помощью 0,2М HCl может продолжаться до 2–3-х недель. Содержание SO_4 гипса рассчитывают по разности между количествами сульфатов в солевой вытяжке (1М NaCl pH 2,0) и в вытяжке для определения легкорастворимых солей (Руководство по лабораторным методам ..., 1990).

Этот метод удобно применять при анализе остатка почвы после извлечения легкорастворимых солей и обменных катионов по методике Пфеффера в модификации Молодцова и Игнатовой. В этом случае количество сульфатов, кальция и магния, переходящих в солевую вытяжку, обусловлено растворением гипса и карбонатов (Хитров, 1984).

Цель настоящего сообщения – сравнить количество сульфатов, извлекаемых из почвы с помощью традиционной солянокислой (0,2М HCl) и солевой (1М NaCl pH 2,0) вытяжек. Такое сопоставление будет полезным, поскольку многочисленные аналитические данные по содержанию гипса в почвах были получены солянокислым методом. Тогда как, в настоящее время для этих же почв получены новые данные с помощью солевой вытяжки.

Для сравнения двух методов определения гипса анализировали образцы из разрезов солонцов, каштановых почв и гидрометаморфизованной каштановой почвы*. Это целинные и ранее орошаемые почвы (Кисловская оросительная система) солонцовых комплексов сухостепной зоны Волго-

* Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 04-04-48621а.

* Лугово-каштановая почва по классификации 1977 г. (Классификация и диагностика почв СССР, 1977).

градского Заволжья (Николаевский и Быковский р-ны Волгоградской обл.). Название почв и индексы почвенных горизонтов приведены в соответствии с новой классификацией почв России (Классификация и диагностика почв России, 2004) (табл. 1).

Сульфаты извлекали из почв с помощью солянокислой (0,2М HCl) и солевой (1М NaCl pH 2,0) вытяжек с последующим определением сульфат-ионов гравиметрическим методом (Аринушкина, 1970). Методы сравнивали между собой по количеству сульфатов, переходящих в солянокислую и солевую вытяжки, без поправки на содержание легкорастворимых сульфатов в почвах.

Для характеристики химических свойств исследуемых почв в водных вытяжках определяли концентрацию анионов и катионов традиционными методами. Концентрацию сульфат-ионов в водных вытяжках определяли методом осадительного титрования с индикатором нитхромазо. Значения pH измеряли потенциометрически в водных почвенных суспензиях (1:2,5). Содержание карбонатов в почвах определяли алкаиметрически по методу Ф.И. Козловского (Руководство по лабораторным методам ..., 1990; Теория и практика химического анализа почв, 2006). Для интерпретации полученных данных использовали методы математической статистики (Дмитриев, 1995; Боровиков, 1998; Вуколов, 2004; Андронов и др., 2004).

В табл. 1 приведено количество сульфатов, извлекаемых из почв с помощью солянокислой (0,2М HCl) и солевой (1М NaCl pH 2,0) вытяжек, а также некоторые химические свойства исследуемых почв.

Почвы различаются между собой по количеству легкорастворимых солей, извлекаемых водной вытяжкой. Сумма солей изменяется от 0,06 до 1,34%. Количество сульфатов, переходящих в водную вытяжку, составляет от 0,01 до 0,92%. Практически все почвенные пробы содержат карбонаты. Их содержание изменяется в почвах от 0,2 до 7,8%.

Полученные данные свидетельствуют о том, что сравниваемые вытяжки извлекают из почв близкие количества сульфатов. Содержание сульфатов в почвах, как правило, не превышает 1,1%, и только в одном гор. Cca целинной каштановой почвы (разр. 6-04) составляет 4,08% в солянокислой вытяжке и 4,23% – в солевой.

Вычисленные попарные разности (d) (Дмитриев, 1995) между содержанием сульфатов, определенных двумя методами, показывают, что солевая вытяжка, как правило, извлекает из почвы несколько больше сульфатов, чем солянокислая ($d > 0$).

Оценку значимости различий между сравниваемыми вытяжками проводили с помощью регрессионного анализа. Для этого данные по содержанию сульфатов в почвах, определенные одним методом, рассматривали как одну выборку ($n = 23$). В табл. 2 приведены основные статистические характеристики для двух попарно связанных выборок.

Таблица 1. Содержание сульфатов, извлекаемых солянокислой и солевой вытяжками, в почвах и некоторые химические свойства почв

Горизонт	Глубина, см	pH _{H₂O} (1:2,5)	CaCO ₃	Водная вытяжка (1:5)		SO ₄		d*
				сумма солей	SO ₄	1M NaCl pH 2,0	0,2M HCl	
Разр. 1-04. Агросолонец								
Cca	110-138	9,62	4,14	1,019	0,540	0,592	0,547	0,045
C'ca	138-150	9,51	4,55	0,876	0,432	0,475	0,453	0,022
Разр. 2-04. Агрокаштановая почва								
CAT	72-96	8,40	7,78	0,096	0,022	0,155	0,129	0,026
CAT/Cca	96-154	8,41	4,23	0,092	0,027	0,075	0,076	-0,001
Cca	154-160	8,39	5,66	0,090	0,021	0,100	0,053	0,047
Разр. 4-04. Агрокаштановая почва								
BMK	51-65	8,24	7,37	0,503	0,317	0,700	0,598	0,102
CAT	90-131	8,30	5,66	0,280	0,148	0,340	0,289	0,051
CAT/Cca	131-160	8,42	4,64	0,142	0,060	0,150	0,154	-0,004
Разр. 5-04. Гидрометаморфизованная каштановая почва (целина)								
AJ	18-33	7,86	Сл.	0,384	0,259	0,325	0,296	0,029
BMK	33-55	8,04	0,39	0,453	0,274	0,455	0,439	0,016
BMK'	55-70	7,98	1,32	0,463	0,274	0,460	0,434	0,026
CATq	70-78	8,23	3,66	0,264	0,149	0,275	0,253	0,022
CAT'q	78-118	8,52	5,55	0,068	0,015	0,090	0,070	0,020
CATq/Ccaq	118-160	8,55	5,87	0,058	0,009	0,090	0,056	0,034
Разр. 6-04. Каштановая почва (целина)								
AJ	12-24	7,85	0,61	0,755	0,533	0,640	0,659	-0,019
BMK	24-32	8,02	0,41	0,684	0,485	0,565	0,567	-0,002
CAT	32-39	8,78	6,55	1,089	0,734	1,085	1,052	0,033
CAT'	39-74	9,36	6,55	1,046	0,696	0,890	0,867	0,023
Cca	135-150	8,72	6,66	1,340	0,917	4,230	4,077	0,153
Разр. 7-04. Солонец (целина)								
BSN	20-28	8,07	0,20	0,078	0,035	0,075	0,036	0,039
BCA	30-43	8,96	7,44	1,009	0,638	0,930	0,901	0,029
BCA'	43-85	9,32	7,48	0,549	0,298	0,380	0,346	0,034
BCA/Cca	85-140	8,97	4,75	0,311	0,150	0,270	0,203	0,067

* $d = \text{SO}_4 \text{ 1М NaCl pH 2} - \text{SO}_4 \text{ 0,2М HCl}$, где $\text{SO}_4 \text{ 1М NaCl pH 2}$, $\text{SO}_4 \text{ 0,2М HCl}$ – содержание сульфатов в почвенной пробе, извлекаемых солевой и солянокислой вытяжками, %.

Таблица 2. Основные статистические характеристики, %

Метод	M	s	SO _{4min}	SO _{4max}
0,2M HCl	0,547	0,822	0,036	4,077
1M NaCl pH 2,0	0,580	0,847	0,075	4,230

Примечание. M – среднее; s – стандартное отклонение; SO_{4 min}, SO_{4 max} – минимальное и максимальное количество SO₄, извлекаемое из почв солянокислой и солевой вытяжками.

На рис. 1 показано соотношение содержания сульфатов, извлекаемых из почв двумя вытяжками, и прямая регрессии. В качестве независимой переменной (X) принимали количество сульфатов, извлекаемых из почв солевой вытяжкой, а в качестве зависимой (Y) – солянокислой. Нами получено следующее уравнение линейной регрессии:

$$Y(\text{SO}_4 \text{ 0,2M HCl}) = -0,015 + 0,970X(\text{SO}_4 \text{ 1M NaCl pH 2}).$$

Расчеты показали, что коэффициент угла наклона – 0,970 значимо ($\alpha = 0,05$) отличается от 1. Следовательно, количество сульфатов, извлекаемых из почв сравниваемыми вытяжками, значимо различаются. Оценка свободного члена регрессии (–0,015) значимо отличается от 0.

Для данного регрессионного уравнения получен высокий коэффициент детерминации ($R^2 = 0,999$). Величина F-критерия при уровне значимости $\alpha < 10^{-6}$ показывает, что построенная регрессия высоко значима. Стандартная ошибка уравнения регрессии невелика и составляет 0,03% (SO₄, %), что сопоставимо с минимальным количеством сульфатов, извлеченных из почв вытяжками (табл. 2). Таким образом, результаты регрессионного анализа свидетельствуют о значимых ($\alpha = 0,05$) различиях между методами.

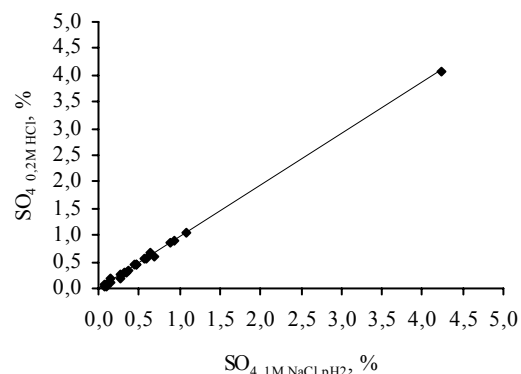


Рис. 1. Соотношение содержания сульфатов, извлекаемых из почв солянокислой и солевой вытяжками.

Непараметрические критерии знаков и Вилкоксона рассчитывали для независимого подтверждения результатов регрессионного анализа. Выбор непараметрических критериев был связан с тем, что они не зависят от типа распределения. Вычисленные уровни значимости для критериев знаков и Вилкоксона меньше 0,05. Следовательно, различия между методами с вероятностью 95% не случайны, что подтверждает полученные результаты регрессионного анализа.

Известно, что допустимые относительные внутрилабораторное и межлабораторное расхождения при параллельных определениях измеряемого показателя зависят от диапазона его содержания в почве (Метрологическое обеспечение аналитических работ в почвоведении, 1988). По литературным данным (ГОСТ 26426-85, – цит. по Прохоровой и Фриду, 1993), допустимое относительное межлабораторное расхождение ($n=2$, $P=0,95$) при параллельных определениях сульфатов в водных вытяжках из почв гравиметрическим методом, составляет 28% при содержании SO₄, равном 10-30 ммоль/кг (около 0,10-0,30%), и 14% при содержании SO₄ – >30 ммоль/кг (>0,30%). При этом величина допустимого относительного внутрилабораторного расхождения будет несколько ниже, чем межлабораторного, и составит приблизительно 20 и 10% для содержания сульфатов 0,10-0,30 и >0,30% соответственно.

Зависимость величины относительной оценки расхождения (R) между методами от среднего содержания сульфатов, рассчитанного для каждой почвенной пробы, показана на рис. 2. Величину R вычисляли по формуле:

$$R, \% = (d / \text{SO}_4 \text{ средн.})100,$$

$$\text{SO}_4 \text{ средн., \%} = (\text{SO}_4 \text{ 0,2M HCl} + \text{SO}_4 \text{ 1M NaCl pH 2}) / 2,$$

где d – попарные разности между количествами сульфатов в почвенных пробах, определенных двумя методами (табл. 1), %; SO_{4 средн.} – среднее содержание сульфатов в образце, %; SO_{4 0,2M HCl}, SO_{4 1M NaCl pH 2} – содержание сульфатов в образце, извлекаемых солянокислой и солевой вытяжками, %.

На рис. 2 показано, что при содержании сульфатов в почвах >0,30 % (линия 2), относительная оценка расхождения (R) между сравниваемыми вытяжками, как правило, не превышает 10% (линия 1). Однако, при содержании сульфатов в почвах <0,30%, величина R существенно выше и составляет от 10 до 70%.

Следовательно, сопоставление количества сульфатов, извлекаемых из почв солянокислой и солевой вытяжками, возможно при содержании SO₄ >0,30%. При этом допустимое относительное внутрилабораторное расхождение не должно превышать 10% для каждого метода.

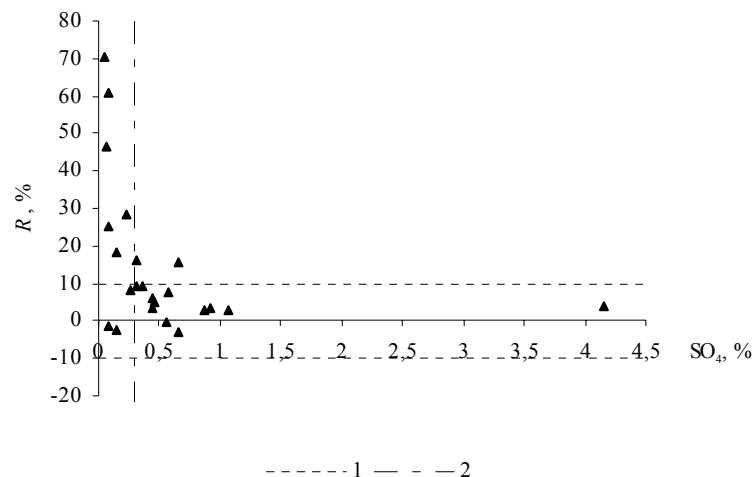


Рис. 2. Зависимость относительной оценки расхождения (R) между методами от среднего содержания сульфатов в почвах. Условные обозначения: 1 – $R = \pm 10\%$, 2 – $SO_4 = 0,3\%$.

Как уже ранее отмечалось, наибольшая сложность при интерпретации результатов определения гипса в почвах заключается в способе расчета содержания SO_4 гипса. При расчете содержания SO_4 гипса из количества сульфатов, извлекаемых из почвы солянокислой или солевой вытяжками, следует вычитать количество легкорастворимых сульфатов натрия и магния в вытяжке для определения легкорастворимых солей. При этом в процессе получения вытяжки растворение в ней гипса должно быть минимальным. Из этого следует, что для расчета содержания SO_4 гипса лучше использовать количество сульфат-ионов и кальция в фильтрате из насыщенной водой почвенной пасты (Теория и практика химического анализа почв, 2006).

Однако, в большинстве случаев при массовых определениях гипса в почвах, данные о составе фильтратов из насыщенных водой почвенных паст сложно получить из-за большой трудоемкости этого анализа. В таком случае, при вычислении SO_4 гипса из количества сульфатов в солянокислой или солевой вытяжках следует вычитать не общее количество сульфатов, извлеченных из почвы методом водной вытяжки, а расчетное количество токсичных сульфатов натрия и магния (Хитров, 1984).

Содержание токсичных сульфатов рассчитывают по уравнению (Теория и практика химического анализа почв, 2006):

$$SO_4^{2-}_{\text{токс}} = SO_4^{2-} - (Ca^{2+} - \Pi_{\text{общ}}), \text{ если } \Pi_{\text{общ}} < Ca^{2+};$$

$SO_4^{2-}_{\text{токс}} \text{ \%} = SO_4^{2-}_{\text{токс}} \text{ ммоль экв/100 г} \times 0,048 \text{ г/ммоль экв}$,
где $\Pi_{\text{общ}}$, SO_4^{2-} , Ca^{2+} – общее количество миллимолей эквивалентов ионов, извлеченных из почвы методом водной вытяжки, ммоль экв/100 г почвы; $(Ca^{2+} - \Pi_{\text{общ}})$ – количество кальция, перешедшего в водную вытяжку вследствие растворения гипса, ммоль экв/100 г почвы; $SO_4^{2-}_{\text{токс}}$ – количество миллимолей эквивалентов сульфат-ионов, которое перешло из почвы в водную вытяжку вследствие растворения токсичных солей, ммоль экв/100 г почвы; 0,048 – молярная масса миллимолей эквивалентов сульфат-ионов, г/ммоль экв.

Сравнение двух способов расчета содержания SO_4 гипса с вычитанием из количества сульфатов в 0,2М HCl вытяжке общего количества SO_4^{2-} в водной вытяжке и расчетного количества токсичных сульфатов ($SO_4^{2-}_{\text{токс}}$) показывает следующее. Относительная оценка расхождения между двумя способами расчета составляет от 14 до 145% при содержании гипса в почвах $<1\%$. При содержании гипса в почвах $>5\%$, относительная оценка расхождения между двумя способами расчета не превышает 13%. Следовательно, использование величины $SO_4^{2-}_{\text{токс}}$ для вычисления содержания SO_4 гипса приводит к меньшему занижению результатов определения гипса при его низком содержании ($<1-2\%$) в почвах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что солевая вытяжка в среднем извлекает из почв несколько больше сульфатов, чем солянокислая. Проведенные статистические расчеты позволяют утверждать о значимых различиях ($\alpha = 0,05$) между сравниваемыми методами. Возможно, эти различия связаны с тем, что ионная сила 1М раствора NaCl с pH 2,0 в 5 раз выше, чем ионная сила 0,2М раствора HCl.

Расчеты показали, что относительная оценка расхождения между методами, как правило, не превышает 10% при содержании сульфатов, извлекаемых из почв вытяжками, $>0,30\%$. При содержании сульфатов в почвах $<0,30\%$ относительная оценка расхождения между сравниваемыми вытяжками существенно выше и составляет от 10 до 70%.

Следовательно, сопоставление результатов определения сульфатов традиционной солянокислой и солевой вытяжками возможно, если их содержание в почвах превышает 0,30% и допустимое относительное внутрилабораторное расхождение для каждого из методов составляет не более 10%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Айдинян Р.Х., Иванова М.С., Соловьева Т.Г. Методы извлечения и определения различных форм серы в почвах и растениях. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1975. 22 с.

Андронов А.М., Копытов Е.А., Гринглаз Л.Я. Теория вероятностей и математическая статистика. СПб.: Питер, 2004. 461 с.

Ариунушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 487 с.

Боровиков В.П. Популярное введение в программу STATISTICA. М.: Компьютер Пресс, 1998. 267 с.

Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 271 с.

Вуколов Э.А. Основы статистического анализа. Практикум по статистическим методам и исследованию операций с использованием пакетов STATISTICA и EXCEL. М.: Форум: ИНФРА-М, 2004. 464 с.

Гедройц К.К. Химический анализ почвы. Избр. соч. Т. II. М.: Сельхозгиз, 1955. 616 с.

Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 320 с.

Засоленные почвы России / Отв. ред. Л.Л. Шишов, Е.И. Панкова. М.: Академкнига, 2006. 854 с.

Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.

Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 224 с.

Козловский Ф.И. Методы изучения солевого режима почв // Методы стационарного изучения почв. М.: Наука, 1977. С. 88-166.

Метрологическое обеспечение аналитических работ в почвоведении. Методические рекомендации. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1988. 112 с.

Прохорова З.А., Фрид А.С. Изучение и моделирование плодородия почв на базе длительного полевого опыта. М.: Наука, 1993. 190 с.

Руководство по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных минеральных почв / Под ред. Н.Б. Хитрова и А.А. Понизовского. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1990. 236 с.

Хитров Н.Б. Метод определения основных компонентов ионно-солевого состава почвы в одной навеске // Почвоведение. 1984. №5. С. 119-127.

Nelson R.E., Klameth L.C., Nettleton W.D. Determining soil gypsum content and expressing properties of gypsiferous soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1978. V. 42. P. 659-661.

Nelson R.E. Carbonates and gypsum. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties // Agronomy Monograph. № 9. ASA-SSSA, Madison, Wisconsin, USA, 1982. P. 181-197.