

УДК 631.417

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ К ВАЛОВОМУ АНАЛИЗУ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ЛЕСОСТЕПНЫХ ПОЧВ

*А.Г. Корнилова, А.А. Шинкарев, Т.З. Лыгина,
К.Г. Гиниятуллин, Р.Р. Гильмутдинов*

Аннотация

Для оптимизации профильного изучения структурно-вещественного состава почв в части валового элементного анализа использована подготовка образцов, позволяющая удалять карбонаты и органическое вещество, нивелировать различия в составе обменных катионов, не вызывая изменений в реальной структуре силикатных минеральных фаз. Изучено распределение оксидов элементов и их молекулярных отношений в профилях двух лесостепных почв, развитых на рыхлых отложениях, типичных для Среднего Поволжья. Предварительная обработка почв 1 моль/л CH_3COOH и 30% H_2O_2 обеспечивает получение более реалистичной информации о процессах, которые имели место в ходе развития почв, и их механизмах.

Ключевые слова: почва, валовой элементный анализ, удаление карбонатов, удаление органического вещества.

Введение

Одной из самых сложных проблем в геохимии и геологии является получение информации о ненаблюдаемых процессах, которые привели к наблюдаемому пространственному строению геологических объектов [1]. Возраст почв оценивается сотнями и тысячами лет, тогда как их системное изучение началось немногим более ста лет назад. Поэтому с аналогичной проблемой сталкиваются и в почвоведении при реконструкции генезиса почв, характерной чертой которого является, в частности, структурно-вещественное преобразование горных пород и минералов, например, инконгруэнтный гидролиз. И в том и в другом случае отправным фактическим материалом являются чаще всего содержания химических элементов в природных объектах в форме оксидов и их производные – отношения содержаний или геохимические коэффициенты. Они все шире используются в последние десятилетия для исследования вещественного состава палеопочв, разновозрастных погребенных почв археологических памятников и современных почв в качестве фоновых с целью реконструкции древних условий почвообразования и осадконакопления и в конечном итоге – палеоклимата [2–4]. При этом чаще всего не учитываются некоторые специфические особенности почвы как объекта исследования.

В верхней части профиля картину искажает биологическая аккумуляция элементов в органо-минеральной форме. При обычном пересчете на прокаленную (или «безгумусную») навеску элементы, не имевшие отношения к собственно мелкозему, считаются входящими в его состав. В нижней части профиля,

в которой картину искажает вторичная аккумуляция карбонатов, могут присутствовать и соосадившиеся фазы. Поэтому также условен и пересчет на бескарбонатную навеску. Определенные коррективы в результаты валового анализа могут вносить и вариации в количестве и составе обменных катионов. Простые расчеты показывают, что при обычной для верхней части профиля целинных лесостепных почв емкости катионного обмена 50–60 ммоль (экв.)/100 г и степени насыщенности основаниями 70–90% содержание обменного Ca^{2+} может составлять вплоть до половины от валового. В этой ситуации полезным инструментом могут быть проверенные временем процедуры подготовки почвенных образцов, позволяющие удалять карбонаты и органическое вещество (ОВ), не вызывая изменений в реальной структуре силикатных минеральных фаз.

При подготовке почвенных проб к анализу гранулометрического состава (ГС) для разрушения и удаления карбонатов по международному стандарту используется обработка 1 моль/л HCl [5], а в отечественной практике – последовательная обработка сначала 0.2 моль/л, а затем 0.05 моль/л HCl [6]. Аналогичная пробоподготовка используется перед оценкой емкости катионного обмена почв, содержащих труднорастворимые карбонаты и гипс [7]. Однако подкисление может разрушить первичную минеральную структуру слоистых алюмосиликатов, а при достаточно длительном воздействии HCl любой концентрации глинистые минералы, содержащие железо, могут частично деградировать. Поэтому при подготовке рыхлых и слабосцементированных песчано-алевритовых пород к минеральному анализу для удаления карбонатного цемента, наряду с растворами HCl , используют также 5–7%-ную (0.9–1.2 моль/л) уксусную кислоту [8]. За рубежом для этой цели принято использовать 1 моль/л ацетатно-натриевые буферные смеси с рН 4.8–5.0 и концентрацией CH_3COOH от ~0.5 моль/л [9] до ~1 моль/л [10] с указанием [9], что скорость растворения может быть увеличена понижением рН буферного раствора со ссылкой на работу [11]. В этой работе для удаления карбонатов образцы смектитсодержащих пород обрабатывали в течение 2 недель ацетатно-натриевыми буферными смесями с рН 5.0, 4.5, 4.0, 3.5, 3.0, и 2.5 и, кроме того, растворами CH_3COOH (0.3 и 3 моль/л) и HCl (0.1 и 1 моль/л). Для буферной смеси с рН 2.5 концентрация CH_3COONa составляла 0.1 моль/л, а CH_3COOH – 7 моль/л. При этом даже для образца с высоким содержанием смектитовой компоненты на спектрах дифракции от ориентированных препаратов фракции < 2 мкм структурные изменения не обнаруживались, тогда как использование сильной кислоты HCl вызвало изменения в картинах рентгеновской дифракции. Авторы пришли к выводу, что смеси CH_3COONa – CH_3COOH в диапазоне рН от 2.5 до 5.5 могут без опасений использоваться для удаления свободных карбонатов из почв [11]. Поэтому есть все основания выбрать обработку 1 моль/л CH_3COOH как наиболее предпочтительную.

Обработка H_2O_2 обычно используется перед анализом ГС [5, 9] и рентгенографическим фазовым анализом тонкодисперсных минералов [10, 12, 13]. В обоих случаях удаление из почвенного образца ОВ необходимо для максимально полной его дезагрегации перед приготовлением устойчивой суспензии. Гораздо реже обработка H_2O_2 применялась для оценки вклада ОВ в свойства почвы, например сорбционные [14]. Обработка H_2O_2 может рассматриваться как имитация биохимической деструкции ОВ, которая в значительной степени

также является окислительным процессом. Поэтому в последние годы H_2O_2 стали использовать для препаративного отделения устойчивого к биологической атаке инертного пула органического углерода [15, 16]. Вариации в способах включают различия в концентрации H_2O_2 , pH и температуре реакционной смеси. Стандарт ISO 11277 [5] при подготовке почв к анализу ГС предписывает использование H_2O_2 (15%) при слабом кипячении. В руководствах для лабораторий США при подготовке почв к минеральному анализу рекомендуется многократная обработка H_2O_2 (30%), нагретой до 70 °C [12] или до 90 °C [9]. Распределение инертного органического углерода в профилях подзола и бурозема [15] изучали после окисления ОВ H_2O_2 (30%) при 40 °C добавлением свежих порций H_2O_2 ежедневно в течение 20–40 дней.

В приведенных выше примерах значение pH окисляющего раствора не фиксируется. Вместе с тем в литературе есть указания, что «незабуференный раствор H_2O_2 может вызывать хотя и кратковременное, но довольно сильное подкисление (на 1–3 единицы pH) суспензий илистых фракций в кислых почвах и частичное растворение наиболее тонкодисперсных кристаллитов и прослоек гидроксидов Fe и Al в минералах группы почвенных хлоритов» [17, с. 110–111]. Наиболее вероятной причиной этого явления может быть образование карбоксильных групп по месту разрыва наименее устойчивых к обработке H_2O_2 -связей (например, $-CH=CH-$). Появление новообразованной фазы оксалата кальция в почвах при обработке H_2O_2 давно известно [18], и в авторитетном руководстве по анализу почв [13] рекомендуется предварительно декальцировать образцы, содержащие карбонаты. Возможность растворения гидроксидов Fe и Al также обсуждалась давно, и те же авторы [18] нашли значительное количество оксалатных комплексов Al и Fe(III) в H_2O_2 -экстрактах почв с высоким содержанием рентгеноаморфных компонентов. Снижение содержания в почве оксалаторастворимых форм Si, Fe, Al и Mn после обработки H_2O_2 было чуть позже продемонстрировано в другой работе [19]. Поэтому можно допустить, что в ряде случаев определенные преимущества будет давать удаление ОВ забуференным раствором H_2O_2 [10, 20]. К такой ситуации целесообразнее подходить прагматически. Действительно, H_2O_2 до сих пор остается наиболее часто используемым реагентом, обеспечивающим максимальную деструкцию ОВ, чтобы облегчить исследование неорганических компонентов или оценить вклад ОВ в почвенные свойства по разности. Однако из-за разнообразия целей, которые могут преследоваться при удалении из почвенных образцов ОВ, какого-либо универсального способа обработки почв H_2O_2 пока не предложено. Проще в каждом конкретном случае акцентировать внимание на тех артефактах пробоподготовки, которые реально могут быть устранены или сведены к минимуму. Поэтому существуют все предпосылки для того, чтобы использовать предварительную обработку профильных образцов 1 моль/л CH_3COOH и 30% H_2O_2 для получения более реалистичной информации о процессах, которые имели место в ходе развития почв и их механизмах.

Цель работы – сравнение картин профильного распределения элементов, получаемых по обычной прописи валового химического анализа почв и при пробоподготовке, включающей удаление ОВ и карбонатов.

1. Объекты и методы

В экспериментах использованы профильные образцы целинных лесостепных почв: темно-серой лесной легкоглинистой почвы (Алексеевский административный район Республики Татарстан (РТ)) и выщелоченного среднемоющего тучного легкоглинистого чернозема (Камско-Устьинский административный район РТ). По данным минералогического анализа глинистой фракции материнскими породами для изученных почв были алеврит казанского яруса пермской системы и четвертичный карбонатный делювиальный суглинок соответственно. Исходная вертикальная однородность почвообразующих пород показана по отношениям концентраций Ti, Zr и Y [21].

Определение валового химического состава проводили на ИСП-спектрометре Optima-2000DV и масс-спектрометре ELAN-9000 производства Perkin Elmer. Для вскрытия анализируемых образцов использовали сплавление с $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [22–24] с последующим выщелачиванием сплава водой и соляной кислотой. Для контроля применяли стандартные образцы сравнения, аттестованные на содержание определяемых элементов и имеющие минеральный состав, близкий к анализируемым пробам.

Определение железа несиликатных соединений проводили по методу Мера – Джексона [25]. Определение CO_2 карбонатов для пересчета данных валового анализа на бескарбонатную массу почвы проводили титриметрическим методом в соответствии с отраслевым стандартом [26].

Для удаления карбонатов и ОВ образцы обрабатывались раствором 1 моль/л CH_3COOH , отмывались дистиллированной водой, затем в течение 15–20 дней подвергались многократной обработке H_2O_2 (30%) при комнатной температуре. Последующие операции включали отделение осадка центрифугированием, его высушивание и гомогенизацию.

2. Результаты и их обсуждение

При температуре 950 °С удаляется химически связанная вода, ОВ и CO_2 карбонатов. Между содержанием гумуса и величиной потери массы при прокаливании (ППП) в верхней бескарбонатной части профилей обнаруживается очень тесная корреляционная связь ($r = 0.99$). Поэтому полноту удаления карбонатов и ОВ можно оценить по профильным распределениям величин PPP и содержания CaO. После обработок образцов 1 моль/л CH_3COOH и 30% H_2O_2 эти величины по профилям лесостепных почв становятся практически постоянными (рис. 1).

Аналогичным образом после обработок уменьшается суммарное содержание оксидов Ca, Mg, K и Na и нивелируются картины его профильного распределения (рис. 2), что можно уверенно отнести к вытеснению обменных оснований и удалению карбонатов при обработке 1 моль/л CH_3COOH . Содержание SiO_2 в минеральной окристаллизованной части почв, напротив, увеличивается. Становится отчетливо видно, что с глубиной содержание кремния снижается и стабилизируется по мере приближения к исходной породе (рис. 2). Косвенно это может свидетельствовать об относительном накоплении в процессе внутрпочвенного выветривания более устойчивого в гипергенных условиях кварца, причем эта тенденция сильнее выражена для темно-серой лесной почвы.

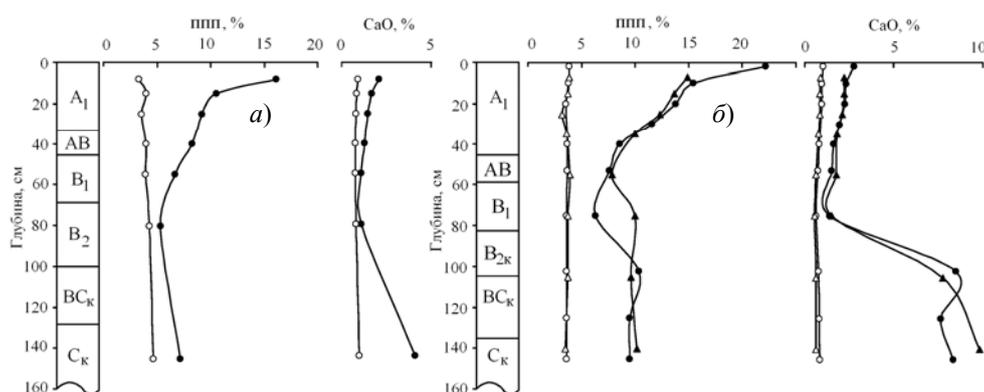


Рис. 1. Профильные распределения потери массы при прокаливании и содержания CaO (на прокаленную массу почвы) в темно-серой лесной почве (а) и выщелоченном черноземе (б) до (●▲) и после (○△) удаления карбонатов и органического вещества

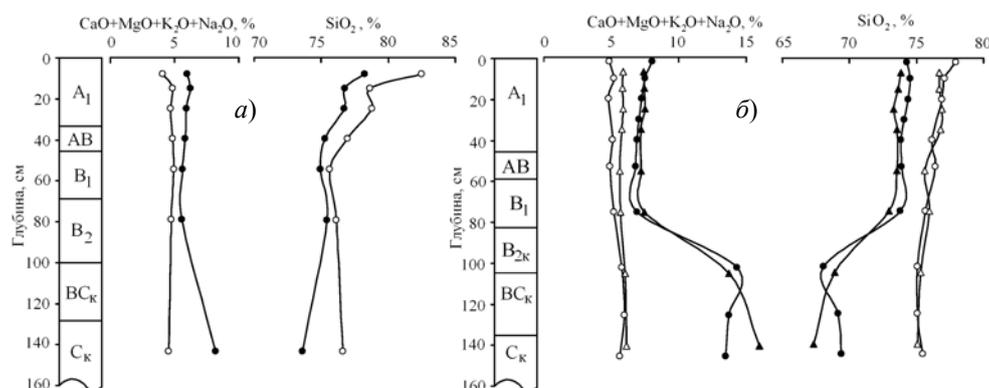


Рис. 2. Профильные распределения общего содержания CaO + MgO + K₂O + Na₂O и SiO₂ (на прокаленную массу почвы) в темно-серой лесной почве (а) и выщелоченном черноземе (б) до (●▲) и после (○△) удаления карбонатов и органического вещества

По данным валового химического анализа почв могут быть рассчитаны геохимические коэффициенты выветривания, подробный обзор которых приведен в работе [27]. Ключевым процессом гидролитического выветривания силикатных пород является трансформация полевого шпата в глинистые минералы, сопряженная с мобилизацией и последующим выносом Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺. Одним из конструктивных подходов к количественной оценке изменения их содержания оказался индекс выветривания *MWPI* [28]:

$$MWPI = \frac{(Na_2O + K_2O + CaO + MgO)}{(Na_2O + K_2O + CaO + MgO + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)} \cdot 100,$$

где оксиды элементов представлены в молекулярных количествах, а как немобильные фазы рассматриваются SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃. Наименее выветренные породы имеют самые высокие значения индекса.

При расчете геохимических коэффициентов выветривания силикатных пород в соответствии с их физическим смыслом предполагается, что все катионы Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺ входят в состав силикатных минералов. В геохимии принято,

что если в расчетные формулы входит величина содержания СаО, то для карбонатсодержащих пород она должна характеризовать только силикатные фазы [29]. Обычной практикой уточнения данных валового анализа почв является определение CO_2 карбонатов и пересчет результатов на прокаленную бескарбонатную массу. При этом содержание CO_2 карбонатов приписывают CaCO_3 и из общего содержания СаО вычитают количество карбонатного оксида кальция. Однако карбонатные горизонты лесостепных почв могут содержать заметные количества доломита, а среди минералов группы кальцита очень распространена способность к образованию изоморфных смесей, причем это особенно касается Mg. Кроме того, при валовом анализе лесостепных почв с их высокими показателями емкости катионного обмена и насыщенности основаниями приписывание общего содержания оксидов Са, Mg, К и Na силикатным фазам слишком условно даже для бескарбонатной части профиля.

Традиционная корректировка данных проводилась по результатам валового анализа образцов, отобранных в 4-кратной повторности, по схеме предложенной американскими почвоведом для характеристики почвенного индивидуума [30]. Профильные образцы отбирались из четырех вертикальных колонок шириной 10 см, расположенных по две на противоположных боковых стенках разреза так, что расстояние между ними составляло 1 м. Пересчет результатов валового анализа на прокаленную бескарбонатную почву приводит к сглаживанию кривой распределения содержания СаО в нижней части профиля темно-серой лесной почвы (рис. 3). Остается лишь максимум в верхней части профиля, не имеющий отношения к собственно силикатным фазам. В то же время для выщелоченного чернозема содержание силикатного СаО в карбонатной части профиля сильно уменьшается, а содержание MgO, напротив, возрастает. На расчетах индекса выветривания это отражается таким образом, что максимальные значения *MWPI* наблюдаются в верхней (биологическая аккумуляция Са) и карбонатной (прибавка в содержании MgO) частях профиля (рис. 4, б). Наименьшее значение *MWPI* отмечается для иллювиального горизонта. Вытеснение обменных оснований и удаление карбонатов и ОВ приводят не только к существенному снижению значений *MWPI*, но и позволяют обнаружить хотя и слабовыраженную, но реалистичную тенденцию к накоплению более выветренных минералов в верхней части профиля.

В практике геохимических исследований также широко используется индекс химического изменения (*CIA*) [31], который определяется как

$$CIA = \left[\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \right] \cdot 100,$$

где оксиды элементов представлены в молекулярных количествах. Значения *CIA* по мере выветривания растут, приближаясь к 100 (у каолинита).

Расчеты значений *CIA* по результатам валового анализа образцов после их обработки 1 моль/л CH_3COOH и 30% H_2O_2 , так же как и в случае *MWPI*, показывают, что реальная степень выветренности минеральных силикатных фаз существенно выше, чем по данным анализа исходных профильных образцов, пересчитанным на прокаленную бескарбонатную массу почвы. Но и в том и в другом варианте расчета *CIA* наименее выветренной оказывается гумусовая часть профиля. Полученные нами результаты не согласуются с распределениями

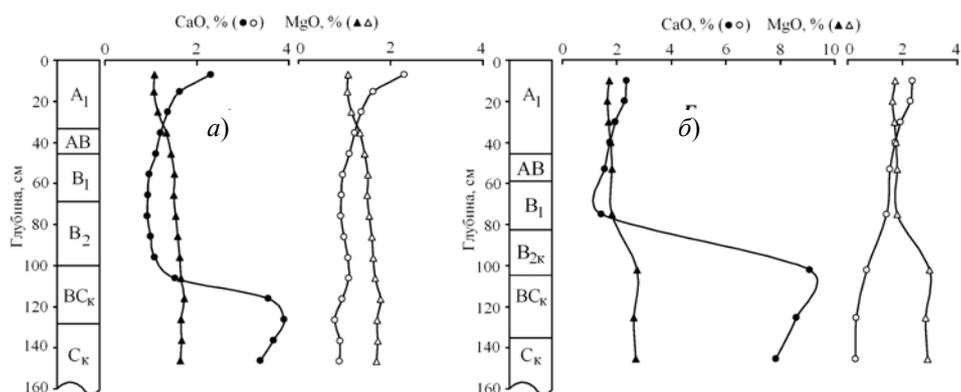


Рис. 3. Профильные распределения общего содержания CaO и MgO при расчете на прокаленную массу почвы (●▲) и на прокаленную бескарбонатную массу почвы (○△) в темно-серой лесной почве (а) и выщелоченном черноземе (б)

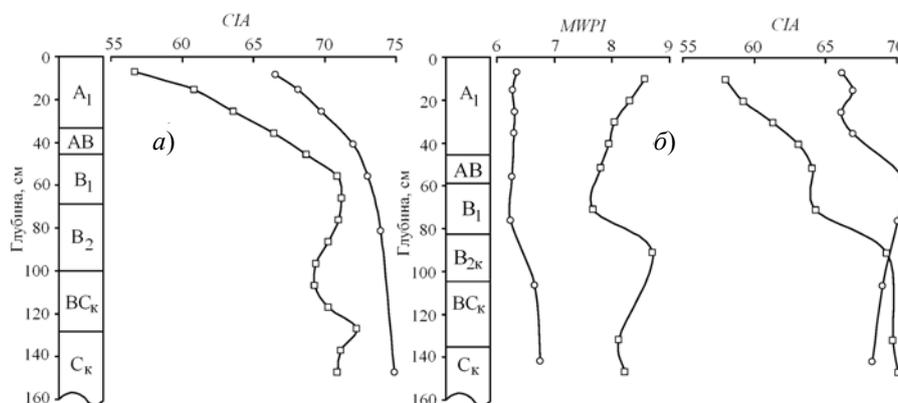


Рис. 4. Распределение значений геохимических коэффициентов выветривания в профиле темно-серой лесной почвы (а) и выщелоченного чернозема (б) при расчете содержания CaO, MgO, K₂O, Na₂O и Al₂O₃ на прокаленную бескарбонатную массу почвы (□) и на прокаленную массу почвы после удаления карбонатов и органического вещества (○)

CIA в профилях почв черноземно-солонцового ряда лесостепных почв Барабинской равнины [3]. В этих почвах было обнаружено уменьшение значений CIA при переходе к карбонатной части профилей. Однако внешне реалистичная резкая дифференциация профилей по степени выветривания, очевидно, была обусловлена использованием при расчете CIA валового содержания CaO без поправок на содержание CaCO₃.

Таким образом, при профильном подходе к исследованию почв в каждом конкретном случае необходим критический анализ интерпретационных возможностей геохимических коэффициентов выветривания. В гумусовых горизонтах почв реализуются принципиально иные способы достижения относительной устойчивости системы, чем в корях выветривания [32], и при мобилизации и выносе полуторных оксидов из верхней части профиля выбор Al₂O₃ в качестве единственной немобильной фазы слишком условен.

Действительно, вниз по профилю выщелоченного чернозема содержание полуторных оксидов заметно изменяется, причем картины изменений по данным

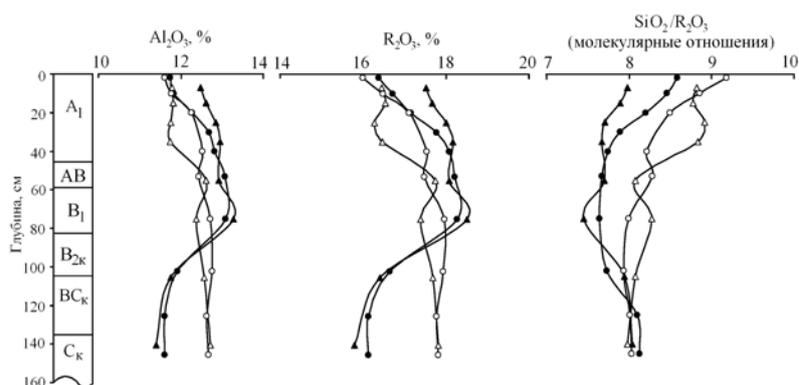


Рис. 5. Профильные распределения содержания Al_2O_3 и R_2O_3 (на прокаленную массу почвы) и значений $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ в выщелоченном черноземе до (\bullet , \blacktriangle) и после (\circ , \triangle) удаления карбонатов и органического вещества

валового анализа исходных образцов и образцов после удаления карбонатов и ОВ существенно отличаются друг от друга (рис. 5). При традиционной пробоподготовке наблюдается снижение отношения $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ от верхней части профиля к горизонту B_1 , а затем повышение показателей к почвообразующей породе. Такая картина достаточно типична для выщелоченных черноземов РТ [33] и обычно интерпретируется как вынос глинистых минералов из верхних горизонтов в иллювиальные, что приводит к обеднению полуторными оксидами верхней части профиля и относительному обогащению ими горизонта В.

Однако при валовом анализе образцов после удаления карбонатов и ОВ наблюдается уменьшение отношения $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ вниз по профилю и стабилизация его по мере приближения к материнской породе. В первом приближении это означает, что мобилизация и транспорт полуторных оксидов при гравитационном перемещении почвенных растворов происходит преимущественно в форме, связанной с ОВ, в которой они и аккумулируются в средней части профиля. Это подтверждается и результатами анализа ГС фракции с размером частиц < 10 мкм, выделенной из профильных образцов после удаления карбонатов и ОВ [34], когда не было обнаружено никакой закономерной дифференциации профиля выщелоченного чернозема по содержанию тонкодисперсных фракций.

Тем не менее существует серьезное возражение против того, чтобы уверенно интерпретировать различия между молекулярными отношениями $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ в профилях лесостепных почв до и после последовательной обработки 1 моль/л CH_3COOH и 30% H_2O_2 как результат селективного удаления Fe и Al, связанного с почвенным ОВ. Оно обусловлено вполне вероятной возможностью растворения несиликатных форм Fe и Al за счет комплексообразования с низкомолекулярными органическими соединениями, содержащими кислые ОН-группы и донорные атомы O и N, образующимися при пероксидной дефрагментации ОВ. Пирофосфатный метод определения Fe, связанного с ОВ, мало-селективен [13], и в этой ситуации наиболее надежным тестом будет определение «аморфных» и окристаллизованных форм R_2O_3 в почвенных образцах до и после удаления карбонатов и ОВ.

Определение несиликатных соединений Fe и Al по Мера – Джексону четко показало, что последовательная обработка 1 моль/л CH_3COOH и 30% H_2O_2

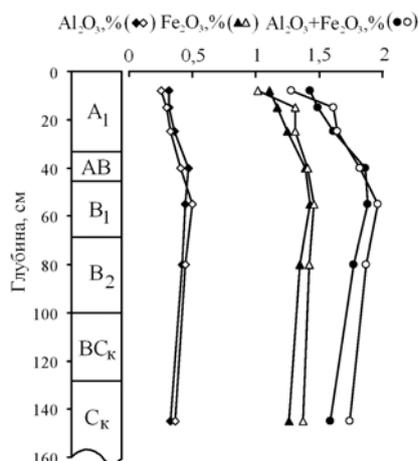


Рис. 6. Содержание форм R_2O_3 , экстрагируемых обработкой дитионит-цитрат-бикарбонатом (на прокаленную массу почвы) в профильных образцах темно-серой лесной почвы до (●▲■) и после удаления карбонатов и органического вещества (○△□)

не приводит к снижению содержания экстрагируемых обработкой дитионит-цитрат-бикарбонатом (ДЦБ) форм R_2O_3 (рис. 6). Подобные результаты были получены в работах, связанных с изучением устойчивого пула ОВ в почвах [35, 36], когда для удаления неустойчивых к окислительной деструкции органических компонентов из 12 образцов различных лесных почв была использована обработка 6% NaOCl (pH 8.0). При этом практически не изменилось содержание как ДЦБ-экстрагируемых, так и оксалаторастворимых форм Fe и Al [35]. Для нижней части исследованных нами почвенных профилей, напротив, отмечается небольшое увеличение содержания несиликатных форм R_2O_3 после обработок CH_3COOH и H_2O_2 , что, вероятно, связано с удалением карбонатов. В этой связи уместно заметить, что в авторитетном руководстве по анализу почв [13], в отличие от практики применения метода Мера – Джексона, сложившейся в России [25], вообще указывается, что «карбонаты, органическое вещество и растворимые соли должны быть удалены из образца заранее» [13, р. 190], причем как общий подход к удалению ОВ в руководстве приводится именно обработка H_2O_2 .

Заключение

На примере лесостепных почв экспериментально показано, что предварительное удаление карбонатов и ОВ из почвенных образцов перед валовым элементарным анализом позволяет получать реалистичные значения геохимических коэффициентов выветривания и картины их профильного распределения. Предварительная кислотная обработка образцов осадочных пород, содержащих карбонаты, использовалась перед валовым элементарным анализом с целью последующего расчета CIA [37]. Однако в приложении к профильным образцам почв эта операция приобретает специфические особенности. Она необходима, чтобы исключить появление в анализируемых образцах новообразованной фазы оксалата кальция при обработке H_2O_2 . Если же при определении геохимических коэффициентов выветривания в профилях почв используется только кислотная обработка, то и в этом случае ее следует применять ко всем профильным образ-

цам для нивелирования различий в количестве и составе обменных катионов. Что касается простого подхода, основанного на определении CO_2 карбонатов для пересчета данных валового анализа на прокаленную бескарбонатную массу почвы, то он может оказаться слишком грубым и в ряде случаев даже неприемлемым.

По элементному составу почвы оценивают итоги процессов почвообразования, однако понимание их механизмов опирается на фазовый состав. В то же время сравнение данных, полученных при обычной подготовке образцов и после удаления из них карбонатов и ОВ, серьезно расширяет интерпретационный потенциал традиционного валового анализа почв. Например, оно позволяет уверенно констатировать, что в гумусовой части профиля выщелоченного чернозема мобилизованная часть Al_2O_3 и Fe_2O_3 находится преимущественно в форме, связанной с ОВ, причем в той же форме протекали процессы транспорта и аккумуляции R_2O_3 в иллювиальной части профиля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-04-00522).

Summary

A.G. Kornilova, A.A. Shinkarev, T.Z. Lygina, K.G. Giniyatullin, R.R. Gilmutdinov. Optimization of Sample Preparation for Total Elements Determination in the Mineral Part of Forest-Steppe Soils.

For studying depth distribution of major elements in soil profiles, we used preparation of samples which makes it possible to remove carbonates and organic matter without changing actual structure of silicate mineral phases. Such preparation of soil samples also reduces influence of exchange cations on the results of major element chemical analysis. The depth distribution of element oxides and their molecular ratios in profiles of two forest-steppe soils formed in typical for the Middle Volga Region loose deposits were studied. Pretreatment of soils with 1 M CH_3COOH and 30% H_2O_2 provides more realistic information about processes that took place during the formation and evolution of soils and their mechanisms.

Key words: soil, chemical analysis of major elements, carbonate removal, organic matter removal.

Литература

1. Ярошевский А.А. Применение математики в геохимии: некоторые типы задач и методы их решения // Сорос. образов. журн. – 1996. – № 7. – С. 67–73.
2. Sheldon N.D., Retallack G.J., Tanaka S. Geochemical climofunctions from North American soils and application to paleosols across the Eocene–Oligocene boundary in Oregon // J. Geol. – 2002. – V. 110, No 6. – P. 687–696.
3. Елизарова Т.Н., Дитц Л.Ю., Сысо А.И., Смоленцев Б.А., Чичулин А.В., Зыбина Т.В. Современные и реликтовые свойства почв лесостепных ландшафтов Западной Сибири // Сиб. экол. журн. – 2005. – № 5. – С. 871–883.
4. Калинин П.И., Алексеев А.О. Геохимические характеристики погребенных голоценовых почв степей Приволжской возвышенности // Вестник ВГУ «География, Геоэкология». – 2008. – № 1. – С. 9–15.
5. ISO 11277:1998. Soil Quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation. – Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization. – 30 p. – URL: www.iso.ch.

6. *Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А.* Методы исследования физических свойств почв. – М.: Агропромиздат, 1986. – 416 с.
7. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. – 272 с.
8. *Кашик Д.С.* Гранулометрический и морфометрический анализ обломочных пород // Методы минералогических исследований: Справочник. – М.: Недра, 1985. – С. 60–74.
9. Soil Survey Laboratory Methods Manual: Soil Survey Investigations Report No 42. Version 4.0. – 2004. – 700 p. – URL: ftp://ftp-fc.sc.egov.usda.gov/NSSC/Lab_Methods_Manual/SSIR42_2004_print.pdf, свободный.
10. *Tributh H., Lagaly G.* Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. I. Aufbereitung der Proben im Labor // GIT Fachz. Lab. – 1986. – Bd. 30. – S. 524–529.
11. *Rabenhorst M.C., Wilding L.P.* Rapid method to obtain carbonate-free residues from limestone and petrocalcic materials // Soil Sci. Soc. Am. J. – 1984. – V. 48, No 1. – P. 216–219.
12. *Kunz G.W., Dixon J.B.* Pretreatment for mineralogical analysis // Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods / Ed. by A. Klute. – Madison, WI: Am. Soc. Agronomy, 1982. – P. 91–100.
13. *Pansu M., Gautheyrou J.* Handbook of soil analysis. Mineralogical, organic and inorganic methods. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 993 p.
14. *Hwang S., Cutright T.J.* The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a sandy-loam soil // Environ. Pollut. – 2002. – V. 117, No 3. – P. 371–378.
15. *Eusterhues K., Rumpel C., Kögel-Knabner I.* Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation // Org. Geochem. – 2005. – V. 36, No 11. – P. 1567–1575.
16. *Helfrich M., Flessa H., Mikutta R., Dreves A., Ludwig B.* Comparison of chemical fractionation methods for isolating stable soil organic carbon pools // Eur. J. Soil Sci. – 2007. – V. 58, No 6. – P. 1316–1329.
17. *Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпеица И.И.* Глинистые минералы в почвах. – Тула: Гриф и К, 2005. – 336 с.
18. *Farmer V.C., Mitchell B.D.* Occurrence of oxalates in soil clays following hydrogen peroxide treatment // Soil Sci. – 1963. – V. 96, No 4. – P. 221–229.
19. *Lavkulich L.M., Wiens J.H.* Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. – 1970. – V. 34. – P. 755–758.
20. *Pennell K.D., Boyd S.A., Abriola L.M.* Surface area of soil organic matter reexamined // Soil Sci. Soc. Am. J. – 1995. – V. 59, No 4. – P. 1012–1018.
21. *Шинкарев А.А., Корнилова А.Г., Лыгина Т.З., Гиниятуллин К.Г., Гильмутдинов Р.* Использование элементного анализа для оценки исходной вертикальной однородности почвообразующей породы // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2010. – Т. 152, кн. 4. – С. 78–91.
22. ГОСТ 26318.14–84. Материалы неметаллорудные. Метод определения потери массы при прокаливании. – URL: <http://www.bioservic.ru/biogosts/Index/29/29472.htm>, свободный.
23. Инструкция НСАМ № 120-Х «Определение гигроскопической и связанной воды в горных породах и минералах». – М.: ВИМС, 2002. – 18 с.
24. Инструкция НСАМ № 138-Х «Ускоренные химические методы определения породообразующих элементов». – М.: ВИМС, 2005. – 58 с.
25. *Глебова Г.И.* Показатели и методы оценки группового (фракционного) состава соединений химических элементов в почвах // Теория и практика химического анализа почв. – М.: ГЕОС, 2006. – С. 248–309.

26. Инструкция НСАМ № 230-Х «Титриметрическое определение диоксида углерода». – М.: ВИМС, 2009. – 9 с.
27. *Duzgoren-Aydin N.S., Aydin A., Malpas J.* Re-assessment of chemical weathering indices: case study of pyroclastic rocks of Hong Kong // *Eng. Geol.* – 2002. – V. 63, No 1–2. – P. 99–119.
28. *Vogel D.E.* Precambrian weathering in acid metavolcanic rocks from the Superior Province, Villebond Township, South-Central Quebec // *Can. J. Earth Sci.* – 1973. – V. 12, No 12. – P. 2080–2085.
29. *Price J.R., Velbel M.A.* Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks // *Chem. Geol.* – 2003. – V. 202, No 3–4. – P. 397–416.
30. *Drees L.R., Wilding L.P.* Elemental variability within a sampling units // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1973. – V. 37, No 1. – P. 82–87.
31. *Nesbitt H.W., Young G.M.* Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites // *Nature.* – 1982. – V. 299, No 5885. – P. 715–717.
32. *Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Кривари Г.А., Гневашов С.Г.* Использование системного подхода при исследовании глинисто-гумусовых взаимодействий в почвах // *Почвоведение.* – 2003. – № 4. – С. 476–486.
33. *Винокуров М.А., Колоскова А.В.* Черноземы Татарии. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1976. – 197 с.
34. *Шинкарев А.А., Корнилова А.Г., Трофимова Ф.А., Гордеев А.С., Гиниятуллин К.Г., Лыгина Т.З.* Сравнение методов седиментометрии и лазерной дифракции в анализе гранулометрического состава глинистой фракции почв // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* – 2010. – Т. 152, кн. 2. – С. 151–160.
35. *Kleber M., Mikutta R., Torn M.S., Jahn R.* Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons // *Eur. J. Soil Sci.* – 2005. – V. 56, No 6. – P. 717–725.
36. *Siregar A., Kleber M., Mikutta R., Jahn R.* Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents // *Eur. J. Soil Sci.* – 2005. – V. 56, No 4. – P. 481–490.
37. *Goldberg K., Humayun M.* The applicability of the Chemical Index of Alteration as a paleoclimatic indicator: An example from the Permian of the Paraná Basin, Brazil // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* – 2010. – V. 293, No 1–2. – P. 175–183.

Поступила в редакцию
30.03.11

Корнилова Анастасия Геннадиевна – младший научный сотрудник Центрального научно-исследовательского института геологии нерудных полезных ископаемых, г. Казань.
E-mail: Kornilova-anasta@mail.ru

Шинкарев Александр Александрович – доктор биологических наук, профессор кафедры почвоведения Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: Ashinkar@mail.ru

Лыгина Талия Зинуровна – доктор геолого-минералогических наук, профессор, заместитель директора по науке Центрального научно-исследовательского института геологии нерудных полезных ископаемых, г. Казань.

Гиниятуллин Камилль Гашикович – кандидат биологических наук, доцент кафедры почвоведения Казанского (Приволжского) федерального университета.

Гильмутдинов Руслан Равилевич – младший научный сотрудник Центрального научно-исследовательского института геологии нерудных полезных ископаемых, г. Казань.