

УДК 631.416.4

Дж. К. КОЖЕКОВ, Н. А. ЯКОВЛЕВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТОВ И КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ В ПОЧВАХ

Предложены новые варианты дифференцированного определения карбонатов и карбонатных минералов в почвах. Введение этих методов в практику почвенно-агрохимических исследований даст новые возможности углубленного и массового изучения свойств карбонатных почв нашей страны.

Качественный и количественный составы карбонатов щелочных и щелочноземельных элементов существенно влияют на генезис и плодородие почв. Карбонаты и бикарбонаты натрия оказывают отрицательное влияние на свойства почвы; карбонаты магния в большом количестве токсичны для растений. Однако влияние карбонатов на процессы, происходящие в почве, и на ее свойства выяснены еще недостаточно.

Изучение роли карбонатов в определенной мере тормозится тем, что нет достаточно быстрого и точного метода дифференцированного определения содержания и состава карбонатов и карбонатных минералов в почвах. Наиболее точные методы (термические, рентгеноструктурные, ИК-спектры и т. д.) обычно трудоемки и могут выполняться в хорошо оснащенных лабораториях высококвалифицированными специалистами. Простые газометрические и химические методы позволяют определить лишь общее содержание CO_2 с пересчетом на CaCO_3 . В результате остаются не учтенными другие карбонатные минералы, а содержание кальцита завышается. По общему содержанию карбонатов нельзя судить об их составе, активности, дисперсности, что весьма важно для объяснения свойств почв.

В лаборатории агропочвоведения КиргНИИЗа проводили специальные испытания различных методов с поиском наиболее простых, точных и менее трудоемких методов дифференцированного определения почвенных карбонатов для научно-производственных целей. Исследования показали, что в наибольшей степени данным требованиям отвечают методы Щербины [6] и Друино-Гале [4]. Ниже описываются принципы, ход и техника выполнения этих анализов с оценкой возможностей каждого метода.

Методику, разработанную В. Н. Щербиной для определения карбонатности осадочных пород, мы использовали для определения карбонатных минералов в почвах. Ниже описана та часть методики и прибора (рисунок), которая необходима для использования ее в почвенных исследованиях.

Принцип, на основании которого сконструирован прибор и разработана методика, заключается в том, что тонко измельченные (до состояния пудры) карбонатные минералы почвы различного состава в холодном, слегка подогретом и кипящем 5%-ном растворе соляной кислоты разлагаются с различной скоростью и выделение CO_2 из них происходит с различной интенсивностью.

Основу прибора составляет U-образная стеклянная трубка с наружным диаметром 20 мм и длиной около 100—110 см. Оба колена трубки имеют одинаковую длину, общая длина трубки зависит от абсолютной

высоты местности, где работает прибор. На высоте до 100—200 м длина трубки должна быть около 100 см, на высоте около 700—1000 м — 130—140 см.

К левому концу трубки 1 приваривают стеклянный стаканчик 2 объемом около 100 см³ для сбора жидкости, поднимающейся из трубки 1. К правому концу трубки 1 приваривают тонкую (наружный диаметр 7 мм) изогнутую стеклянную трубку 3. Трубки укрепляют на левой стороне вертикально стоящей деревянной основы 9 прибора, после чего

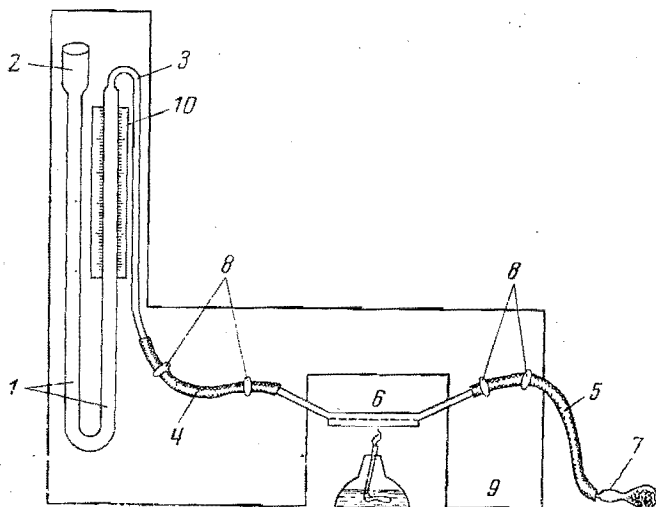


Схема прибора для определения карбонатности осадочных пород (объяснения в тексте)

трубку 1 заполняют жидкостью слабо растворяющей CO_2 (нейтральный керосин или насыщенный раствор NaCl). Уровень жидкости должен быть на 4—6 см ниже верхних концов трубки 1.

На свободный (нижний) конец стеклянной трубки 3 плотно надевают резиновую трубку 4 длиной около 25—30 см. Эту трубку размещают горизонтально, прикрепив ее к деревянной основе прибора с помощью жестяных накладок 8. Сквозь накладки резиновая трубка должна проходить совершенно свободно.

На правой стороне деревянной основы прибора также с помощью двух жестяных накладок в горизонтальном положении укрепляют вторую резиновую трубку 5 длиной около 25 см. Диаметр ее такой же, как и трубки 4. Между правым концом трубки 4 и левым концом трубки 5 против специального выреза в деревянной основе прибора помещают специальный сменный стеклянный патрончик 6, который изготовляют из стеклянной трубки наружным диаметром 20 мм; длина патрончика около 7 см. К концам патрончика приваривают смещенные по диаметру в одну сторону тонкие (наружный диаметр 7 мм) стеклянные трубки, образующие рожки патрончика длиной 5—7 см каждый. Рожки сменные, их должно быть не менее 25—30 штук, объем патрончиков (вместе с рожками) должен быть совершенно одинаковым (примерно 20 или 21 см³). Небольшие отклонения от принятого объема можно устранить, укоротив тонкие рожки патрончика, длина которых может варьировать от 4 до 8 см. Поскольку во время работы патрончики 6 попеременно нагреваются и охлаждаются, их следует обжечь. Резиновые трубки 3 и 4 должны плотно находить на тонкие рожки патрончика.

К свободному правому концу резиновой трубки 5 присоединяют стеклянную пипетку 7, имеющую в средней части шарообразное рас-

ширение диаметром около 4—5 см и снабженную резиновой грушей. Общая длина пипетки около 15 см. Ее свободный конец, изготовленный из стеклянной трубки наружным диаметром 7—10 мм, должен быть слегка оттянут. Диаметр резиновой груши 4—5 см.

Кроме того, необходимо изготовить небольшой стеклянный цилиндр объемом 6—7 см³ с меткой на 5 см³ (для отмеривания соляной кислоты) и 5—10 штук изогнутых стеклянных воронок с длинным (7—8 см) оттянутым концом. С помощью воронок навеску насыпают в патрончик 6. Оттянутый конец воронки должен свободно входить внутрь патрончика 6 через его рожки. Поперечник расширенной части воронки около 3 см.

При работе с прибором навеску в 0,200 г, взятую точно, на аналитических весах, насыпают через изогнутую стеклянную воронку в патрончик 6. Патрончик и воронка должны быть абсолютно сухими. Часть навески, прилипшую к стеклу воронки, тщательно сметают внутрь патрончика кисточкой из ошипанного куриного пера; кисточка должна свободно проходить через оттянутый конец воронки. Затем на тонкие рожки патрончика 6 надевают свободные концы резиновых трубок 4 и 5. Протягивая резиновые трубки сквозь удерживающие их на деревянной основе прибора жестяные накладки, патрончик 6 приводят в вертикальное положение, навеску почвы равномерно распределяют по его дну легкими встряхиваниями.

После этого, нажимая на резиновую грушу, в пипетку 7 набирают 5 см³ 5%-ного раствора соляной кислоты из градуированного цилиндра. При горизонтальном положении пипетки кислота скапливается в ее шарообразном расширении. На свободный конец пипетки, предварительно удалив с него куском ваты остатки соляной кислоты, надевают правый конец резиновой трубки 5. При этом необходимо следить за тем, чтобы жидкость в обоих концах трубки 1 оставалась на одном уровне. Если уровни жидкости в трубке 1 окажутся смещенными, то процесс надевания резиновой трубки 5 на оттянутый конец пипетки следует повторять до тех пор, пока уровни жидкости не совместятся. После этого прибор готов к работе.

Подняв пипетку вертикально, чтобы кислота переместилась в ее оттянутый конец, медленным нажимом на резиновую грушу постепенно, в течение 5—10 сек, соляную кислоту переводят в патрончик 6. После перевода всей кислоты пипетку кладут на стол в горизонтальном положении. Соляная кислота, попадая в патрончик 6, начинает разлагать карбонаты. Выделяющаяся при этом СО₂ увеличивает давление в замкнутом пространстве прибора, имеющем постоянный объем вследствие постоянства объема всех частей прибора, в том числе и патрончика. В связи с этим уровень жидкости в правом конце трубки 1 начинает понижаться, а заполняющая трубку жидкость из левого ее конца перемещается в стеклянный стаканчик 2. При его отсутствии левый конец трубки 1 нужно делать вдвое длиннее.

Понижение уровня в правом конце трубки 1 в общем прямо пропорционально количеству СО₂, выделяющейся из навески, в связи с чем по большему или меньшему понижению уровня можно судить о количестве выделившейся СО₂. Количество это определяют по шкале 10. Шкалу предварительно градуируют с помощью навесок химически чистого СаСО₃ весом 0,25; 0,20; 0,15; 0,10 и 0,05 г. Так как содержание СО₂ в СаСО₃ равно 44%, то мы, принимая навеску равной 0,20 г за 100%, получаем по шкале 6 точек, соответствующих следующему содержанию СО₂: 0% — начальное положение уровня жидкости в правом конце трубки 1; 11% — понижение в правом конце трубки 1 при разложении навески, СаСО₃ весом 0,05 г; 22% соответствует разложению навески 0,10 г; 33% — 0,15 г; 44% — 0,20 г и 55% — 0,25 г.

Промежутки между полученными точками делятся поровну на 11 частей, каждая из которых соответствует содержанию CO_2 в 1% (от навески 0,200 г). Определение шестой точки (по навеске 0,25 г) необходимо для того, чтобы иметь шкалу, показывающую содержание CO_2 в количестве более 44%, как это наблюдается в доломите, магнезите и других карбонатных минералах.

При градуировании шкалы положение точек, кроме нулевой, определяется как среднее из трех понижений уровня для каждой навески. Расхождение в положении этих точек не должно превышать 1 мм.

Шкала действительна только для тех условий (давление и температура), при которых проводили градуировку. При изменении внешних условий (давления или температуры) цена деления изменяется. Поэтому перед каждым новым определением в значение цены деления необходимо вводить поправочный коэффициент, который определяют перед началом работы на приборе и после каждых 5—10 анализов навесок почвы, породы. Поправочный коэффициент находят с помощью стандартных, заготовленных заранее в большом количестве навесок химически чистого CaCO_3 весом 0,20 г. Так как при любых условиях содержание CO_2 в CaCO_3 равно 44%, то любое количество делений, полученных по шкале при разложении навески химически чистого CaCO_3 весом 0,20 г, будет равно 44%. Поэтому поправочный коэффициент вычисляют по формуле $K = x/44$, где K — поправочный коэффициент, на который нужно умножить полученный на шкале отсчет для того, чтобы получить истинное содержание CO_2 ; x — средняя величина отсчета, полученная на шкале при разложении 2—3 контрольных навесок химически чистого CaCO_3 (навеска 0,20 г).

Величина поправочного коэффициента при различных значениях величины x приведена в табл. 1. Она колеблется от 0,936 до 1,0732 в зависимости от колебаний отсчета по шкале при разложении контрольных навесок CaCO_3 весом 0,20 г в пределах от 41 до 47 делений.

Таблица 1

Поправочный коэффициент

Средняя величина отсчета по шкале при разложении контрольных навесок CaCO_3 весом 0,20 г	Величина поправочного коэффициента	Средняя величина отсчета по шкале при разложении контрольных навесок CaCO_3 весом 0,20 г	Величина поправочного коэффициента
44,00	1,000	44,00	1,0000
44,25	0,994	43,75	1,0058
44,50	0,988	43,50	1,0115
44,75	0,982	43,25	1,0174
45,00	0,977	43,00	1,0233
45,25	0,972	42,75	1,0293
45,50	0,976	42,50	1,0353
45,75	0,961	42,25	1,0415
46,00	0,960	42,00	1,0476
46,25	0,951	41,75	1,0539
46,50	0,946	41,50	1,0602
46,75	0,941	41,25	1,0667
47,00	0,936	41,00	1,0732

После сборки и градуировки прибора проводят контрольные измерения тонко измельченных навесок чистых карбонатных минералов. Тонкое измельчение минералов и почвы необходимо для равномерного их разложения. Контрольное измерение позволит убедиться в некоторых особенностях разложения этих минералов.

Кальцит очень бурно реагирует с холодным 5%-ным раствором соляной кислоты. Патрончик заполняется пеной, которая может выбрасываться в резиновые трубки 4 и 5. Чтобы избежать этого, кислоту сле-

дует подавать в патрончик постепенно (но не дольше 10—15 сек.). Разложение навески химически чистого кальцита весом 0,20 г заканчивается через 20—30 сек. по секундомеру. Отсчет по шкале прибора через 30 сек. после введения поправочного коэффициента дает 43,5—44% истинного содержания CO_2 . Точно так же разлагаются манганокальцит и феррокальцит.

Доломит при взаимодействии с 5%-ным холодным раствором соляной кислоты и при отсутствии в нем свободного CaCO_3 не дает бурного вскипания, но выделение CO_2 начинается сразу и хорошо заметно визуально; соляная кислота в патрончике кипит равномерно. Скорость выделения CO_2 в течение первых минут больше, затем замедляется вследствие расходования кислоты. Выделение CO_2 заканчивается через 40—45 мин. Поэтому для ускорения разложения доломита пользуются подогретой кислотой. При содержании в доломите свободного CaCO_3 (примеси) последний реагирует с 5%-ным холодным раствором соляной кислоты также в течение первых 30 сек. Последующие 30 сек. скорость выделения CO_2 уменьшается и становится обычной для доломита. Измерив количество CO_2 , выделившееся за 30 сек. и за 1 мин., по разности можно установить величину примеси кальцита в доломите.

Магнезит вообще не разлагается в холодном 5%-ном растворе HCl , поэтому его подогревают. При нагревании патрончика измерения по шкале проводят только после полного его охлаждения и установления постоянного уровня жидкости в правой части трубки 1. Охлаждение можно ускорить обливанием патрончика холодной водой над фарфоровой чашкой. Легкое нагревание патрончика не вызывает разложения магнезита; для этого необходим сильный и длительный нагрев. Доломит полностью разлагается в слегка подогретой соляной кислоте.

Таким образом, можно одновременно определить в почве кальцит, доломит и магнезит. Кальцит находят по разности между количеством CO_2 , выделившимся за первые 30 сек. и за последующие 30 сек., затем определяют количество доломита. Для этого после отсчета через 1 мин. патрончик слегка подогревают до полного разложения доломита, затем охлаждают и по установившемуся уровню делают отсчет по шкале. Затем кислоту в патрончике снова нагревают до кипения. Если в почве присутствует магнезит, то будет интенсивно выделяться CO_2 . Когда выделение CO_2 прекратится, патрончик охлаждают и делают отсчет по шкале. Последний дает суммарное содержание CO_2 в почве, выделившейся при разложении кальцита, доломита и магнезита. Из него необходимо вычесть количество CO_2 , входящей в кальцит. Магнезиту будет принадлежать то количество CO_2 , которое выделилось после первого охлаждения, последующего нагрева и вторичного охлаждения патрончика. Оставшееся количество в основном принадлежит доломиту. Естественно, этот метод не идеален, но дает приближенное представление о составе и количестве карбонатных минералов.

Для пересчета на кальцит содержание «кальцитовой» CO_2 умножают на коэффициент 2,273 (отношение $\text{CO}_2 : \text{CaO}$ в кальците 1 : 1,273); для доломита содержание «доломитовой» CO_2 умножают на 2,088 (отношение $\text{CO}_2 : \text{CaO} : \text{MgO}$ в доломите 1 : 0,635 : 0,453); для магнезита содержание «магнезитовой» CO_2 умножают на 1,908 (отношение $\text{CO}_2 : \text{MgO}$ в магнезите 1 : 0,908). Расчет усложняется, если присутствуют другие карбонатные минералы (сидерит, анкерит, родохрозит), процесс разложения которых сходен с разложением доломита и магнезита. Однако и в этом случае предлагаемый метод в сочетании с другими дает неплохие результаты.

Точность определения общего содержания CO_2 с помощью описанного прибора зависит от многих причин: от точности взятия навесок почвы, контрольных и градуировочных навесок чистого CaCO_3 ; от аккуратности при насыпании навески в патрончик (даже небольшие поте-

ри уменьшают точность определений); от правильности определения величины поправочных коэффициентов и степени герметичности сочленения резиновых и стеклянных частей прибора. Точность определения количества CO_2 , принадлежащей различным карбонатным минералам, одновременно присутствующим в почве, зависит от навыка в работе, равномерности тонкого измельчения породы (наличие медленно разлагающихся крупинок приводит к ошибкам) и от того, в каком количестве и в каких соотношениях карбонатные минералы содержатся в почве. Наибольшие ошибки наблюдаются при определении малых количеств карбонатных минералов, дающих понижение уровня в пределах 0,5—1,0 деления по шкале. Присутствие карбонатных минералов в количестве 3—5% и выше устанавливается без больших погрешностей.

Определение активных форм карбонатов в почве. Автором этого метода по разным литературным источникам [3, 4] считается Друино-Гале, он применяется главным образом в плодоводстве и виноградарстве для прогноза хлорозных явлений. Сущность метода состоит в извлечении активных карбонатов 0,2*n* раствором щавелево-кислого аммония.

В ходе реакции извлекаются главным образом обменные гидрокарбонатные и биокарбонатные формы кальция и магния, а также частично высокодисперсные карбонатные минералы, содержащиеся в коллоидно-илистых и мелкопылеватых фракциях, т. е. более активные и подвижные формы почвенных карбонатов. Ниже описана методика проведения анализа, где нами дана детализация техники выполнения анализа и формула расчета.

Навеску почвы в 2,5 г помещают в коническую колбу емкостью 0,5 л, в которую наливают 250 см³ 0,2*n* оксалата аммония. Содержимое колбы взбалтывают 2 часа, затем фильтруют. Из фильтра берут аликвоту 20 см³ в колбу емкостью 300 мл, приливают 100 мл дистиллированной воды и 5 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы подогревают до 75—80° и теплым титруют 0,2*n* раствором KMnO_4 до слаборозовой окраски, устойчивой в течение 30—60 сек. В холостом опыте титруют 20 мл раствора оксалата аммония.

Содержание активных форм карбонатов (%) вычисляют по формуле

$$\text{CaCO}_3 = \frac{(T-t) \cdot N \cdot \text{Э} \cdot 100}{n \cdot 1000} = \frac{(T-t) \cdot N \cdot \text{Э}}{n \cdot 10}$$

где *T* — объем KMnO_4 , пошедший на титрование исследуемого раствора; *t* — объем KMnO_4 , пошедший на титрование холостого определения; *N* — нормальность KMnO_4 ; Э — эквивалентный вес CaCO_3 , г.экв; *n* — навеска в титруемом растворе, г.

Описанные выше методы были испытаны на карбонатных почвах и почвообразующих породах Киргизии. Некоторые материалы по сравнительной оценке различных методов приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, метод Шейблера (кальциметрический), широко применяемый в почвоведении, часто дает заниженные результаты; объемный метод Шеина и Роговой [5] из-за длительного взаимодействия (в течение суток) почвы с раствором кислоты зачастую завышает их.

Все названные методы позволяют охарактеризовать только карбонатность почв (определить CO_2). Наиболее полное и правильное представление не только о количественном, но и качественном составе почвенных карбонатов дает метод Щербины. Кроме того, он прост в исполнении и мы считаем, что он наиболее полно отвечает требованиям почвенно-агрохимических исследований. Для иллюстрации в табл. 3 приведены данные по содержанию активных форм карбонатов и сезонной динамике их в почвах Киргизии. Содержание активных карбонатов уменьшается от весны к осени по мере иссушения почвы, повышения

температуры и затухания биологических процессов. Увеличение количества активных карбонатов приводит к некоторому повышению рН почвенного раствора и наоборот.

Таблица 2

Сравнительные данные различных методов изучения почвенных карбонатов

Объект	Глубина, см	Содержание общих карбонатов в виде CaCO ₃ %, по методу			Карбонатные минералы, % от веса почвы			
		Шенна, Роговой	Шейблера	Щербинны	кальцит	доломит	магнезит	
Известняк		Не опр.			86,4	77,3	4,2	3,8
Доломит					77,3	25,0	39,6	7,6
Мрамор					84,1	75,0	4,2	3,8
Каштановая почва	0—20	Нет	Нет	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	90—105	31,0	24,4	25,0	17,5	7,0	0,0	0,0
Серозем обыкновенный (северный)	0—20	1,2	2,5	2,5	2,5	0,0	0,0	0,0
	60—80	5,7	5,4	6,2	3,0	1,8	1,0	1,0
Лугово-сероземная почва	0—20	4,7	Не опр.	5,0	5,0	0,0	0,0	0,0
	100—120	16,5	»	15,0	10,0	2,3	2,1	2,1
Сероземно-луговая темная почва	0—25	40,0	»	35,0	22,5	9,2	2,0	2,0
	60—75	67,1	61,1	67,5	37,5	21,0	6,3	6,3
Серозем светлый богарный	0—15	7,7	Не опр.	7,5	3,7	1,1	2,0	2,0
	70—85	21,0	»	18,0	12,5	4,6	0,4	0,4

Таблица 3

Изменение содержания активных форм (1) карбонатов и рН водной суспензии (2) по сезонам года в пахотных слоях почв Киргизии

Почва	Весна				Лето		Осень	
	ранняя		поздняя		1	2	1	2
	1	2	1	2				
Каштановая	0,5	6,5	4,3	7,4	2,0	7,2	1,0	7,0
Серозем обыкновенный северный	2,0	7,4	2,5	7,6	2,0	7,4	2,0	7,4
Сероземно-луговая	8,0	7,8	8,5	8,0	3,5	7,6	3,9	7,6
Сероземно-луговая темная	26,0	8,0	30,0	8,4	28,0	8,1	25,0	8,0
Серозем (светлый) северный	5,0	7,8	6,0	8,1	5,1	7,9	5,0	7,9

Дифференцированное определение содержания и состава почвенных карбонатов и их активных форм дает ценные сведения для объяснения свойств карбонатных почв, в частности поведения в них азота, фосфора и калия. Эти вопросы освещены в специальных работах [1, 2, 7].

Литература

1. Кожеев Дж. К., Яковлева Н. А., Торокулова А. Карбонаты почв Чуйской долины и их влияние на поведение азота и фосфора. Тр. КиргНИИЗа, вып. XIII, 1975.
2. Кожеев Дж. К., Макаренко В. И. Факторы, влияющие на доступные формы калия в почвах Киргизии. Изв. ВОП Киргизии, вып. 10, 1976.
3. Пенков М. Д., Парашкевов П. П. Содержание общего и активного CaCO₃ в главных почвенных типах Болгарии и значение его для виноградарства. Докл. ВАСХНИЛ, вып. 12, 1959.
4. Петербургский А. В. Практикум по агрономической химии. Изд. 5-е М., 1963.
5. Шейн А. В., Рогова А. А. Определение CO₂ в твердых материалах, известняках, доломитах и других породах, содержащих карбонаты. Метод. мат. для лаборатории геологических управлений. Бюл. ВИМС, № 3, 1962.
6. Щербина В. Н. О методике массового определения карбонатности осадочных пород. Тр. Ин-та геол. наук АН БССР, вып. 1, Минск, 1958.

7. Яковлева Н. А. Содержание и состав карбонатов в почвах Чуйской долины Киргизской ССР и их значение в применении азотных удобрений. Автореф. дис. Фрунзе, 1973.

Киргизский научно-исследовательский
институт земледелия

Дата поступления
22.X.1976 г.

D. K. KOZNEKOV, N. A. YAKOVLEVA

**DETERMINATION OF CARBONATES AND CARBONATE
MINERALS IN SOILS**

The paper deals with the description of principles and techniques of analyses for determination of carbonate minerals in soils (by the method of Shcherbina) and of more mobile and active forms of carbonates (by the method of Drouineau-Galet) allowing a rather rapid and reliable determination of content and composition of carbonates and carbonate minerals in different soils.
