

## Cuprins

1. INTRODUCERE.....	7
2. RECOLTAREA ȘI PREGĂTIREA PENTRU ANALIZĂ A PROBELOR DE SOL.....	9
2.1. Diferențierea orizonturilor organice de cele minerale .....	9
2.2. Recoltarea probelor de sol .....	10
2.3. Prelucrarea și conservarea probelor de sol .....	17
3. ANALIZA PROPRIETĂȚILOR SOLULUI .....	21
3.1. Determinarea umidității solului .....	21
3.2. Determinarea retenției apei din sol. Determinarea valorii pF.....	23
3.3. Determinarea texturii solului .....	38
3.4. Determinarea densității aparente a solului .....	53
3.5. Determinarea conținutului de schelet al solului .....	63
3.6. Determinarea pH-ului solului .....	65
3.7. Determinarea conținutului de carbonați alcalino-pământoși .....	71
3.8. Determinarea conținutului de carbon organic din sol .....	77
3.9. Determinarea conținutului de azot total din sol .....	89
3.10. Determinarea cationilor schimbabili a H <sup>+</sup> liber și a acidității de schimb a solului .....	98
3.11. Determinarea substanțelor nutritive - macro și microelemente; elemente extrase în apă regală .....	104
3.12. Determinarea conținutului total de elemente din sol (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn) .....	110
3.13. Determinarea conținutului de Fe și Al din sol cu oxalat acid de amoniu .....	115
4. RECOLTAREA PROBELOR DE SOLUȚIE A SOLULUI .....	119
4.1. Tehnici de recoltare .....	119
4.2. Pregătirea și instalarea colectorilor de soluție a solului .....	120
4.3. Echipamentul de prelevare și instalarea lui.....	122
5. ANALIZA PROBELOR DE SOLUȚIE A SOLULUI .....	127
5.1. Parametrii determinați și unități de măsură .....	127
5.2. Determinarea pH-ului soluției solului. Metoda potențiomtrică ....	129

---

5.3. Determinarea conductivității soluției solului .....	132
5.4. Determinarea alcalinității soluției solului .....	136
5.5. Determinarea concentrațiilor anionilor din soluția solului .....	139
5.6. Determinarea concentrațiilor cationilor din soluția solului .....	147
6. ASIGURAREA CALITĂȚII ȘI A CONTROLULUI REZULTATELOR .....	155
6.1. Asigurarea calității și a controlului rezultatelor în analiza solului .....	155
6.2. Asigurarea calității și a controlului rezultatelor pentru soluția solului .....	159
BIBLIOGRAFIE .....	163
Anexe .....	169

## 1. INTRODUCERE

În țara noastră, analizele solurilor forestiere sunt efectuate în următoarele laboratoare:

- laboratorul ICAS București, unde se efectuează analizele pentru cercetare, studii complexe, monitoring, IFN etc;
- laboratorul ICAS Brașov, unde se efectuează analizele pentru amenajarea pădurilor, studii de impact sau de bonitate, analize privind compoziția granulometrică, analize privind proprietățile solului în legătură cu apa, etc;
- laboratorul ICAS Câmpulung Moldovenesc, unde se efectuează mai ales analize privind soluția solului, dar se efectuează și cele referitoare la proprietățile fizico-chimice ale solurilor;
- laboratorul Facultății de Silvicultură și Exploatarea Lemnului din Brașov, unde se efectuează analize pentru teze de doctorat, amenajarea pădurilor etc.

Aceste laboratoare sunt bine dotate cu aparatură, fiind achiziționate, mai ales în ultima perioadă instrumente și aparate performante (set pentru determinarea retenției apei din sol, spectrofotometru cu adsorbție atomică AAS, spectrometru de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv ICP - OES, ion - cromatograf, analizor CHNS, analizor CHN, calcimetru, aparatul cu pipetă pentru determinări granulometrice etc).

În ceea ce privește metodele de analiză însă, există, din păcate, unele neconcordanțe, mai ales față de metodele folosite în ultimul timp pe plan european. Astfel, la noi se determină mai ales (și adeseori numai) pH-ul în apă, în timp ce în alte țări el este determinat obligatoriu în  $\text{CaCl}_2$  și, eventual, opțional în apă; limitele de încadrare a fracțiunilor granulometrice sunt diferite; C organic din sol se determină, adeseori, prin metoda oxidării umede etc. Acest lucru se datorează obișnuinței căpătate cu metodele vechi, siguranței mai mari oferite de aceste metode etc. Și unitățile de măsură în care se raportează rezultatele diferă de multe ori, impediment major mai ales pentru publicarea rezultatelor în reviste străine sau pentru compararea rezultatelor cu cele din alte țări. Din aceste motive, dar și din constatarea că descrierea metodelor de analiză folosite în Pedologia forestieră nu a mai fost făcută de foarte mult timp (există cărți, foarte bune ce-i drept, dar din anii 1970-1980), am considerat oportună editarea și publicarea acestei cărți.

Autorii acestei cărți au participat în ultimii ani la un proiect european de recoltare și analiză a proprietăților solurilor forestiere (FUTMON), având la dispoziție ghiduri, standarde, deplasări în străinătate, intercalibrări efectuate cu alte

laboratoare de prestigiu din domeniu etc.

Partea programului ICP Forests referitoare la recoltarea și analiza probelor de soluție a solului, conform “Submanual on Soil Solution Collection and Analysis“ (Derome et al. 2002), are ca scop:

- determinarea și monitorizarea pe termen lung a tendințelor în chimia soluției solului, ca răspuns la factori de stres (de ex. depuneri acide, modificări climatice);
- lămurirea unor aspecte privind relațiile dintre starea pădurilor și stresul ambiental, în mod special poluarea atmosferică și depunerile acidifiante;
- determinarea bilanțurilor intrări-ieșiri ale ionilor din ecosistemele forestiere corelate cu depunerile atmosferice și practicile forestiere.

## 2. RECOLTAREA ȘI PREGĂTIREA PROBELOR DE SOL PENTRU ANALIZĂ

### 2.1. Diferențierea orizonturilor organice de cele minerale

Partea organică a solului constă (FAO,1988) din resturile organice acumulate la suprafața solului, în condiții de exces sau lipsă de umiditate, în care componenta minerală nu influențează semnificativ proprietățile solului.

CRITERII DE DIFERENȚIERE ÎNTRE COMPONENTA ORGANICĂ ȘI CEA MINERALĂ A SOLULUI:

- dacă solul este saturat cu apă pe o perioadă lungă:
  - minim 18 % carbon organic (sau 30 % materie organică), dacă solul are minim 60 % argilă;
  - minim 12 % carbon organic (sau 20 % materie organică), dacă solul nu are argilă;
  - între 12 % și 18 % carbon organic, dacă solul are argilă cuprinsă între 0 % și 60 %.
- dacă solul nu este saturat cu apă, minim 20% carbon organic.

CRITERII DE DIFERENȚIERE ÎNTRE ORIZONTURILE ORGANICE SATURATE ÎN APĂ (H) ȘI CELE AERATE (O):

- orizontul O este alcătuit predominant din material organic constând din litieră nedescompusă sau parțial descompusă, cum ar fi: frunze, ace, muguri, mușchi și licheni etc, care s-a acumulat la suprafața solului. Orizontul O nu este saturat cu apă pentru o perioadă mai lungă. Partea minerală a acestui orizont reprezintă un mic procent din volumul de sol și, în general, este mai puțin de jumătate din greutatea sa.

- orizontul H este dominat de material organic format prin acumularea materiei organice nedescompuse sau parțial descompuse de la suprafața solului, care este saturată cu apă pentru o perioadă îndelungată.

CRITERII DE DIFERENȚIERE ÎNTRE ORIZONTURILE ORGANICE (O) PROASPETE, PARȚIAL SAU COMPLET DESCOMPUSE:

- **OL** (litiera): acest orizont organic este caracterizat prin acumularea în principal a frunzelor/acelor, mugurilor, resturilor lemnoase (inclusiv scoarța), fructelor etc. Poartă denumirea, în general, de litieră (Klinka et al. 1981, Green et al. 1993, Jabiol et al. 1995, Delecour, 1980). Chiar dacă termenul de litieră se

referă la un strat nealterat, acesta este deja într-un anumit stadiu de descompunere din momentul în care atinge solul, de aceea OL trebuie considerat ca un suborizont al humusului. Marea parte a structurii biomasei este ușor observabilă, deși pot exista anumite fragmentări ale acesteia; frunzele și/sau acele pot fi decolorate sau ușor mărunțite; materia organică (în care părțile de proveniență nu pot fi observate cu ochiul liber) ocupă mai puțin de 10% din volum.

- **OF** (orizontul de fragmentare): este situat imediat sub litieră. Acest orizont organic este caracterizat prin acumularea materiei organice parțial descompuse, provenite mai ales din frunze/ace, muguri sau material lemnos. Acest material este suficient de bine conservat ca să permită identificarea originii plantelor (dar nu identificarea speciei plantei). Proporția materiei organice fine este cuprinsă între 10 % și 70 % din volum.

- **OH** (humusul): se caracterizează prin acumularea materiei organice foarte bine descompuse; structura și natura materialului original nu sunt identificabile. Materia organică fină ocupă peste 70 % din volum. Este parțial coprogenic, în timp ce orizontul OF nu a trecut încă prin corpul faunei solului. Orizontul humifer poate fi adesea nerecunoscut pentru că are o structură glomerulară și poate conține o cantitate mare de material mineral; de aceea poate fi interpretat ca orizontul A al solului (pentru a-l desemna ca orizont organic trebuie ținut cont de criteriile enunțate mai sus).

## 2.2. Recoltarea probelor de sol

**Perioada:** pentru a se reduce variațiile temporale, mai ales cele care pot apărea în orizonturile organice, recoltarea probelor de sol este indicat să se efectueze în perioade cu activități biologice scăzute, cum ar fi iarna, sau în sezonul uscat.

**Modul de lucru:** recoltarea probelor se face separat pentru orizonturile organice față de cele minerale. Orizontul OL trebuie recoltat separat. Orizontul OH se recoltează separat doar dacă are o grosime mai mare de 1 cm; dacă nu, el se recoltează împreună cu orizontul OL. Pentru anumite studii, cele 3 orizonturi (OL, OF și OH) se recoltează separat.

**Litiera** se poate recolta utilizând cadre metalice de diferite dimensiuni (cea mai recomandată fiind cea de 30 x 30 cm) – fig. 2.1. Materiale necesare: cadru metalic, cuțit, pungi de plastic sau hârtie. Mod de lucru: se fixează cadrul metalic pe sol, se delimitează cu ajutorul cuțitului zona de recoltare (în interiorul cadrului metalic), se elimină orice plantă vie din zona de recoltare, se recoltează probele, care trebuie ținute la o temperatură  $< 4^{\circ}$  C. La laborator probele trebuie uscate cât mai curând posibil.



**Fig. 2.1.** Recoltarea litierii cu ajutorul cadrului metalic

#### ORIZONTURILE MINERALE:

Recoltarea probelor de sol se face din profile de sol, realizate cu ajutorul unor cazmale, lopeți, sonde, etc.

Alegerea locului pentru amplasarea profilelor de sol se va face în așa fel încât să fie caracteristic din punct de vedere al unității de relief (sau microrelief), al substratului litologic și al tipului de vegetație, deoarece, ori de câte ori se schimbă unitatea de relief (culme lată sau îngustă, versant, luncă etc), substratul litologic (calcar, gresie, conglomerat etc) sau tipul de vegetație (pădure de rășinoase, foioase, pajiște etc.) se poate schimba tipul, subtipul de sol, sau cel puțin anumite proprietăți ale acestuia (conținut de schelet, profunzime, textură, umiditate etc). La alegerea locului de amplasare a profilelor de sol se vor evita zonele deranjate (poteci, ramblee, deblee etc), zonele erodate sau colmatate.

La executarea profilului de sol se va ține cont de următoarele indicații generale:

- în plan, profilul de sol va avea o formă dreptunghiulară, cu adâncimea până la nivelul materialului parental, eventual până la roca de bază și cu lățimea de 2 m;
- pământul scos din profil se va arunca numai în dreapta sau stanga sa, fără a se deranja solul și litiera de deasupra profilului;
- pe versanții înclinați, profilul se va executa cu frontul său spre amonte, iar în terenuri plane, descoperite, se va orienta în așa fel încât să fie bine luminat de soare (spre a distinge bine culorile sau nuanțele, eventual pentru a se executa fotografii);
- frontul profilului se va curăța cu șpaclul sau cu un cuțit.

Pentru recoltarea probelor de sol, se împerspătează peretele profilului cu un șpaclu și se delimitează prin linii orizontale orizonturile genetice de sol. Recoltarea probelor se face de jos în sus, adică de la baza profilului spre

partea sa superioară. Dacă un orizont de sol are o grosime mai mare, se vor recolta două sau mai multe probe de la adâncimi diferite. Pentru recoltarea probei, se înfinge la baza intervalului de recoltare o cazma bine curățată și, cu ajutorul unui cuțit sau șpaclu, se recoltează sol din întreaga lățime a intervalului. Materialul recoltat se fărâmițează și omogenizează și apoi se introduce într-un săculeț de pânză sau într-o pungă de plastic. La fiecare pungă se pune o etichetă (sau se scrie cu markerul pe ea), pe care se scrie locația (OS, UP, ua), data recoltării, orizontul, adâncimea, numele celui care a recoltat etc. Pungile cu probele de la același profil se pot lega între ele, pentru a nu se amesteca.

Recoltarea probelor de sol se poate face și cu ajutorul kiturilor de sol. Acestea pot fi de 2 tipuri:

#### KIT DE SOL CU SUPORT DESCHIS DE CILINDRI

Se folosește pentru a recolta probe de sol deasupra nivelului apei freatice, până la o adâncime de 2 m. Pentru recoltarea probelor, el folosește cilindri cu diametru de 53 mm sau 63 mm.

Supportul deschis de cilindri se potrivește cu un cilindru (2) care e împărțit în două: o parte este sudată la tija sondei (6), iar cealaltă este atașată printr-un mâner (4) la o balama (3). Cilindrul de recoltare se introduce aproximativ 1 cm în cele 2 jumătăți ale cilindrilor. Cilindrul se atașează de kit atunci când manșonul (5) e așezat aproape sub mâner (4) - fig. 2.2.

#### Utilizare:

1. Se assemblează tija kitului.
2. Se folosește burghiul Edelman/Riverside pentru realizarea forării la adâncimea dorită.
3. Se fixează suportul deschis de cilindri în partea superioară cu ajutorul mânerului de plastic.
4. Se rotește manșonul (5), astfel încât suportul de cilindri să poată fi deschis.
5. Se introduce un cilindru de recoltare în suportul său, acesta având o lungime mai mare, astfel încât vârful ascuțit al cilindrilor exterior să intre în sol.
6. Se rotește manșonul (5) sub mâner, astfel încât cilindrul să fie cât mai stabil.- fig. 2.3.
7. Permiteți suportului cilindrilor și mânerului să ajungă în partea de jos a forării. Realizați un marcaj de referință pe tijă astfel încât să fie ușor de determinat adâncimea la care suportul de cilindri trebuie împins în sol.

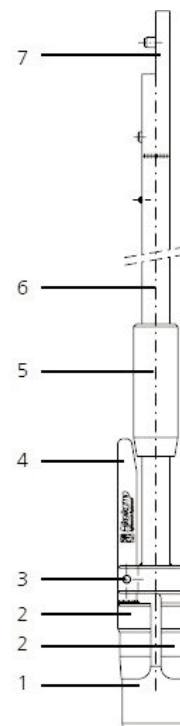


Fig. 2.2. Kit pentru recoltarea probelor de sol



8. Se împinge suportul de cilindri perpendicular, astfel încât cilindrul de recoltare să se umple. Cu toate acestea, trebuie evitată împingerea prea adâncă a suportului, pentru a evita comprimarea solului. Operațiunea se realizează, de obicei, prin lovirea părții superioare a kitului cu ciocanul special aflat în dotare, fig. 2.4.

9. Se rotește suportul la 90° pentru a separa probele de sol.

10. Suportul se ridică și se rotește ușor.

11. Se îndepărtează manșonul (5) de balama (3), astfel încât cilindrul să poată fi înlăturat.

12. Se îndepărtează excedentul de sol menținut în interiorul cilindrului de recoltare prin tăierea cu ajutorul cuțitului din kitul de recoltare, perpendicular pe suprafața cilindrului (fig. 2.5.). Trebuie avută multă grijă la această operație, astfel încât să nu se îndepărteze prea mult sol, dar nici să nu rămână vreun excedent al acestuia.

13. Se potrivesc capacele de protecție la suprafața inelelor de recoltare, care au înscrisiunile pe ele câte un număr de ordine folosit pentru identificarea probei.

14. După fiecare utilizare se curăță inelul cu ajutorul unei periuțe de dinți, astfel încât inelele să poată fi montate cu ușurință. Acest lucru împiedică și contaminarea probelor de sol.

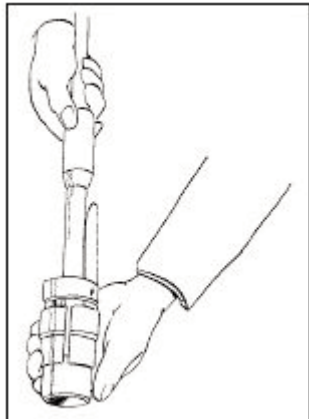


Fig. 2.3. Fixarea cilindrului de recoltare

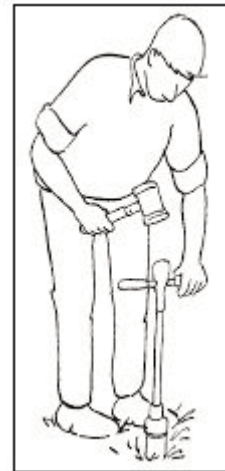


Fig. 2.4. Introducerea kitului în sol



KIT DE SOL CU SUPPORT ÎNCHIS DE CILINDRI  
Fig. 2.5. Îndepărtarea surplusului de sol

Poate fi folosit pentru recoltarea probelor de sol în orice condiții până la adâncimea de 2 m. După ce cilindrul de recoltare (1) a fost potrivit în cilindrul exterior (10), cilindrul e conectat la partea sa superioară (14). Suportul închis de cilindri este menținut de către inelul de reținere (11) și de către butonul de siguranță (12). În timpul recoltării, valva de aerisire (13) permite eliberarea suprapresiunii, în timp ce subpresiunea ține materialul de sol în interiorul cilindrului atunci când echipamentul este extras din sol. – fig. 2.6.

Suportul închis de cilindri are o conexiune superioară (15), care poate fi folosită pentru a atașa partea superioară, inclusiv mânerul suport pentru lovirea cu ciocanul (19 din fig. 2.7) și tijele suplimentare (18).

Tija 16 și suportul de ghidaj (20) pot fi folosite pentru a recolta probe de sol de la suprafața acestuia fig. 2.8. Cilindrul de recoltare este menținut în tija 16 printr-un inel de reținere (17). Suportul de ghidaj (20) poate fi fixat rigid în sol, astfel încât probele să fie recoltate perfect perpendicular. – fig. 2.7.

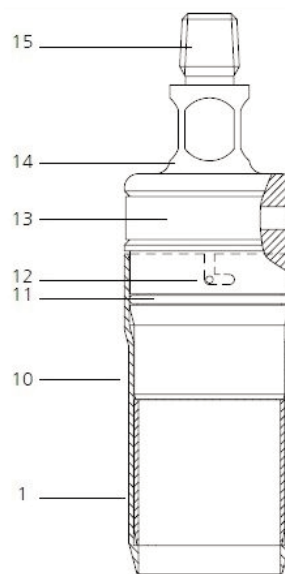


Fig. 2.6. Kit cu suport închis de cilindri

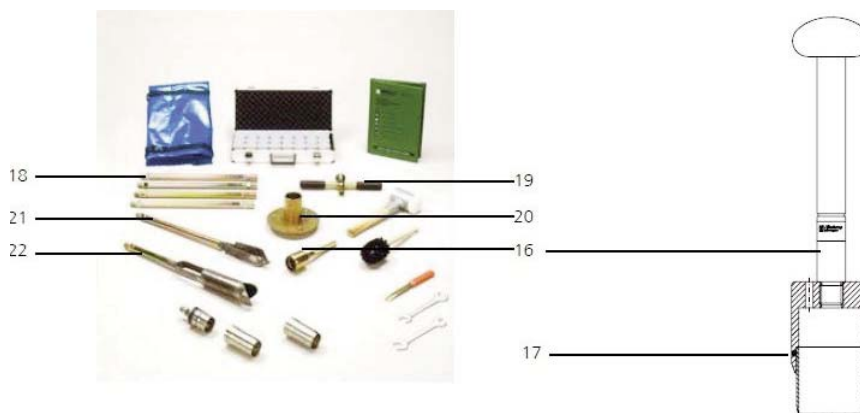


Fig. 2.7. Kit de sol cu suport închis de cilindri-părți componente.



Fig. 2.8. Recoltarea probelor de sol de la suprafață

#### Utilizare:

1. Se înșurubează partea de jos a burghiului Edelman cu partea de sus a mânerului suport pentru lovirea ciocanului.
2. Se folosește burghiul Edelman/Riverside pentru realizarea forării la adâncimea dorită (fig. 2.9).
3. Se rotește cilindrul exterior (10) în canelura de conexiune astfel încât poate fi potrivit perpendicular.
4. Se potrivește cilindrul de recoltare în cilindrul exterior (10). Partea ascuțită a cilindrului de recoltare trebuie să fie pe aceeași parte ca și partea ascuțită a cilindrului exterior. (fig. 2.10.).
5. Se potrivește cilindrul exterior cu cilindrul de recoltare astfel încât acestea să fie fixe.

Restul operațiilor sunt similare celor menționate la kitul cu suport deschis de cilindri.

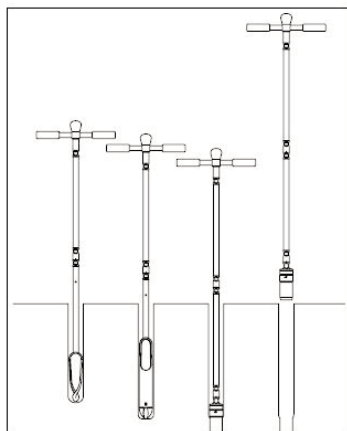


Fig. 2.9. Utilizarea burghiilor Edelman/Riverside



Fig. 2.10. Fixarea cilindrului de recoltare

Kiturile pentru recoltarea probelor de sol au în componența lor burghie de sol și cilindrii pentru recoltarea probelor.

BURGHIELE DE SOL sunt de 2 feluri:

**Burghiul Edelman:** corpul său este conic și constă din două lame (38) care se unesc în vârful burghiului (39). Corpul este conectat la partea superioară a burghiului (36) cu ajutorul unei brățări (37).- fig. 2.11. Prin rotirea burghiului, acesta avansează în sol, iar între lamelele sale se acumulează treptat solul. Funcția lamelor burghiului este de a aduna și menține laolaltă mostra de sol în corpul burghiului. Folosind acest burghiu, solurile mai puțin coezive pot fi recoltate suficient de bine, în timp ce solurile coezive se recoltează foarte ușor și bine.

Burghiul Riverside (fig. 2.12.): poate fi folosit pentru recoltarea probelor din solurile tari și uscate. De asemenea, poate fi folosit anterior introducerii cilindrilor de recoltare a solului. Corpul burghiului constă într-un tub deschis (41), care are la partea sa terminală 2 vârfuri ascuțite (40). O brățară (42) atașează corpul burghiului de partea sa superioară.

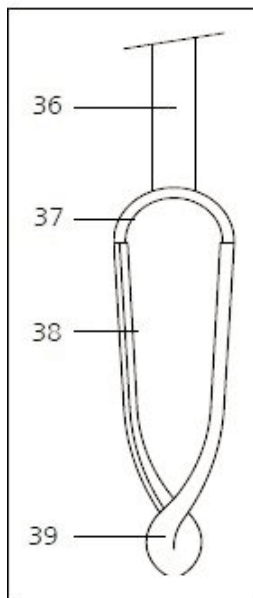


Fig. 2.11. Burghiul Edelman

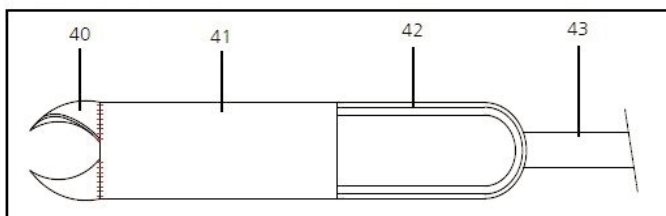


Fig. 2.12. Burghiul Riverside

Cilindrii pentru recoltarea probelor de sol (fig. 2.13.) sunt alcătuiți dintr-un oțel special și au la partea care se introduce în sol o țesitură cu înclinarea de  $15^\circ$ .

Numărul de probe recoltate: de obicei, se recomandă recoltarea a 3 probe composite, fiecare dintre acestea fiind alcătuită din 5-8 subprobe recoltate cu burghiul de sol. Probele trebuie să fie reprezentative pentru întreaga zonă studiată. Distanța dintre punctele de recoltare trebuie să fie de minim 5 m. Probele trebuie să aibă o greutate egală.



Fig. 2.13. Cilindrii pentru recoltarea probelor de sol

Greutatea probelor recoltate: trebuie să fie suficientă pentru realizarea tuturor analizelor propuse, dar și pentru posibilele reanalize ulterioare. Standardul ISO 11464 (*Soil quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analysis*) recomandă o greutate a unei probe composite de minim 500 gr. de sol.

Pentru determinarea densității aparente a solului se vor recolta probe de sol în cilindri metalici. Se recomandă recoltarea a minim 5 cilindri per suprafața analizată și per orizont.

### 2.3. Prelucrarea și conservarea probelor de sol

Pregătirea probelor de sol se face conform Standardului ISO 11464 (*Soil quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analysis*). Probele de sol recoltate pe teren trebuie transportate la laboratoarele de analiză a solului cât de urgent posibil. La laborator, ca primă etapă, probele sunt înregistrate urmând apoi și alte operații de pregătire efectuate în condiții optime, ferite de impurificare cu praf, gaze și altele. Ele trebuie apoi uscate la aer sau la temperatura de 40°C (ISO 11464, 1994). Apoi, pot fi păstrate până la efectuarea analizelor. Pentru recalcularea rezultatelor analizelor pe baza greutateii lor, umiditatea probelor va fi determinată prin supra-uscarea lor o singură dată la 105°C (ISO 11465, 1993).

Uscarea probelor: se fărâmă bulgării de sol și se întind într-un strat subțire în tăvi, pe hârtii sau cartoane și se lasă să se usuce la aer sau în etuvă cu evacuarea continuă a aerului umed la 40°C, având grijă ca probele să nu vină în contact cu gaze nocive (NH<sub>3</sub>, HCl) sau cu praf. Solul pierde treptat o parte din apa pe care o conține, ajungând la un echilibru în ceea ce privește schimbul de umiditate cu atmosfera înconjurătoare. În această stare se numește “uscat la aer”.

Uscarea probelor trebuie să se facă în spații închise, la temperatura camerei. Reducerea dimensiunilor bulgărilor de sol prin sfărâmare este făcută în vederea grăbirii procesului de uscare.

Îndepărtarea corpurilor străine se efectuează manual, cu ajutorul unei pensete. Se îndepărtează corpurile străine din sol, resturile organice nedescompuse, neformațiile etc. Îndepărtarea resturilor organice fine se poate face și cu ajutorul unei baghete de sticlă electrizate, care se trece pe deasupra probei de sol întinsă în strat subțire (resturile organice sunt atrase de baghetă).

Mojararea sau mărunțirea probelor este operația mecanică prin care agregatele structurale sunt desfăcute în particulele componente. Operația se execută în mojarare de porțelan, sticlă sau agat sau cu mori speciale. Este indicată acoperirea capului pistilului cu un cauciuc, pentru a nu sfărâma particulele elementare ale solului (mai ales pentru analiza granulometrică). Mărunțirea probelor trebuie făcută până ce dimensiunea particulelor de sol este cel mult 2 mm.

Cernerea este operația de separare a particulelor funcție de dimensiuni. Proba mojarată se trece printr-o sită cu ochiurile de 2 mm. Cernerea poate fi

făcută manual sau cu ajutorul unui sistem de agitare mecanică sau electrică a sitelor. Sitele pot să fie confecționate din metal sau material plastic. Materialul care rămâne pe sită, se mojarază din nou, operația repetându-se până când pe sită rămân doar particulele cu diametrul mai mare de 2 mm, adică scheletul solului. Scheletul solului este îndepărtat și cântărit.

Obținerea subprobelor pentru determinarea humusului, conținutului total de macroelemente și a microelementelor. Pentru determinarea acestor componente ale solului din proba uscată la aer, mojarată și trecută prin sita de 2 mm, se ia o subprobă de 15-50 g, cu o spatulă din diferite puncte ale probei. Din subproba întinsă în strat subțire se îndepărtează cu o pensetă resturile de frunze și rădăcini, iar pentru o mai bună îndepărtare a resturilor de materie organică se trece la înălțimea de aproximativ 10 cm o baghetă de sticlă electricizată în prealabil, prin frecare cu o țesătură de lână. Operația se repetă până când bagheta rămâne curată. Subproba astfel pregătită se trece prin sita cu diametrul ochiurilor de 0,25 mm. La solurile bogate în humus, a turbelor, este necesară o omogenizare și mărunțire mai avansată, iar subproba trebuie trecută prin sita de 0,1 mm sau prin sită mai fină.

Pentru determinarea de microelemente trebuie să se evite contaminarea subprobelor datorită ustensilelor din oțel galvanizat, cupru, bronz, cauciuc sau alte materiale care pot contamina proba. Pentru determinarea conținutului total de microelemente este recomandată mojararea în mojarare de agat până la obținerea unei probe de granulația pudrei.

Subprobele astfel pregătite se păstrează în fiole de plastic sau sticlă sau în pungi de polietilenă sau hârtie, etichetate având același număr cu proba inițială.

Omogenizarea probei de sol se realizează manual sau punând proba de sol în borcane și amestecând-o prin scuturare energică și răsturnare. Probele de sol astfel pregătite se trec în cutii de plastic sau carton, borcane cu dop rodat, etichetate și cu număr de inventar conform cu sistemul de înregistrare. Astfel probele se păstrează în vederea efectuării analizelor.

Luarea probei pentru analiză se realizează în așa fel încât să reprezinte media întregii probe. Proba de sol se întinde pe hârtie și se împarte în mai multe pătrate cu latura de 3-5 cm. Din fiecare pătrat se ia cu lingurița o cantitate de sol suficient de mare pentru a obține proba necesară analizei, aproximativ 15-30 g de sol.

Analizele obligatorii sau/și opționale necesar să se efectueze prin programul ICP Forests probelor de sol din orizontul organic și mineral, precum și limitele plauzibile ale parametrilor pentru nivelul european sunt prezentate în tabelul 2.1, (Working group on QA/QC in laboratories, 2008).

**Table 2.1.** Parametrii fizici și chimici determinați obligatoriu sau opțional pentru probele de sol. Limite plauzibile pentru Europa (Working group on QA/QC in laboratories, 2008)

Parametru	Unitate de măsură	Obligatoriu (ob)/ opțional (op)	Limite plauzibile probe sol organic (SO)		Limite plauzibile probe sol mineral (SM)	
			Min.	Max.	Min.	Max.
Umiditate (la proba uscată la aer)	%	ob	< 0,1	10,0	< 0,1	10,0
pH (H <sub>2</sub> O)	-	ob	2,0	8,0	2,5	10,0
pH (CaCl <sub>2</sub> )	-	op	2,0	8,0	2,0	10,0
Carbon organic	g/kg	ob	120,0	580,0	< 1,2	200,0
Azot total	g/kg		< 0,5	25,0	< 0,1	20,0
CaCO <sub>3</sub>	g/kg	ob	< 3	850	< 3	850
Argilă	%	ob	-	-	< 0,6	80,0
Praf	%		-	-	< 0,4	100,0
Nisip	%		-	-	< 0,6	100,0
<i>Elemente extractabile cu apă regală</i>						
P	mg/kg	ob SO/op SM	< 32,8	3000,0	< 35,2	10000,0
K	mg/kg	ob SO/op SM	< 74,5	10000,0	< 81,4	40000,0
Ca	mg/kg	ob SO/op SM	< 45,9	100000,0	< 50,0	250000,0
Mg	mg/kg	ob SO/op SM	< 33,3	80000,0	< 38,5	200000,0
S	mg/kg	op	< 128,6	7500,0	< 134,6	3000,0
Na	mg/kg	op	< 20,6	3000,0	< 21,1	1000,0
Al	mg/kg	op	< 76,1	40000,0	< 77,1	50000,0
Fe	mg/kg	op	< 75,5	50000,0	< 82,6	250000,0
Mn	mg/kg	ob SO/op SM	< 7,2	35000,0	< 7,8	10000,0
Cu	mg/kg	ob	< 1,9	300,0	< 2,0	100,0
Pb	mg/kg	ob	< 2,4	1000,0	< 2,4	500,0
Ni	mg/kg	op	< 1,5	300,0	< 1,6	150,0
Cr	mg/kg	op	< 3,3	600,0	< 3,3	150,0
Zn	mg/kg	ob	< 2,0	1000,0	< 2,1	500,0
Cd	mg/kg	ob	< 0,5	18,0	< 0,5	6,0
Hg	mg/kg	op	< 0,3	4,0	< 0,3	2,0
<i>Elemente schimbabile</i>						
Aciditate de schimb	cmol <sup>+</sup> /kg		< 0,23	10,00	< 0,21	8,00
K	cmol <sup>+</sup> /kg	ob	< 0,23	5,00	< 0,23	2,00
Ca	cmol <sup>+</sup> /kg	ob	< 0,25	60,00	< 0,22	40,00
Mg	cmol <sup>+</sup> /kg	ob	< 0,19	15,00	< 0,18	5,00
Na	cmol <sup>+</sup> /kg	ob	< 0,18	1,50	< 0,17	1,00
Al	cmol <sup>+</sup> /kg	ob	< 0,22	9,00	< 0,20	8,00
Fe	cmol <sup>+</sup> /kg	ob	< 0,05	0,70	< 0,04	2,00
Mn	cmol <sup>+</sup> /kg	ob	< 0,03	6,00	< 0,03	1,50
H <sup>+</sup> de schimb	cmol <sup>+</sup> /kg	ob	< 0,25	10,00	< 0,21	3,00

Tabel 2.1. (continuare)

Parametru	Unitate de măsură	Obligatoriu (ob)/ opțional (op)	Limite plauzibile probe sol organic (SO)		Limite plauzibile probe sol mineral (SM)	
			Min.	Max.	Min.	Max.
<i>Elemente totale</i>						
K total	mg/kg	op	< 50,0	10000,0	< 50,0	50000,0
Ca total	mg/kg	op	< 20,0	100000,0	< 20,0	500000,0
Mg total	mg/kg	op	< 5,0	80000,0	< 5,0	250000,0
Na total	mg/kg	op	< 20,0	5000,0	< 20,0	12000,0
Al total	mg/kg	op	< 40,0	50000,0	< 40,0	100000,0
Fe total	mg/kg	op	< 3,5	60000,0	< 3,5	250000,0
Mn total	mg/kg	op	< 0,5	35000,0	< 0,5	15000,0
<i>Elemente reactive - extractibile în soluție acidă de oxalat de amoniu</i>						
Al reactiv	mg/kg	op SO/ ob SM	< 44,6	5000,00	< 44,6	7500,0
Fe reactiv	mg/kg	op SO/ ob SM	< 48,4	5000,00	< 48,6	7500,0



### 3. ANALIZA PROPRIETĂȚILOR SOLULUI

#### 3.1. Determinarea umidității solului

##### 3.1.1. Caracterizarea parametrului

Între sol și apă există o legătură strânsă, apa având un rol important pentru toate reacțiile care au loc în sol. Proprietățile apei din sol depind de cantitatea de apă prezentă în sol. Astfel, se pot defini diferite forme de apă existente în sol, forme la care forța de reținere a apei de către sol și mecanismul reținerii acesteia sunt diferite. Apa prezentă în sol poate să fie sub următoarele forme (Chiriță 1974):

- apa legată (de sorbție, hidroscoptică, peliculară) are mobilitate scăzută, și este reținută prin forțe de adsorbție, forțele care apar la suprafața particulelor sau care sunt date de ionii adsorbiți pe suprafața particulelor. Nu este accesibilă pentru plante;
- apa capilară: - adsorbabilă - are mobilitate mare, se deplasează prin difuzie capilară, fiind reținută prin forțe de capilaritate de porii cu dimensiuni medii, accesibilă pentru plante, este sursa principală de alimentare cu apă în sezonul uscat, secetos;  
- neadsorbabilă (apa existentă în capilarele cele mai fine) - are mobilitate foarte scăzută, nu este accesibilă plantelor;
- apa gravitațională, se găsește în porii mari ai solului, acumulată după ploi puternice, abundente, foarte mobilă, este pierdută prin infiltrație sau curgere, accesibilă o perioadă limitată pentru plante,
- apa sub formă de vapori, se găsește în aerul din sol sub formă de vapori, poate atinge până la 30ml/L într-un sol umed, (Drăghici, Perniu 2002).

Umiditatea solului reprezintă conținutul de apă din sol raportată la masa de sol uscat sau la volumul de sol uscat. Funcție de modul de exprimare a rezultatelor, umiditatea poate fi:

- gravimetrică sau masică, când este exprimată în procente de masă;
- volumetrică, când este exprimată în procente de volum.

Determinarea umidității solului are importanță pentru:

- lucrări agrotehnice și de îmbunătățiri funciare;
- determinarea indicilor hidrofizici și a limitelor de consistență;

- analizele fizico-chimice de laborator, pentru recalcularea rezultatelor la solul uscat la 105°C.

### 3.1.2. Principiul metodei

Principiul metodei constă în uscarea probei de sol în etuvă la 105°C, până la greutate constantă. Proba este cântărită înainte și după uscare. Procesul se consideră finalizat când diferența dintre două cântăriri succesive nu depășește 0,1% din greutate. Diferența de greutate reprezintă cantitatea de apă pierdută prin evaporare la 105°C, (Obrejanu ș.a. 1964, ISO11465, 1993).

### 3.1.3. Aparatura folosită

- etuvă termostată;
- balanță analitică cu o precizie de 0,001 g
- fiole cu capac, de 25-100 ml.
- exicator.

### 3.1.4. Modul de lucru

Se trec 5-15 g sol mineral sau 5-10 g sol organic, cu dimensiunea particulelor sub 2 mm, uscat la aer, într-o fiolă de cântărire, tarată și prevăzută cu capac. Se cântărește fiola cu solul umed și fiola descoperită se introduce la etuvă, la temperatura de 105°C. Solul mineral se usucă până la greutate constantă, până ce diferența dintre două cântăriri succesive să nu depășească 0,1 %, iar solul organic se usucă la etuvă timp de 24 de ore (Obrejanu ș.a. 1964, ISO11465, 1993).

După uscare se scot fiolele din etuvă, se acoperă imediat cu capacul și se lasă la răcit în exicator. După răcire se cântăresc cu o precizie de 0,001 g.

### 3.1.5. Calculul rezultatelor

Conținutul de umiditate se exprimă în procente față de greutatea solului uscat, folosind formula:

$$umiditate = \frac{a-b}{b-c} * 100 \quad (3.1)$$

- unde: a - greutatea fiolei cu solul umed (uscat la aer) [g];  
 b - greutatea fiolei cu sol uscat la 105°C [g];  
 c - tara fiolei [g];  
 100 - factor pentru raportare procentuală.

Rezultatele analizelor de sol se raportează la solul uscat la 105°C, având ca scop compararea rezultatelor analitice obținute pentru diferite probe. Recalcularea rezultatelor analitice sau pentru cantitatea de probă folosită pentru analiză se face cu ajutorul factorului de corecție, MCF, care se obține folosind formula:

$$\text{factor de corecție a umidității (MCF)} = \frac{100 + \text{umiditatea [\%]}}{100} \quad (3.2)$$

Cu ajutorul factorului de corecție calculat cu formula de mai sus se multiplică valorile obținute prin analize și calcule în cazul următorilor parametrii: CaCO<sub>3</sub>, C organic, N total, aciditatea de schimb, cationii de schimb (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na), elementele extrase în apă regală (P, Ca, K, Mg, Mn, Cu, Pb, Cd, Yn, Al, Fe, Cr, Ni, S, Hg, Na) și elementele totale (Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, Mn).

### 3.2. Determinarea retenției apei din sol. Determinarea valorii pF.

#### 3.2.1. Caracterizarea parametrului

Retenția apei din sol sau suțiuinea este o proprietate fizică a solului care reprezintă tăria cu care este reținută apa de către particulele de sol și de spațiile din sol. Poate fi definită ca deficitul de presiune sau reducerea de presiune, raportat la presiunea atmosferică, la care se află apa din sol, datorită forțelor de interacțiune dintre apă și faza solidă. Suțiuinea se mai poate defini și ca deficitul de presiune care trebuie aplicat apei libere care este în contact cu solul pentru a nu avea migrație de umiditate.

S-a demonstrat că umiditatea solului este o caracteristică care are o influență importantă în reținerea apei de către sol. Astfel, cu cât solul este mai umed cu atât apa este reținută cu o forță mai mică, deci suțiuinea este mai mică și cu cât solul este mai uscat reține apa cu o forță mai mare, suțiuinea are o valoare mai ridicată. Un rol important în suțiuinea apei îl joacă și textura solului.

Forțele cu care este reținută apa din sol sunt (Florea și Rizea 2008, Chiriță 1974, Obrejanu 1964):

- forța matricială - datorită forțelor de atracție a apei de către particulele solide din sol sau în apropierea lor, reprezentate de forțe capilare și de coeziune;
- forța osmotică - datorită atracției apei de către ioni și alte substanțe din soluții, datorită efectului sărurilor dizolvate în soluția de sol;
- forța gravitațională - forța cu care apa este atrasă în adâncime. Se manifestă în porii mari necapilari.

Pentru exprimarea retenției apei din sol se folosesc diferite unități de măsură, tabel 3.1, (Obrejanu 1964), care reprezintă forme de exprimare a presiunii. În 1935, Schofield propune prin analogie cu scara pH a lui Sørensen, folosirea unei scări logaritmice pF pentru exprimarea retenției apei din sol. Astfel, pF este definit ca un indice sorbțional reprezentând logaritmul zecimal al sucțiunii exprimată în cm coloană de apă (Chiriță 1974):

$$pF = \log_{10} h \quad (3.3)$$

unde: p - arată caracterul logaritmice;

F - arată că sucțiunea poate fi exprimată ca micșorarea energiei libere, (free energy);

h - înălțimea coloanei de apă, [cm].

Dacă se consideră nivelul apei libere ca punct de referință, în câmp gravitațional și în condiții izoterme, se consideră că sucțiunea reprezintă un potențial negativ datorat forțelor de reținere:

$$\theta_n = -h \quad (3.4)$$

Valoarea parametrului, indicelui, pF este cuprinsă între 0 -7: 0 pentru solul saturat cu apă, corespunzător sucțiunii de 1cm și 7 pentru solul uscat corespunzător sucțiunii de 107 cm  $\approx$  10000 atm.

**Tabelul 3.1.** Unități de măsură folosite în exprimarea sucțiunii (Obrejanu, 1964)

cm coloană de apă	valori pF	mm coloană de mercur	atmosfere	milibari	bari
1	0	0,76	0,001	1	0,001
10	1	7,6	0,01	10	0,01
60	1,78	46	0,06	60	0,06
100	2	76	0,1	100	0,1
330	2,52	250	0,33	330	0,33
500	2,68	380	0,50	500	0,50
1000	3	760	1	1000	1
10000	4	7600	10	10000	10
15000	4,2	11400	15	15000	15
50000	4,7	38000	50	50000	50
100000	5	76000	100	100000	100
1000000	6	760000	1000	1000000	1000
10000000	7	7600000	10000	10000000	10000

Curbele pF-umiditate arată o variație relativ continuă care demonstrează existența unor forme sau constante de apă în sol. Din alura curbei și domeniul de valori se poate da o interpretare a relației sol-apă. Modificările în comportamentul apei în sol sau accesibilitatea diferită a acesteia se manifestă la aproximativ aceeași valoare pF. De exemplu, capacitatea în câmp apare la o valoare a pF-lui situată între 1,7-3 funcție de textura solului, iar coeficientul de ofilire la pF = 4,2 indiferent de tipul de sol.

Sucțiunea apei în sol este influențată de o serie de factori care condiționează fenomenele de interacțiune dintre apă și sol (Chiriță 1974, Obrejanu 1964):

- umiditate a solului – rol important fenomenul de histertezis;
- textura solului;
- materia organică;
- densitatea aparentă;
- orizontul, adâncimea de la care s-a prelevat proba;
- compoziția mineralogică;
- tratarea chimică sau termică prealabilă.

### 3.2.2. Principiul metodei

Datorită gamei largi a sucțiunii în corelație cu diferitele fenomene care o determină, nu se poate aplica doar o singură metodă în determinarea acesteia. Pentru determinarea curbei de sucțiune se folosesc două sau trei metode de determinare, care permit, unele, determinarea sucțiunii totale, în timp ce altele permit determinarea sucțiunii matriciale. În tabelul 3.2, sunt prezentate principale metode de determinare a sucțiunii și domeniul lor de aplicare, (Obrejanu 1964).

**Tabelul 3.2.** Metode de determinare a sucțiunii, (Obrejanu 1964)

Metoda sau aparatura	Domeniul de folosire valori pF	Sucțiunea măsurată
Coloană de sol	1-2,3	a apei din sol
Placă de sucțiune șicoloană de apă	0-2,3	a apei din sol
Placă de sucțiune și vacuum	1-3	a apei din sol
Placă de presiune	1-3	a apei din sol
Tensiometru	0-2,9	a apei din sol
Membrană de presiune, aparatură curentă	2,5-4,5	a apei din sol
Membrană de presiune, aparatură specială	2-6,5	a apei din sol
Centrifugă	3-4,5	a apei din sol
Coborârea punctului de îngheț, crioscopie	3-4	totală
Echilibru de presiune a vaporilor, exsicator cu vacuum	4,5-7	totală

Determinarea retenției apei din sol (ISO 11274, 1998), la fiecare valoare a presiunii exprimată în valori pF sau kPa, poate fi efectuată prin diferite metode, prezentate în tabelul 3.3. Valorile obținute oferă informații despre indicii hidrofizici corespunzători diferitelor stări sau intervale de umiditate specifice unei anumite forțe de sucțiune a apei de către sol, mobilitatea apei corespunzătoare presiunii respective și accesibilitatea apei pentru plantă.

**Tabelul 3.3.** Metode de determinare a retenției apei din sol la diferite presiuni și indicatorii hidrofizici obținuți, (ISO 11274, 1998)

Presiunea aplicată		Metoda recomandată	Indicatorii hidrofizici
pF	kPa		
0,0	0	Picnometru	Porozitatea totală
1,0	-1	Cutia cu nisip	
1,7	-5	Cutia cu nisip	Capacitatea de câmp
2,0	-10	Cutia cu nisip	Capacitatea de câmp pentru soluri nisipoase
2,5	-33	Cutia cu caolin	Capacitatea de câmp pentru soluri prăfoase
3,0	-100	Cutia cu caolin	Capacitatea de câmp pentru soluri argiloase
3,4	-250	Plăci ceramice	
4,2	-1500	Plăci ceramice	Coeficientul de ofilire
7	-10 <sup>6</sup>	Etuvă	Densitatea aparentă

unde: 1kPa = 10,22 cm H<sub>2</sub>O sau 1cm coloană de apă = 0,097885 kPa;  
100 kPa = 1 bar.

Principiul metodei este funcție de presiunea sau intervalul de presiuni la care se face determinarea, de aparatura folosită, deci implicit de metoda aplicată.

Metoda aparatelor cu plăci de sucțiune, pF = 0 – 3 (Chiriță 1974, Obrejanu 1964). Principiul acestei metode constă în așezarea probelor de sol pe o placă poroasă, saturată cu apă, pe care se aplică un deficit de presiune față de presiunea atmosferică. Placa poroasă este foarte fină, cu o porozitate care permite trecerea apei, dar nu și a aerului. Sucțiunea aplicată în apa de sub această placă se realizează cu ajutorul unei coloane de apă, pentru sucțiuni de până la deplasarea lui h = 200-300 cm, sau cu ajutorul vacuumului. Dimensiunea maximă admisă a porilor plăcii de sucțiune este determinată de intervalul de presiune, sucțiune în care se fac determinările.

Metoda aparatelor cu placă sau membrană de presiune, pF = 2 – 4,5 (5,2 sau 6,2) (Chiriță 1974, Obrejanu 1964, ISO 11274, 1998). Principiul se bazează pe realizarea unei diferențe de presiune între partea de deasupra membranei și cea de dedesubtul acesteia (a plăcii poroase), prin aplicarea

într-o cameră etanșă, special construită a unei presiuni superioară celei atmosferice. Astfel, proba de sol se așează într-o cameră de presiune, în contact strâns cu o placă de presiune poroasă, foarte fină sau cu o membrană de celuloză, de celofan. Spațiul de sub placa poroasă sau membrană este în contact cu atmosfera, în timp ce în partea de deasupra acesteia se creează un excedent de presiune. Datorită acestei diferențe de presiune apa este extrasă din sol. Presiunea necesară este obținută cu ajutorul unui compresor. Și în acest caz placa de presiune sau membrana este permeabilă doar pentru apă și impermeabilă pentru aer și are porii suficient de mici pentru a realiza o presiune de intrare a aerului superioară celei necesare pentru suțțiunea propusă.

O variantă a acestui aparat este aparatul prevăzut cu o placă de cauciuc poros, care permite determinări până la o suțțiune de 15-20 atmosfere, iar placa, membrana este fixată pe o succesiune de site cu diametrul orificiilor crescător dinspre membrană.

Metoda suțțiunii pe baza echilibrului de presiune a vaporilor,  $p_F = 4,5 - 7$  (Obrejanu 1964). Principiul acestei metode constă în stabilirea unui echilibru între proba de sol și o atmosferă cu o umiditate relativă, realizat prin schimb de vapori de apă. După stabilirea echilibrului se determină umiditatea probei. Valorile dorite ale umidității atmosferice relative sunt obținute utilizând soluții saturate de săruri sau soluții apoase de acid sulfuric de concentrații corespunzătoare, în exicatori, în care se aplică vid în cazul în care se dorește grăbirea procesului.

Metoda cutiei cu nisip,  $p_F = 0 - 2,0$  (ISO 11274, 1998). Principiul aplicat în această metodă este principiul Hanging Water, principiul diferenței de nivel hidrostatic, asemănător principiului metodei plăcilor de suțțiune. Presiunea este obținută prin diferența de înălțime dintre regulatorul de suțțiune și mijlocul probelor de sol. Nisipul sintetic are rol similar plăcilor de suțțiune, de a transmite suțțiunea aplicată de la sistemul de drenaj la probele de sol. După ce au ajuns la echilibru, la o presiune specifică, probele sunt cântărite în vederea determinării umidității.

Metoda cutiei cu nisip și caolin,  $p_F = 2,0 - 2,7$ , (ISO 11274, 1998). Această metodă folosește atât nisip sintetic cât și caolin pentru transmiterea suțțiunii aplicate probelor de sol, prin sistemul de drenaj al aparatului. Presiunea de suțțiune este creată cu ajutorul unei pompe, iar cu regulator electronic aceasta este controlată. La fiecare presiune stabilită probele ajunse la echilibru sunt cântărite pentru determinarea umidității în punctul respectiv.

Alte metode pentru determinarea sucțiunii apei din sol sunt (Chiriță 1974):

~ metoda prin centrifugare – are la bază multiplicarea sucțiunii date de coloana hidraulică negativă în câmp gravitațional prin crearea unui câmp centrifugal;

~ metoda tensiometrului – se bazează pe același principiu ca și aparatul cu placă de sucțiune, măsurând continuu presiunea apei din pori. Este folosit atât în laborator cât și în teren, în special în agricultură;

~ metode osmotice – folosesc tensiometre osmotice care au la bază faptul că atât presiunea hidrostatică cât și efectul osmotic al soluției afectează energia liberă sau potențialul apei. Se folosește pentru stabilirea sucțiunii probei sucțiunea osmotică a unor soluții de polimeri (polietilenglicol, alcool polivinilic, etc.), care se dizolvă ușor în apă și au greutatea moleculară de 6 000 – 40 000;

~ metode higroscopice – se bazează pe relația lui Thomson, dintre sucțiunea totală și umiditatea relativă :

$$h = -\frac{R \times T}{M \times g} \ln \frac{\varphi_w}{100} \quad (3.5)$$

unde: h – sucțiunea totală;

R – constanta universală a gazelor, 8315 J/(mol\*grad);

M – greutatea moleculară a apei, 18 g/mol;

T – temperatura absolută, °K;

g – accelerația gravitațională, 981 cm/sec<sup>2</sup>;

$\varphi_w$  – umiditatea relativă.

Valorile pF se determină știind că  $\log h = pF$  (3.6)

Determinarea umidității relative se poate face cu mare exactitate cu ajutorul higrometrelor cu termistori și a psihometrelor.

• metoda crioscopică – se bazează pe punctul de îngheț mai coborât al apei reținută în materiale poroase, punct care reprezintă diferența de temperatură dintre punctul de îngheț al apei din material și temperatura de îngheț a apei libere. Prin studii privind termodinamica pământului s-a demonstrat legătura strânsă dintre sucțiunea umidității și coborârea punctului de îngheț;

• metode care urmăresc modificările proprietăților unor corpuri etalon – se bazează pe principiul schimbului de umiditate dintre două corpuri umede aflate în contact. Acest schimb are loc până la echilibrarea sucțiunii. În acest scop sunt introduse în sol corpuri etalon, la care se măsoară starea de umiditate până la stabilirea echilibrului. Totodată se pot măsura și alte



proprietăți ale acestui material în strânsă legătură cu umiditatea conținută: conductibilitate electrică, rezistență electrică, constantă dielectrică, conductivitate termică. Ca și corpuri etalon se folosesc blocuri din materiale poroase: ipsos, ciment aluminos, țesătură din fibre de sticlă, polimeri.

### 3.2.3. Aparatură și reactivi

APARATURA FOLOSITĂ (fig 3.1.)



Fig. 3.1. Set pentru determinarea valorilor sucțiunii, pF 0,0 - 4,2, Ejkelkamp Agrisearch Equipment

- sondă pentru recoltarea probelor de sol;
- cilindrii cu capace pentru probele de sol cu diametrul de 53 mm și volum de 100 - 400 cm<sup>3</sup>;
- cutie cu nisip și cutie cu nisip și caolin;
- aparat cu membrane de presiune;
- nisip sintetic, caolin – omogen, spălat și uscat, lipsit de substanțe organice sau săruri;
- membrană textilă - pânză filtrantă de nailon;
- membrană de celofan;
- inele de plastic cu h = 5 mm, rezistente la presiune;
- compresor de aer, 1700-2000 kPa;
- manometru, regulator de presiune;
- filtru de aer;
- etuvă cu termostat, pentru menținerea temperaturii la 105 ± 2 °C;
- balanță analitică, cu o precizie de 0,0001 g;
- opțional, spatulă, cuțit pentru uniformizarea suprafețelor probelor,
- sticlărie de laborator.

REACTIVI: - apă distilată fiartă și răcită;

- sulfat de cupru 0,01 mg/L, pentru reducerea activității microbiologice din apă.

### 3.2.4. Modul de lucru

METODA CUTIEI CU NISIP,  $pF = 0 - 2,0$ , (ISO 11274, 1998)

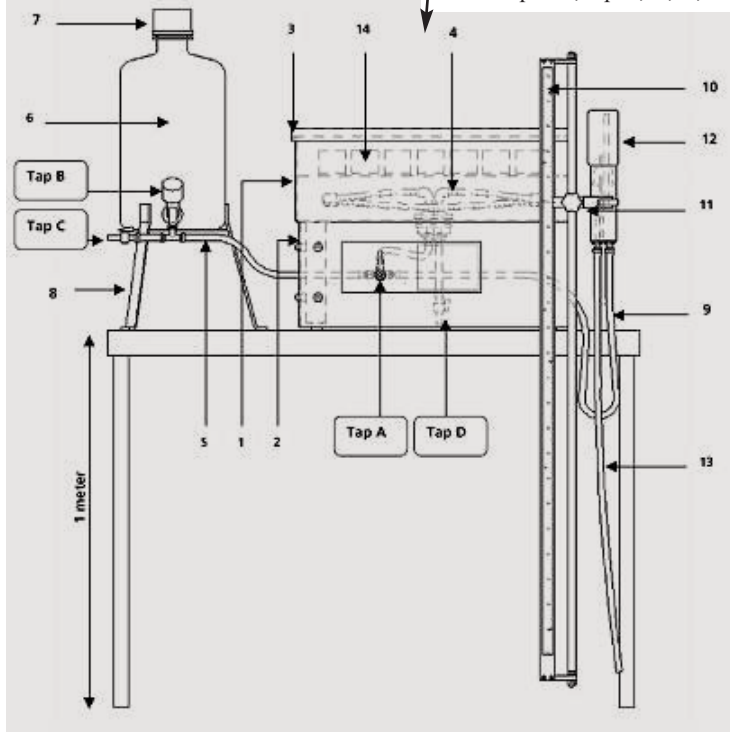
Aparatul (fig. 3.2) folosit, este prevăzut la partea inferioară cu o țevă pentru scurgere – drenare (fig. 3.3) și este umplut cu nisip fin, sintetic acoperit cu o pânză de filtru de nailon. Nisipul formează o suprafață flexibilă, stabilindu-se astfel un contact bun între acesta și probe, implicând transmiterea foarte bine de la sistemul de drenaj la probe. Această proprietate a nisipului face ca să fie considerat, în ultima perioadă și pentru acest aparat, un material mai bun de aspirație decât o placă poroasă. Înainte de prima utilizare aparatul trebuie să fie asamblat și verificat pentru a se elimina tot aerul din instalație. Cu ajutorul regulatorului de sucțiune se crează o presiune propusă între acesta și mijlocul probelor. Pot fi aplicate presiuni între 0 – 100 cm coloană de apă, corespunzătoare pentru valori  $pF$  între 0 și 2. Apa folosită pentru umplerea cutiei este apă distilată fiartă și răcită. Nivelul apei din recipientul de alimentare nu trebuie să depășească partea superioară a cutiei pentru a preveni antrenarea hidraulică, adică 7500 ml. Atât apa din recipient, cât și apa din cutie nu trebuie să scadă sub nivelul tubului de dren din plastic din cutie, adică 4500 ml. Înainte de a fi introduse în cutie nisipul și pânza de filtru trebuie să fie saturate cu apă distilată, fiartă și răcită. Între nisip și partea superioară a cutiei este necesar să fie o distanță de minim 6 cm, pentru ca probele să poată fi amplasate, iar nivelul stratului de nisip să fie în permanență cu 0,5 cm sub nivelul apei, pentru a nu permite aerului să fie aspirat în nisip. Cilindrii cu probele de sol sunt pregătiți pentru analiză prin îndepărtarea capacelor, fasonarea lor și atașarea la partea inferioară a unei bucăți de pânză de filtru de nailon, asigurată cu un inel elastic sau garnitură. Dacă volumul probei este mai mic decât volumul cilindrului, sau dacă proba a fost deranjată în timpul transportului, sau dacă conține fragmente de roci sau pietriș, aceasta nu mai este analizată. Proba de sol se plasează în cutie, cu baza învelită în pânză filtrantă pe suprafața nisipului (fig. 3.4 a) și se lasă o oră pentru ca să se adapeze. Apa din cutie trebuie să fie cu 1 cm sub partea superioară a probei. Cu ajutorul regulatorului de sucțiune, prin coborârea acestuia la diferite trepte de sucțiune se stabilește presiunea la care se face determinarea. Determinările se fac treptat coborând regulatorul de sucțiune de la presiuni mici la presiuni mari,  $pF = 0$  la  $pF = 1$ . La fiecare treaptă de presiune probele sunt lăsate până la atingerea saturării (pentru  $pF = 0$ ), sau a echilibrului (pentru celelalte trepte de sucțiune). Stabilirea echilibrului durează 2-3 zile pentru solurile nisipoase și 1-2 săptămâni pentru solurile argiloase. Pentru verificarea echili-

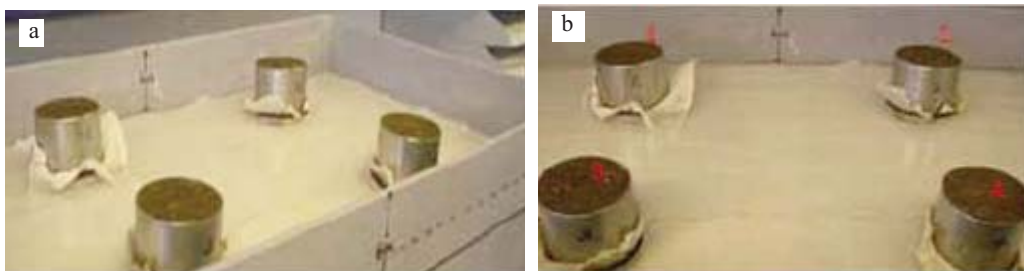
brului, proba de sol este scoasă ușor din cutie, se șterge apa care se scurge pe probă și se cântărește la balanța analitică. După cântărire proba este pusă pe suprafața de sucțiune exact în același loc de unde a fost scoasă, stabilind prin apăsare un contact bun probă – nisip, ordinea se păstrează prin numerotarea cilindrilor, fig. 3.4b. A doua zi, se cântărește din nou și dacă diferența de umiditate nu depășește 0,002 raportată la volum sau 0,2% se consideră echilibrul atins, iar masa probei este înregistrată. După stabilirea echilibrului regulatorul de presiune este coborât la următoarea treaptă de sucțiune. Se urmăresc aceiași pași până ce masele sunt înregistrate la fiecare treaptă de presiune aplicată.



**Fig. 3.2.** Aparatul pentru determinarea sucțiunii prin metoda cutiei cu nisip, Ejkelkamp Agrisearch Equipment

**Fig. 3.3.** Componenta apartului pentru determinarea sucțiunii prin metoda cutiei cu nisip: 1- cutie; 2- cadru; 3- capac cutie; 4- țeavă de drenaj; 5- țeavă de alimentare, 6- recipient, rezervor de alimentare cu apă; 7- capac recipient; 8- stand recipient; 9- buclă de legătură între regulatorul de presiune și cutie; 10- stand mobil gradat; 11- regulator de sucțiune; 12- rezervor de evaporare, 13- țeavă de preaplin; 14- probă, tap A, B, C, D- robinet A, B, C, D.





**Fig. 3.4.** Amplasarea cilindrilor cu probe de sol în cutia cu nisip: a- amplasare inițială; b- amplasare după cântărire

METODA CUTIEI CU NISIP ȘI CAOLIN,  $pF = 2,0 - 2,7$ , [ISO 11274, 1998].

Aparatul cu sistemul de drenaj în interior ( fig. 3.5) este umplut cu un strat de nisip sintetic fin, care se acoperă cu un strat de caolin, fig. 3.6. Cele două straturi sunt acoperite cu o pânză de filtru de nailon. Probele de sol conținute în cilindrii sunt așezate peste pânza de filtru, fiind în contact cu stratul de caolin, mediul care transmite suțțiunea acestora. Suțțiunea în acest caz este realizată de o pompă în vasul de presiune, care este transmisă probelor prin sistemul de drenaj și prin intermediul stratului de nisip și caolin. Un regulator electric este folosit pentru stabilirea presiunii, menținută cu ajutorul senzorului de presiune, a valvei de reglare a presiunii și a pompei. Ca și în cazul precedent, aparatul trebuie asamblat înainte de prima utilizare. Nisipul, caolinul și pânza de filtru se saturează cu apă distilată fiartă și răcită. Vasul de presiune se umple cu apă distilată fiartă și răcită în care s-a adăugat sulfat de cupru 0,01 mg/L pentru a reduce activitatea microbiologică. Nivelul apei din vasul de presiune nu trebuie să depășească nivelul maxim admis, care este notat pe sticla de nivel "max". Nivelul apei din cutie este cu 0,5 cm peste nivelul straturilor de suțțiune. Se asigură ca în sistem să nu mai fie aer.



**Fig. 3.5.** Aparatul pentru determinarea suțțiunii prin metoda cutiei cu nisip și caolin, Ejkelpamp Agrisearch Equipment

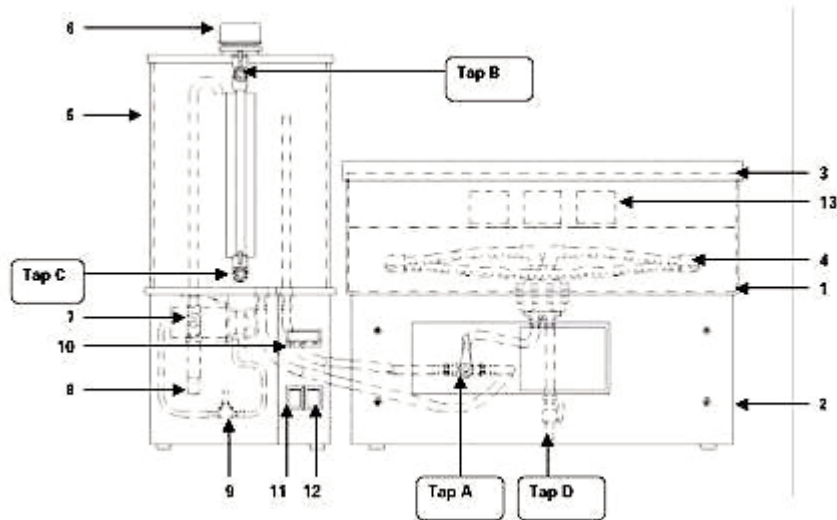


Fig. 3.6. Componenta aparatului pentru determinarea suucțiunii prin metoda cutiei cu nisip și caolin: 1- cutie; 2- cadru; 3- capac cutie; 4- țevă de drenaj; 5- vas de presiune, 6- capa vas de presiune; 7- pompă; 8- senzor de presiune; 9- valvă de reglare a presiunii; 10- ecran; 11- întrerupător pentru putere; 12- întrerupător pentru pompă, 13- probe; tap A, B, C, D- robinet A, B, C, D.

Capacele cilindrilor cu probele de sol sunt îndepărtate, sunt fasonate pentru egalizare, iar la partea inferioară sunt acoperite cu o bucată de pânză de filtru de nailon, asigurată cu un inel elastic sau garnitură. Și în acest caz, dacă volumul probei este mai mic decât volumul cilindrului sau dacă proba a fost deranjată în timpul transportului sau conține fragmente de roci sau pietriș, aceasta nu mai este analizată. Proba de sol se plasează în cutie, cu baza învelită în pânză filtrantă pe suprafața caolinului. Probele care au fost analizate în cutia cu nisip pot fi transferate în această cutie. Se asigură ca probele să fie scufundate în apă aprox. 1 cm. Pentru adaptare probele sunt lăsate în cutia cu nisip și caolin o oră. Se programează presiunea de suucțiune, probele sunt lăsate pentru saturare 2-3 zile pentru solurile nisipoase și 1-2 săptămâni pentru solurile argiloase. Echilibrarea probelor se verifică, ca și în cazul precedent prin cântăriri succesive. Când două cântăriri succesive au o diferență de umiditate mai mică de 0,002 raportată la volum sau 0,2 % se consideră stabilirea echilibrului, masa cântărită se înregistrează, după care se poate trece la o presiune superioară urmând aceiași pași. Presiunile se aplică în ordine crescătoare. Amplasarea cilindrilor între determinări sau cântăriri se face exact pe același loc (identic cu metoda anterioară).

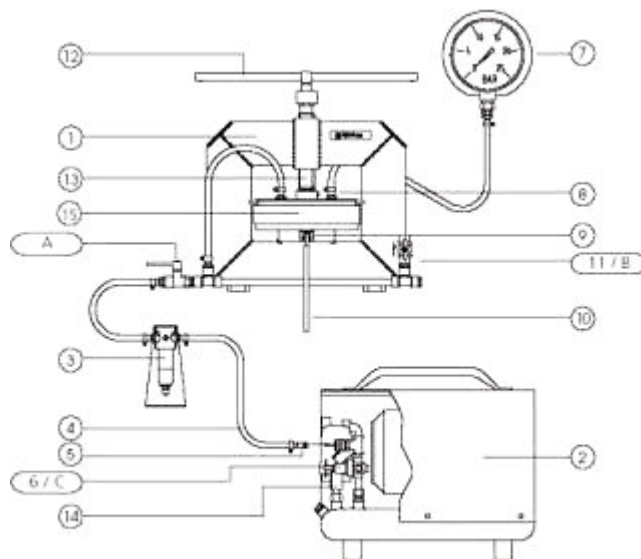
APARATUL CU MEMBRANĂ DE PRESIUNE, pF = 3 – 4,2, [ISO 11274, 1998].

Aparatul cu membrană de presiune, fig. 3.7, este format dintr-o carcasă care

închide etanș probele aflate pe o placă de bază, fig. 3.8. Presiunea realizată de un compresor, este mai mare decât forța de atracție a apei de către sol, reușind astfel extragerea acesteia. Apa astfel rezultată se poate scurge pe sub membrană prin dren. Înainte de utilizare aparatul este asamblat și fixat cu șuruburi de masa de lucru. Placa de bază este acoperită cu două bucăți de pânză de filtru de nailon peste care se pun două foi de membrană de celofan. Pânza de filtru și membrana de celofan înainte de utilizare se saturează cu apă distilată fiartă și răcită. Trebuie să fie îndepărtate de pe placa de bază și dintre straturile filtrante orice impuritate sau rest de aer. Atât pânza de filtru cât și membrana de celofan sunt permeabile pentru apă, dar nu permit trecerea aerului, menținând astfel presiune în aparat. Prin această metodă, solul este saturat cu apă, aprox. 100 g, timp de trei zile pentru solurile nisipoase sau prăfoase și șapte zile pentru celelalte texturi. Din fiecare probă se ia un număr suficient de repetiții, 3-6. Cu sol saturat se umplu inele de plastic rezistente la presiune, cu dimensiunea de 40 x 36 mm cu înălțimea de 10 mm. Inelele cu probele de sol sunt așezate peste membrana de celofan, cu atenție fără a murdări membrana, fig. 3.9. Pentru control se pregătesc și 1-2 inele cu sol cu valori ale sucțiunii cunoscute. Dacă umiditatea rezultată a probelor de referință diferă cu mai mult de 5 % decât valoarea cunoscută, testul trebuie repetat. Se coboară carcasa aparatului și se închide etanș. Se aplică o presiune de 15,5 bari corespunzătoare valorii pF de 4,2. Se urmărește menținerea presiunii în aparat. Dacă se observă pe manometru o presiune mult prea mică se oprește imediat experimentul și se închide aparatul. Probele sunt lăsate în aparat până la stabilirea echilibrului, 2-3 zile pentru solurile nisipoase și 9-10 zile pentru solurile argiloase. După zece zile experimentul ar trebui să fie încheiat. Probele sunt trecute în fiole de cântărire, numerotate și cu masa cunoscută, și sunt cântărite la balanța analitică. Se usucă apoi probele în etuvă la 105° C timp de 24 de ore, se răcesc în exicator și se recântăresc. Aceste valori sunt folosite pentru calcularea umidității gravimetrice corespunzătoare valorii pF.



Fig. 3.7. Aparatul pentru determinarea sucțiunii cu membrane de presiune, Ejkelkamp Agrisearch Equipment



**Fig. 3.8.** Componenta aparatului cu membrană de presiune: 1- cadru aparatului; 2- compresor; 3- filtru de aer; 4- tub de presiune ridicată; 5- mufă, 6- valvă de reducere; 7- manometru; 8- mufă; 9- tub de scurgere a apei; 10- dren; 11- piesă pentru fixare; 12- mâner, 13- melc; 15- carcasă; tap A, B, C - robinet A, B, C.



**Fig. 3.9.** Amplasarea probelor de sol în aparat pe placa de bază

### 3.2.5. Calculul rezultatelor și unități de măsură

Calculul rezultatelor se poate face în două moduri (ISO 11274, 1998):

În cazul solurilor care conțin mai puțin de 20 % material grosier, diametrul particulelor mai mare de 2 mm, se procedează astfel:

- ◆ calculul conținutului masic de apă la presiunea efectuată:

$$W_{C_{pi}} = \frac{(M_{pi} - M_u)}{M_u} \quad (3.7)$$

unde:  $W_{C_{pi}}$  – conținutul masic de apă la presiune efectuată, [g];  
 $M_{pi}$  – masa probei de sol la presiunea  $i$ , [g];  
 $M_u$  – masa probei uscată la etuvă, [g].

♦ calculul conținutului volumetric de apă la presiunea efectuată:

$$\theta_{pi} = \left[ \frac{(M_{pi} - M_u)}{(V \times \rho_w)} \right] \times 10^{-3} \quad (3.8)$$

sau

$$\theta_{pi} = W_{C_{pi}} \times \frac{\rho_b}{\rho_w} \quad (3.9)$$

unde:  $\theta_{pi}$  – conținutul volumic de apă la presiunea  $i$  (volumul de apă raportat la volumul de sol) [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>];  
 $M_{pi}$  – masa probei de sol la presiunea  $i$ , [g];  
 $M_u$  – masa probei uscată la etuvă, [g];  
 $V$  – volumul de sol, [m<sup>3</sup>];  
 $\rho_w$  – densitatea apei, [kg/m<sup>3</sup>];  
 $\rho_b$  – densitatea aparentă a solului uscat la etuvă la 105° C, [kg/m<sup>3</sup>].

În cazul solurilor care conțin mai mult de 20 % material grosier, datele necesită transformare pentru solul de bază fin, [ISO 11274, 1998]:

♦ conținutului volumetric de apă al solului fin este:

$$\theta_f = \frac{\theta_t}{(1 - \theta_s)} \quad (3.10)$$

unde:  $\theta_f$  – conținutul de apă al solului fin, exprimat ca fracție de volum, [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>];  
 $\theta_s$  – volumul pietrelor neporoase, exprimat ca fracție din volumul total al probei, [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>];  
 $\theta_t$  – conținutul de apă din proba totală, exprimat ca fracție din volumul total al probei, [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>].



### Determinarea porozității totale

Valoarea porozității poate fi calculată cu ajutorul densității aparente și a densității particulelor, [ISO 11274, 1998]:

$$\phi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (3.11)$$

unde:  $\Phi$  - porozitatea totală;

$\rho_b$  - densitatea aparentă a solului uscat la etuvă la 105° C, [kg/m<sup>3</sup>];

$\rho_p$  - densitatea particulelor, [kg/m<sup>3</sup>].

Densitatea particulelor sau densitatea reală a solului este aproximată la 2650 kg/m<sup>3</sup>, densitatea minerală a cuarțului. Pentru măsurători foarte exacte se recomandă ca densitatea particulelor să fie determinată prin măsurare cu picnometrul.

### 3.2.6. Aplicațiile sucțiunii – indicii hidrofizici

Prin sucțiunea apei din sol se caracterizează capacitatea corpurilor hidrofile de a reține apa. Ea reprezintă o caracteristică a relațiilor sol – plante. Astfel, s-a demonstrat că dezvoltarea plantelor nu depinde direct de umiditatea absolută a solului, ci de forța de reținere a apei de către sol, de sucțiune (Chiriță 1974). Folosind curbele pF, umiditate - presiune se pot determina valori ale unor umidități caracteristice relațiilor sol – plantă. Această proprietate a solului de a reține apa se asociază unor indici hidrofizici corespunzători la diferite intervale de umiditate, caracterizate prin forțe de sucțiune a apei de către sol, prin mobilitate diferită a apei și accesibilitate diferită a apei pentru plante. Acești indici hidrofizici care se pot determina prin calculul sucțiunii sunt (Florea 2008, Obrejanu 1964):

- coeficientul de higroscopicitate - sau higroscopicitatea maximă, este umiditatea maximă reținută de sol așezat într-o atmosferă saturată cu vapori de apă;
- coeficientul de ofilire – reprezintă umiditatea maximă din sol sub care plantele nu se mai pot aproviziona cu apă și se ofilesc ireversibil;
- capacitatea de câmp pentru apă – capacitatea maximă de apă, capilară suspendată, pe care o poate reține un sol după o umezire puternică și după scurgerea în adâncime a apei din porii mari, apa gravitațională. Reprezintă rezerva maximă de apă pe care o poate reține solul;
- capacitate totală pentru apă – cantitatea de apă din sol la saturație cu apă, când toți porii sunt umpluți cu apă. Poate fi calculată cu ajutorul porozității

totale și a densității aparente.

- capacitatea de apă utilă – reprezintă diferența dintre capacitatea de câmp pentru apă și coeficientul de ofilire, formând apa accesibilă teoretic plantelor

Determinarea suucțiunii are importanță în:

- stabilirea migrației apei din sol
- evaluarea distribuției de echilibru a umidității sub o suprafață acoperită;
- evaluarea distribuției porilor pe dimensiuni la materialele poroase cu schelet rigid;
- explicarea fenomenelor care au loc în sol, ex. efectul de pană la gonflarea solurilor argiloase, prăbușirea prin umezire a loessurilor, și altele;
- permite stabilirea stării normale de umiditate a terenului,
- condiționează direct proprietățile mecanice ale solurilor nesaturate, fenomenele de migrație a apei în aceste materiale și toate fenomenele fizice aferente.

### 3.3. Determinarea texturii solului

#### 3.3.1. Caracterizarea parametrului

Faza solidă a solului este formată din particule minerale de diferite dimensiuni, atât sub formă de dispersie, cât și grupate în agregate secundare de diferite forme și mărimi, prin intermediul coloizilor minerali sau organici și între care sunt spații libere, goluri. Aceste particule se numesc fracțiuni granulometrice, arată gradul de dispersie al solului. Fracțiunile granulometrice provin din dezagregarea mineralelor și rocilor, particule reprezentate prin nisip, praf și argilă. Uneori sunt întâlnite și particule cu dimensiuni mai mari, petrișuri sau pietre, care alcătuiesc scheletul solului. Solul este alcătuit din aceste fracțiuni granulometrice în cantități procentuale, constituind astfel însușirea fizică numită compoziție granulometrică (mecanică) sau textura solului. Clasificarea particulelor în nisip, praf și argilă nu s-a făcut doar datorită mărimii acestora ci și datorită proprietăților diferite (Chiriță 1974, Florea, Rizea 2008):

a. nisipul – este permeabil, nu reține apa cu substanțele nutritive, nu are aderență, plasticitate, are putere slabă de adsorbție a substanțelor nutritive, dispersat în apă se depune foarte repede;

b. praful – are proprietăți intermediare între nisip și argilă, dar mai apropiate de argilă, determină permeabilitate redusă, permite ridicarea apei prin capilaritate, reține bine apa, se umflă puțin sau deloc, se lipește puțin, adsorbția substanțelor nutritive slabă dar mai mare decât la nisip, dispersat în apă se depune mai greu decât nisipul;

c. argila – formată în cea mai mare parte din coloizi minerali, are coeziune mare, spații lacunare capilare foarte fine, capacitate mică pentru aer, are capacitatea mare de reținere a apei și substanțelor minerale, se îmbibă cu apă, când se umflă prezintă plasticitate, aderență mare, la uscare devine compactă și crapă în mod caracteristic, iar dispersată în apă formează soluții coloidale.

Pentru analiza compoziției granulometrice, particulele minerale din sol au fost grupate în clase de fracțiuni granulometrice. Fiecare clasă include particule de dimensiuni cuprinse între anumite limite, numite frecvent: bolovani, pietre, pietricele, nisip, praf, argilă. Asociația internațională pentru știința solului a recomandat scara de clasificare Atterberg, care este o scară zecimală cu baza 2 și care nu s-a generalizat. Sistemul de clasificare al fracțiunilor granulometrice, propus de Kaczynski, mult simplificat, separă aceste fracțiuni doar în două clase de particule: nisip fizic care cuprinde particule cu diametrul  $> 0,01$  mm și argila fizică, particule cu diametrul  $< 0,01$  mm. În sistemul american de clasificare apar diferențe privind în special domeniul fracțiunilor de praf, fiind incluse particule cu dimensiunea cuprinsă între 0,05-0,002 mm, tabelul 3.4.

**Tabelul 3.4.** Clasificarea fracțiunilor granulometrice

Denumire fracțiuni granulometrice		Diametrul particulelor [mm]		
		Scara Atterberg	Scara Kaczynski	Scara Departamentului Agriculturii SUA
Scheletul solului	Bolovani	$> 200$	-	
	Pietre	200-20	$> 3$	$> 2$
	Pietriș	20-2	3-1	
Solul	Nisip	2-0,02	1-0,05	2-0,05
	Praf	0,02-0,002	0,05-0,001	0,05-0,002
	Argilă	$< 0,002$	$< 0,001$	$< 0,002$

Stabilirea exactă a texturii se determină prin analize de laborator prin care se află cantitățile procentuale de nisip, praf și argilă, ca apoi pe baza acestora să se determine clasa (specia) texturală.

Fracțiunile granulometrice utilizate în prezent, conform FAO 1990, sunt următoarele (de menționat că ele diferă față de fracțiunile utilizate în mod curent în laboratoarele de pedologie din țara noastră): (i) argila  $< 2$   $\mu\text{m}$ ; (ii) praful 2-63  $\mu\text{m}$ ; (iii) nisipul 63-2000  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.2. Principiul metodei

Constă în separarea fracțiunilor minerale funcție de dimensiune, prin metoda sitării și pipetării și determinarea procentuală a acestor dimensiuni.

Caracterizarea solului include toate componentele acestuia, inclusiv pietre, bolovani, dar analiza de laborator se aplică doar particulelor mai mici de 2 mm.

Pentru o analiză corectă, un rol important îl are pretratamentul probelor de sol

și o completă dispersie a particulelor primare. Pretratamentul probelor constă în înlăturarea factorilor care determină coagularea și cimentarea particulelor elementare de sol. Acest lucru se realizează prin:

- îndepărtarea materiei organice (a humusului), care este principalul ciment de legătură între particulele primare;
- îndepărtarea carbonaților de calciu și magneziu care au efect de cimentare;
- îndepărtarea sărurilor solubile și realizarea unei puternice hidratări a particulelor de argilă pentru împiedicarea coagulării;
- realizarea unei dispersii puternice a particulelor coloidale de argilă, prin mărirea potențialului lor electrocinetic.

În urma dispersiei se separă particulele de nisip (0,063 - 2 mm) de pulberi și argilă prin trecerea suspensiei prin sita cu diametrul ochiurilor de 63  $\mu\text{m}$  (0,063 mm). Determinarea fracțiilor de pulberi (praf) (0,002 – 0,063 mm) și a celor de argilă (< 0,002 mm) se determină prin metoda pipetării.

### 3.3.3. Aparatura și reactivii folosiți

#### APARATURĂ

1. pipetă cu bulă de siguranță și rezervor de apă, fixată pe un cadru, necesară pentru prelevarea probelor, (sau pipeta Kubiena)- fig 3.10;
2. cilindrii de sedimentare de 1000 ml, gradați, (cu diametrul de 60 mm și lungimea de 450 mm); sau cilindrii de sedimentare cu capacitatea de 500 ml, gradați, (cu diametrul de aprox. 50 mm și lungimea de 350 mm);
3. plită, bec Bunsen, sistem de încălzire;
4. agitator rotativ mecanic, cu 30-60 rotații/min;
5. site cu dimensiuni cuprinse între 2 mm – 63  $\mu\text{m}$ ;
6. pahar de sticlă Berzelius, de 400-650 ml; cilindru gradat de 100 ml; pipetă de 25 ml; pâlnie;
7. balanță analitică cu precizie de 0,0001 g;
8. etuvă;
9. ceas semnalizator sau cronometru cu precizie de 1 s ;
10. conductometru cu precizie de 0,1 dS/m;
11. exicator; 12. pisetă;
13. opțional: centrifugă cu capacitatea recipientilor de 300 ml.



Fig. 3.10. Aparatul cu pipetă pentru determinarea fracțiilor granulometrice, Ejkelkamp Agrisearch Equipment

## DESCRIEREA ȘI FUNCȚIONAREA PIPETEI

Descrierea pipetei. Aparatul cu pipetă, fig. 3.11, este format din:

- 1- picior suport;
- 2, 4- suport, cadru;
- 3 - tank de sticlă (tip acvariu) cu capacitatea de aprox. 110 l de apă, pentru termostatarea probelor;
- 5 - cilindru de sedimentare din sticlă;
- 6 - dop de cauciuc necesar acoperirii cilindrului de sedimentare;
- 7, 9 - cadru pentru rularea pipetei;
- 8, 12 - șurub de plastic pentru fixarea pipetei;
- 10 - scală gradată pentru măsurarea adâncimii de pipetare;
- 11 - rezervor de apă de spălare;
- 13 - pară de cauciuc, necesară umplerii și golirii pipetei;
- 14 - vârful pipetei;
- 15 - element de încălzire prevăzut cu termostat și dispozitiv de agitare

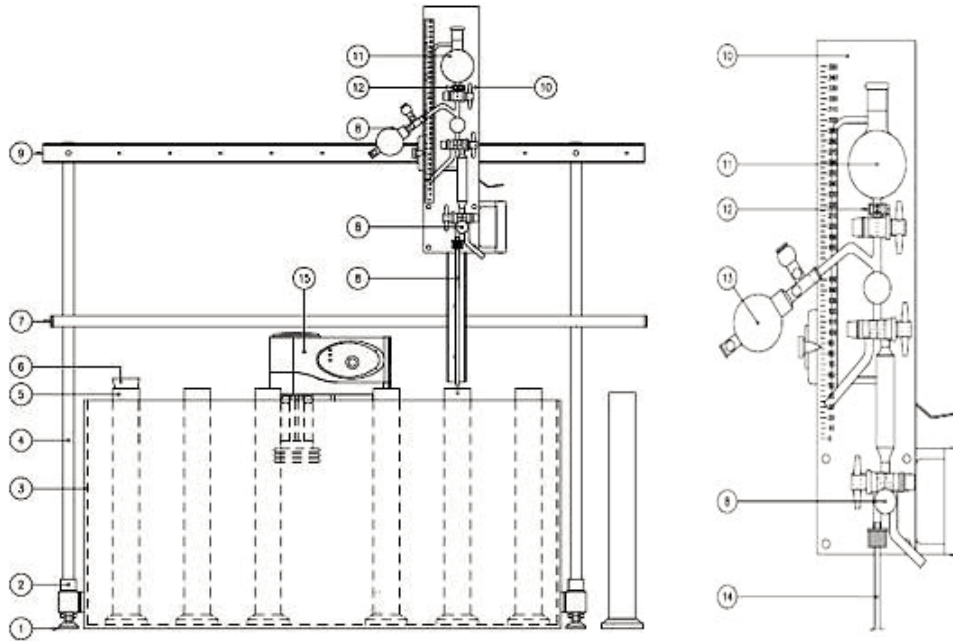


Fig. 3.11. Aparatul cu pipetă pentru determinarea fracțiunilor granulometrice-schemă

Funcționarea pipetei, fig. 3.12. Capacitatea pipetei,  $P$ , este de  $20 \text{ ml} \pm 10 \%$ , dar este necesară calibrarea exactă a pipetei, valoare care se va utiliza în calcule.

- cu 30 de secunde înainte de pipetare se închide robinetul cu două căi  $K_1$  și

robinetul  $K_3$ , iar robinetul cu două căi  $K_2$  se deschide spre vârful pipetei;

- cu 15-20 secunde înainte ca timpul de depunere să expire, se introduce pipeta vertical în suspensia de sol în centrul cilindrului de sedimentare, până la adâncimea corespunzătoare ( $\pm 1$  mm), considerată de la suprafața suspensiei, lent, aprox. 10 sec, fără a tulbura conținutul cilindrului;

- se armează para de cauciuc A;

- se deschide robinetul cu două căi  $K_1$  și se aspiră suspensia constant, aprox. 10 sec până ce pipeta este plină, iar suspensia depășește robinetul cu două căi  $K_2$ ;

- se închid cele două robinete cu două căi  $K_1$  și  $K_2$ ;

- se ridică pipeta din suspensia de sol și din cilindru;

- se mișcă (mută), pipeta spre dreapta în afara rezervorului de sticlă;

- se deschide robinetul cu două căi  $K_2$  spre ramura D de golire și excesul de suspensie este evacuat;

- se spală resturile de suspensie din balonul F cu apă din rezervorul W prin deschiderea robinetului  $K_3$ ;

- se deschide robinetul cu două căi  $K_2$  spre pipetă;

- se deschide robinetul cu două căi  $K_1$  spre golirea E și se golește conținutul pipetei într-o fiolă de cântărire. Se spală pipeta P cu apă din rezervorul W. Această apă se colectează în aceeași fiolă de cântărire;

- se deschide robinetul cu două căi  $K_1$  către vârful pipetei S și se spală pipeta de suspensie.

Fiola de cântărire se usucă în etuvă la  $105^\circ\text{C}$  până la evaporare completă, apoi răcire în exicator și cântărire. În paralel se face și o probă blank (martor, orbă), care urmează aceiași pași.

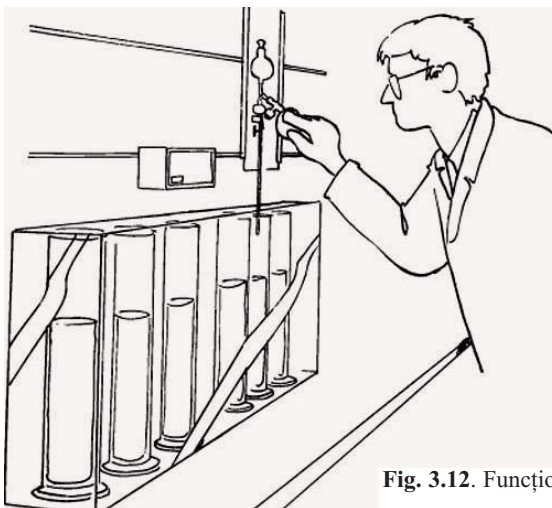
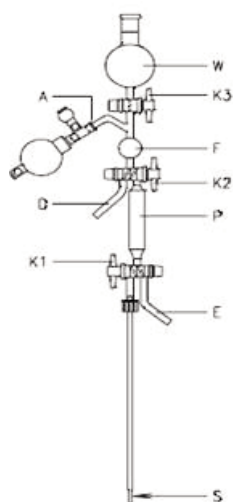


Fig. 3.12. Funcționarea pipetei

**REACTIVI**

1. apă oxigenată,  $H_2O_2$ , 30%;
2. acid clorhidric, HCl, de concentrație 1mol/L;
3. agent de dispersie: soluție de 3,3 % hexametafosfat de sodiu și 0,7 % carbonat de sodiu. Se dizolvă: 33 g hexametafosfat de sodiu ( $NaPO_3$ )<sub>6</sub>, și 7 g carbonat de sodiu,  $Na_2CO_3$  într-un litru de apă distilată, într-un balon cotate și se aduce la semn. Ambele substanțe se usucă, în prealabil, peste noapte la 105° C. Soluția obținută este instabilă și nu poate fi folosită mai mult de o lună; sau  
- pirofosfat tetrasodic,  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ , se dizolvă 40 g pirofosfat tetrasodic cu apă distilată pentru a obține 1000 ml soluție;
4. soluție de clorură de calciu,  $CaCl_2$ , de concentrație 1mol/L;
5. agent antispumare, de preferat 2-octanol, sau etanol sau metanol.

**3.3.4. Modul de lucru**

În determinarea fracțiunilor granulometrice pot fi folosite mai multe metode.

**Metoda ISO 11277**

Această metodă este folosită la intercalibrarea laboratoarelor de analiză a solurilor la nivel internațional și în cadrul programului de monitorizare a pădurilor la nivel european, [ISO11277].

Într-un pahar Berzelius de sticlă de 400 – 650 ml sau în recipientul centrifugii de 300 ml, se cântăresc funcție de tipul de sol, 10 g (pentru soluri argiloase) până la 30 g (pentru soluri nisipoase) sol uscat la aer, mojarat și trecut prin sita cu diametrul ochiurilor de 2 mm.

**A. Distrugerea materiei organice**

Peste proba de sol se adaugă 30 ml apă distilată și 30 ml de apă oxigenată 30 % și se agită folosind o baghetă de sticlă sau de plastic. Dacă este necesar, se adaugă câteva picături de 2-octanol, pentru oprirea spumării. Se acoperă și se lasă peste noapte. A doua zi se încălzește proba de sol, agitând periodic și controlând spumarea prin adaos de picături de 2-octanol. Dacă este necesar, se mai adaugă apă. Suspensia se fierbe ușor până ce toate semnele de barbotare a descompunerii apei oxigenate încetează. Dacă materia organică nu este descompusă în totalitate, paharul se răcește și se repetă tratarea probei cu apă oxigenată.

Dacă se folosește centrifuga, volumul suspensiei se aduce la 150-200 ml prin adaos de apă. Se centrifughează proba până la obținerea supernatantului limpede (se recomandă o centrifugare la 400 rot/min timp de 15 min). Supernatantul se îndepărtează prin decantare sau prin sifonare.

Dacă nu se folosește centrifuga, reziduul mineral se floculează adăugând

25 ml soluție de clorură de calciu 1mol/L, se agită și se aduce la aproximativ 250 ml cu apă distilată. Se lasă până ce supernatantul este limpede, apoi acesta se sifonează sau se decantează. Se repetă operația de spălare prin adăugarea a încă 250 ml de apă, depunere, sifonare sau decantare, până ce resturile negre de materie organică descompuse sunt îndepărtate.

#### **B. Îndepărtarea sărurilor solubile**

După distrugerea și îndepărtarea materiei organice, se adaugă apă distilată până la un raport sol:apă = 1:4-1:6 (v:v). Se agită 1 oră, se centrifughează sau se lasă până ce supernatantul este clar. Operația se repetă până ce supernatantul are o electroconductivitate mai mică de 400  $\mu\text{S/cm}$ .

#### **C. Îndepărtarea carbonaților**

Dacă conținutul de carbonați din sol depășește 2 % procente de masă, proba se tratează cu 4 ml de acid clorhidric 1mol/L, pentru fiecare procent de carbonat, plus un exces de 25 ml de HCl 1mol/L. Se adaugă 250 ml apă distilată, suspensia se încălzește pe o baie de apă la 80° C timp de 15 min, agitând periodic. Se lasă suspensia peste noapte. Dacă supernatantul a doua zi este clar se îndepărtează prin sifonare, decantare sau centrifugare. Se repetă spălarea cu apă și decantarea până ce valoarea electroconductivității supernatantului este sub 400  $\mu\text{S/cm}$ .

Dacă conținutul de carbonați este mai mic de 2 % procente de masă, se adaugă doar 25 ml de HCl 1mol/L, deoarece au fost adăugați mai înainte 25 ml  $\text{CaCl}_2$  1mol/L pentru floculare. Restul operațiilor sunt identice cu cele folosite pentru îndepărtarea carbonaților.

#### **D. Dispersia**

Peste proba tratată se adaugă apă distilată astfel încât volumul total al probei să fie între 150-200 ml. Se agită până ce toată cantitatea de sol este în suspensie, se adaugă apoi 25 ml agent de dispersie și se agită proba timp de 18 ore cu agitatorul rotativ.

#### **E. Sitarea pe sita de 63 $\mu\text{m}$**

Suspensia care conține proba de sol tratată se trece pe sita cu diametrul ochiurilor de 63  $\mu\text{m}$ , așezată într-o pâlnie cu diametrul suficient de mare și care este așezată în cilindrul de sedimentare de 1l. Pe sită, solul se spală cu apă distilată și se freacă cu degetul până ce apa care trece este curată, iar volumul total de spălare să nu depășească 1l. Particulele cu diametrul cuprins între 0,63 - 2 mm, care rămân pe sită, și care reprezintă conținutul de nisip al probei analizate, se trec cu ajutorul unui jet de apă într-o fiolă de cântărire cu masa cunoscută. Fiola cu capacul scos se pune în etuvă la 105 - 110° C, până ce reziduul este uscat.



Apoi, fiola se scoate, se răcește în exicator și se cântărește cu o precizie de 0,0001 g. Diferența dintre greutatea fiolei cu probă și tara acesteia constituie conținutul de nisip din proba de sol analizată, mfs.

#### F. Calibrarea

##### CALIBRAREA PIPETEI

Vârful pipetei, perfect curățată și uscată, se imersează în apă și se aspiră până ce apa ajunge în bula de siguranță. Se elimină apa din bula de siguranță pe tubul lateral de spălare. Conținutul rezervorului pipetei se golește într-o fiolă de cântărire cu masa cunoscută, determinându-se astfel volumul intern al pipetei. Această măsurare se repetă de trei ori și se consideră media celor trei volume determinate ca volumul intern al pipetei cu o precizie de 0,05 ml.

##### CALIBRAREA AGENTULUI DE DISPERSIE

Se pipetează 25 ml agent de dispersie într-un cilindru de sedimentare și se aduce la semn la 1000 ml cu apă distilată. Se agită conținutul cilindrului, se așează în mediu cu temperatură constantă și se lasă timp de o oră. Apoi, la oricare din timpul de prelevare al probelor, se poate pipeta soluția cu agentul de dispersie folosind pipeta. Conținutul se golește într-o fiolă de cântărire cu masa cunoscută, se usucă la etuvă la 105-110° C, se răcește în exicator și prin cântărire cu precizie de 0,0001 g se determină masa reziduului.

Calibrarea agentului de dispersie se repetă de fiecare dată când se prepară o soluție nouă.

#### G. Sedimentarea

Cilindrul de sedimentare se aduce la semn, la 1000 ml, (sau la 500 ml dacă aparatul are în dotare asemenea cilindrii), cu apă distilată. Se agită puternic suspensia timp de 2 min, cu ajutorul unei baghete sau acoperind cilindrul cu un dop și agitându-l cu agitatorul rotativ, sau manual. Se lasă în repaus timpul necesar pentru depunerea particulelor. Temperatura trebuie să se mențină constantă în timpul determinărilor.

Timpii la care se fac pipetările și adâncimile de la care se pipetează se calculează cu ajutorul formulei lui Stokes:

$$v = \frac{2}{g} \rho \frac{(D_1 - D_2)}{\eta} r^2 \quad (3.12)$$

unde:  $v$  - viteza de cădere a particulei, [cm/s];  
 $g$  - accelerația gravitațională, [m/s<sup>2</sup>];  
 $D_1$  - greutatea specifică a particulelor, [g/cm<sup>3</sup>];  
 $D_2$  - greutatea specifică a lichidului, [g/cm<sup>3</sup>];

$\eta$  - vâscozitatea lichidului, [g/(cm•s)].

Pe baza acestei formule au fost stabiliți timpii de sedimentare și adâncimea la care se face pipetarea funcție de temperatură, pentru cilindrii de 500 ml, conform cu tabelul 3.5.

**Tabelul 3.5.** Timpii de sedimentare la diferite temperaturi, [ISO11277]

Temperatura [°C]	Diametrul maxim al particulelor [mm]	
	< 0,063 (< 63 $\mu$ m)	< 0,002 (< 2 $\mu$ m)
	Adâncimea de pipetare [mm]	
	200 $\pm$ 1	100 $\pm$ 1
Durata de sedimentare		
20	56''	7 <sup>h</sup> 44' 16''
21	54''	7 <sup>h</sup> 34' 04''
22	53''	7 <sup>h</sup> 23' 53''
23	52''	7 <sup>h</sup> 13' 13''
24	51''	7 <sup>h</sup> 03' 02''
25	49''	6 <sup>h</sup> 52' 50''
26	48''	6 <sup>h</sup> 44' 02''
27	47''	6 <sup>h</sup> 35' 42''
28	46''	6 <sup>h</sup> 26' 53''
29	45''	6 <sup>h</sup> 18' 33''
30	44''	6 <sup>h</sup> 09' 45''

Pipetarea se efectuează conform instrucțiunilor de la punctul 3.2. Fiola de cântărire, tarată în prealabil, cu cantitatea de suspensie se introduce în etuvă la 105°C până la evaporare completă și uscare. Fiola cu conținutul de suspensie este răcită în exicator, apoi se cântărește cu o precizie de 0,0001g, determinându-se astfel masa de reziduu ( $m_{s1}$ ). Se curăță pipeta de urmele de sediment de pe pereți și se pregătește pentru o nouă determinare dintr-o altă probă sau pentru următoarea fracțiune de mărime a particulelor, cele < 2  $\mu$ m, respectând timpul necesar depunerii acestor particule în concordanță cu tabelul 1, folosind aceeași metodă de pipetare. Următoarea fracțiune granulometrică determinată prin cântărire se va nota  $m_{s2}$ .

În cazul în care se folosesc cilindrii de 1000 ml, pe baza formulei lui Stokes se calculează timpii necesari pentru sedimentarea particulelor cu dimensiunile cuprinse între 0,002 – 0,063 mm.

#### H. Calculul rezultatelor

FRAȚIUNILE CUPRINSE ÎNTRE 0,063 mm (< 63 $\mu$ m) și 2 mm

Această categorie de particule sunt reprezentate de cantitatea rămasă pe sita

de 63  $\mu\text{m}$ ,  $mf_3$ , și care reprezintă cantitatea de nisip conținută în probă.

Fracțiunile  $< 0,063 \text{ mm}$  ( $< 63\mu\text{m}$ )

Masa de solide aflată în suspensie, în 1000 ml sau 500 ml, funcție de capacitatea cilindrului de sedimentare, se calculează aplicând formulele:

- Cantitatea de solide  $< 0,063 \text{ mm}$ :

$$mf_1 = ms_1 \times \frac{V_{cil}}{V_c} \quad (3.13)$$

- Cantitatea de solide  $< 0,002\text{mm}$

$$mf_2 = ms_2 \times \frac{V_{cil}}{V_c} \quad (3.14)$$

unde:  $mf_x$  – cantitatea de solide din suspensie [g];

$ms_x$  – cantitatea de material (solide), din pipetă [g];

$V_{cil}$  – volumul cilindrului, [ml];

$V_c$  – volumul pipetei stabilit prin calibrare, [ml].

Fiecare fracțiune conține și o anumită cantitate de agent de dispersie, cantitate cu care se corectează rezultatele obținute. Cantitatea de dispersant solid, în grame, aflată în soluția de dispersant din 1000 ml sau 500 ml, se poate determina prin formula:

- Cantitatea de agent de dispersie:

$$m_d = ms_r \times \frac{V_{cil}}{V_c} \quad (3.15)$$

unde:  $m_r$  – cantitatea de reziduu [g];

$V_{cil}$  – volumul cilindrului, [ml];

$V_c$  – volumul pipetei stabilit prin calibrare, [ml].

Aplicând corecția, în final se poate calcula:

- cantitatea de argilă,  $m_a$ :

$$\text{cantitatea de fracțiuni } < 0,002\text{mm} = mf_2 - m_d \quad [\text{g}]; \quad (3.16)$$

- cantitatea de pulberi (praf),  $m_p$ :

$$\text{cantitatea de fracțiuni } < 0,063\text{mm} = mf_1 - mf_2 \quad [\text{g}] \quad (3.17)$$

#### DETERMINAREA PROCENTUALĂ A COMPOZIȚIEI GRANULOMETRICE

Metoda de calcul folosită permite calcularea cantității totale de fracțiuni granulometrice, prin însumarea rezultatelor obținute pentru fiecare fracțiune în

parte. Deci, cantitatea totală de fracțiuni granulometrice  $< 2$  mm,  $m_t$ , reprezintă suma tuturor cantităților calculate împreună cu cantitatea de solide rămasă pe sita de 0,063 mm:

$$m_t = mf_s + m_a + m_p \quad [\text{g}] \quad (3.18)$$

Pentru calculul procentual se aplică formulele:

$$\text{nisip} = \frac{mf_s}{m_t} \times 100 \quad (\%) \quad (3.19)$$

$$\text{pulberi} = \frac{m_p}{m_t} \times 100 \quad (\%) \quad (3.20)$$

$$\text{argila} = \frac{m_a}{m_t} \times 100 \quad (\%) \quad (3.21)$$

### Metoda după Kaczynski

#### A. Îndepărtarea carbonaților

Se aplică în cazul în care cantitatea de carbonați depășește 2 %. Într-un pahar Berzelius de sticlă de 400 - 500 ml se cântăresc 10 g de sol. Pentru îndepărtarea carbonaților solul se tratează cu HCl 1n. Cantitatea de HCl 1n cu care se tratează solul se calculează astfel: pentru fiecare procent de carbonați se adaugă 2 ml de acid plus 10 ml de acid în exces. Se adaugă și 200 ml de apă curentă, se acoperă cu o sticlă de ceas și se fierbe 15 min, din momentul când începe să fiarbă. Se lasă până a doua zi, 24 de ore, la decantat când se face prima sifonare, decantare, eliminând cât mai mult din supernatant clar, limpede. Paharele se umplu din nou cu apă curentă și se mai lasă 24 de ore, când se sifonează, decantează din nou. După a doua sifonare, dacă solul nu conține humus peste limită, se adaugă 200 ml de apă distilată și 25 ml de soluție de dispersant, se fierbe o oră lent din momentul începerii fierberii, apoi se lasă până a doua zi.

#### B. Îndepărtarea materiei organice, a humusului

Se aplică în cazul în care cantitatea de materie organică, humus, depășește 5 %. Într-un pahar Berzelius de sticlă de 400 - 500 ml se cântăresc 10 g de sol. Peste proba de sol se adaugă apă oxigenată 30 %, în trei etape: 10 ml, 15 ml și 20 ml, la intervale de două ore. Dacă reacția este prea energică se temperează cu puțină apă distilată sau prin introducerea paharului în apă rece. Dacă reacția nu

este suficient de energică, paharul se încălzește ușor pe o baie de nisip sau apă. După tratamentul cu apă oxigenată se lasă până a doua zi, 24 de ore, se încălzește pe baia de nisip sau de apă până la obținerea unei suspensii concentrate de sol. Proba este bine tratată dacă se observă o decolorare a suspensiei de sol. După răcire se adaugă 200 ml de apă distilată și 25 ml de soluție de dispersant, se fierbe o oră lent din momentul începerii fierberii, apoi se lasă până a doua zi.

**C. Analiza fracțiunilor granulometrice din proba de sol care nu conține carbonați și humus peste limită**

În cazul în care procentul de humus este sub 5 %, iar cel de carbonați sub 2 %, peste cele 10 g de sol se adaugă 250 ml de apă distilată și 25 ml de soluție de dispersant (soluție de pirofosfat de sodiu), se fierbe o oră lent din momentul începerii fierberii, apoi se lasă până a doua zi, 24 de ore.

**D. Etape de tratare a solului cu conținut de materie organică și carbonați peste limita recomandată**

Ordinea etapelor care trebuie parcurse în acest caz este: (i) distrugerea carbonaților, similar punctului 4.2.1; (ii) oxidarea materiei organice, a humusului, conform punctului 4.2.2; (iii) realizarea dispersiei conform punctului 4.2.3.

**E. Sedimentarea**

A doua zi, suspensia se trece prin sita de 0,2 mm, în cilindru de sedimentare de 1L. Solul din sită se spală, până ce soluția care se scurge este limpede. Volumul soluției de spălare nu trebuie să depășească 1L, se trece într-o fiolă de cântărire. Se usucă la sec în etuvă la 105°C, se răcește în exicator și se cântărește la balanța cu patru zecimale.

Cilindru de sedimentare se aduce la semn, la 1000 ml, cu apă distilată, se agită puternic suspensia timp de 2 min, cu ajutorul unei baghete sau acoperind cilindrul cu un dop manual. Se lasă în repaus, timpul necesar pentru depunerea particulelor, timp calculat cu ajutorul formulei lui Stokes.

Astfel, aplicând metoda Kaczynski, din literatura de specialitate se pot utiliza tabele în care au fost specificate condițiile de pipetare, timpii și adâncimile de pipetare, în cazul particulelor cu dimensiuni uzuale: 0,001- 0,05 mm, la diferite temperaturi (tabelul 3.6).

Din suspensia de sol din cilindru se fac trei pipetări, conform modului de pipetare recomandat la punctul 3.2, pentru particule cu dimensiunea de 0,02 mm; 0,01 mm și 0,002 mm. După prima pipetare, a particulelor cu dimensiunea de 0,02 mm, pentru separarea categoriilor următoare de particule, a celor cu dimensiunea sub 0,01 mm, conținutul cilindrului se agită din nou timp de un minut. Se lasă timpul necesar depunerii și se face pipetarea la adâncimea pre-

scrisă. Pentru separarea particulelor de argilă, particule cu diametrul sub 0,002 mm, nu mai este necesară agitarea suspensiei cilindului, timpul de depunere se consideră de la a doua agitare, de un minut, pentru separarea particulelor cu dimensiunea sub 0,01 mm.

**Tablelul 3.6.** Durata sedimentării particulelor de sol în mediu apos (Obrejanu ș.a. 1964)

Temperatura [°C]	Diametrul maxim al particulelor [mm]								
	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002		0,001		
	Adâncimea de pipetare [cm]								
	18	10	10	10	10	8	6	10	8
	Durata de sedimentare								
15	1'23"	5'10"	21'12"	1 <sup>h</sup> 24'	8 <sup>h</sup> 50'	7 <sup>h</sup> 04'	5 <sup>h</sup> 18'	35 <sup>h</sup> 21'	28 <sup>h</sup> 17'
16	1'21"	5'02"	20'41"	1 <sup>h</sup> 22'	8 <sup>h</sup> 36'	6 <sup>h</sup> 53'	5 <sup>h</sup> 10'	34 <sup>h</sup> 27'	27 <sup>h</sup> 33'
17	1'19"	4'54"	20'09"	1 <sup>h</sup> 20'	8 <sup>h</sup> 23'	6 <sup>h</sup> 43'	5 <sup>h</sup> 03'	33 <sup>h</sup> 35'	26 <sup>h</sup> 52'
18	1'17"	4'46"	19'37"	1 <sup>h</sup> 18'	8 <sup>h</sup> 10'	6 <sup>h</sup> 32'	4 <sup>h</sup> 54'	32 <sup>h</sup> 43'	26 <sup>h</sup> 10'
19	1'14"	4'38"	19'06"	1 <sup>h</sup> 16'	7 <sup>h</sup> 57'	6 <sup>h</sup> 22'	4 <sup>h</sup> 47'	31 <sup>h</sup> 50'	25 <sup>h</sup> 28'
20	1'12"	4'32"	18'40"	1 <sup>h</sup> 14'	7 <sup>h</sup> 47'	6 <sup>h</sup> 13'	4 <sup>h</sup> 39'	31 <sup>h</sup> 08'	24 <sup>h</sup> 54'
21	1'10"	4'25"	18'12"	1 <sup>h</sup> 12'	7 <sup>h</sup> 35'	6 <sup>h</sup> 04'	4 <sup>h</sup> 33'	30 <sup>h</sup> 22'	24 <sup>h</sup> 17'
22	1'08"	4'18"	17'47"	1 <sup>h</sup> 11'	7 <sup>h</sup> 24'	5 <sup>h</sup> 55'	4 <sup>h</sup> 26'	29 <sup>h</sup> 38'	23 <sup>h</sup> 43'
23	1'06"	4'12"	17'21"	1 <sup>h</sup> 09'	7 <sup>h</sup> 13'	5 <sup>h</sup> 47'	4 <sup>h</sup> 21'	28 <sup>h</sup> 56'	23 <sup>h</sup> 08'
24	1'05"	4'06"	16'56"	1 <sup>h</sup> 07'	7 <sup>h</sup> 03'	5 <sup>h</sup> 39'	4 <sup>h</sup> 15'	28 <sup>h</sup> 15'	22 <sup>h</sup> 36'
25	1'03"	4'00"	16'33"	1 <sup>h</sup> 06'	6 <sup>h</sup> 54'	5 <sup>h</sup> 31'	4 <sup>h</sup> 08'	27 <sup>h</sup> 36'	22 <sup>h</sup> 04'
26	1'01"	3'54"	16'09"	1 <sup>h</sup> 04'	6 <sup>h</sup> 44'	5 <sup>h</sup> 23'	4 <sup>h</sup> 02'	26 <sup>h</sup> 56'	21 <sup>h</sup> 33'

După fiecare pipetare, conținutul pipetei se golește într-o fiolă de cântărire, tarată în prealabil, se usucă la sec în etuvă la 105°C, iar după răcire în exicator se cântărește cu o precizie de 0,0001 g.

**F.** Calibrarea pipetei – se efectuează identic cu metoda anterioară

**G.** Calibrarea agentului de dispersie – se efectuează identic cu metoda anterioară

**H.** Calculul rezultatelor

Cantitatea de probă de sol rămasă după îndepărtarea carbonaților și a humusului, raportată la umiditatea solului se poate calcula cu ajutorul formulei:

$$m' = \frac{m(100 - H - C)}{100 + U} \quad (3.22)$$

unde: m' - solul uscat fără humus sau/și carbonați [g];

m - cantitatea de sol luată inițial pentru analiză [g];

H - conținutul de humus [%];

C - conținutul de carbonați de calciu și magneziu [%];

U - umiditatea.

Rezultatele analizelor se calculează cu ajutorul formulelor.

- nisipul grosier care a rămas pe sita de 0,2 mm, deci particulele cu dimensiunea > 0,2 mm:

$$Ng = \frac{100 \times a}{m'} \quad (\%) \quad (3.23)$$

- pulberi (praf) I cantitatea de material solid rezultată în urma primei pipetări, particule cu dimensiunea 0,02-0,01 mm:

$$PbI = \frac{100 \times V \times (b - c)}{m' \times v} \quad (\%) \quad (3.24)$$

- pulberi (praf) II cantitatea de material solid rezultată în urma celei de a doua pipetări, particule cu dimensiunea 0,01-0,002 mm:

$$PbII = \frac{100 \times V \times (c - d)}{m' \times v} \quad (\%) \quad (3.25)$$

- argila (cantitatea de material solid rezultată în urma celei de a treia pipetări), particule cu dimensiunea < 0,002 mm:

$$Ag = \frac{100 \times V \times (d - m_d)}{m' \times v} \quad (\%) \quad (3.26)$$

unde:  $m'$  - solul uscat fără humus sau/și carbonați [g];  
 $a$  - cantitatea de nisip grosier rezultată [g];  
 $b$  - cantitatea de material extras la prima pipetare [g];  
 $c$  - cantitatea de material extras la pipetarea a II-a [g];  
 $d$  - cantitatea de material extras la pipetarea a III-a [g];  
 $V$  - volumul cilindrului de sedimentare [ml sau  $\text{cm}^3$ ];  
 $v$  - volumul pipetei [ml sau  $\text{cm}^3$ ];  
 100 - factor pentru raportare procentuală;  
 $m_d$  - cantitatea de dispersant conținută, ( $m_d = m_{\text{dispersant}} - m_{\text{tara fiolă}}$ ) [g].

### 3.3.5. Interpretarea rezultatelor și clasificarea solurilor după compoziția granulometrică

Indiferent de metoda folosită pentru determinarea compoziției granulometrice a solurilor, clasificarea acestora se face cu ajutorul triunghiului texturii sau

cu ajutorul tabelelor de clasificare. Această clasificare se bazează pe raportul dintre cele trei componente granulometrice de bază ale solului: nisip, pulberi (lut, praf) și argilă.

Triunghiul texturii solurilor folosit în SUA și recomandat și de FAO este cel mai folosit pentru încadrarea solurilor, fig. 3.13. Într-un triunghi echilateral, laturile acestuia reprezintă câte o axă gradată de la 0-100 % reprezentând argilă, pulberi și nisip și ale cărui vârfuri corespund la 100 % argilă, 100 % pulberi și 100 % nisip. Laturile sunt împărțite în câte 10 intervale egale, unite prin paralele la laturi, iar triunghiul cuprinde și o serie de compartimente care reprezintă categoriile texturale posibile, funcție de raportul dintre cele trei categorii granulometrice amintite și de influențele dintre ele. În vederea stabilirii clasei texturale a solului analizat, procente de fracțiuni granulometrice se fixează pe laturile triunghiului corespunzătoare, obținându-se trei puncte. Din fiecare punct se duce câte o paralelă la latura triunghiului opusă vârfului cu 100 % din fracțiunea respectivă. Punctul în care se întâlnesc cele trei paralele este clasa texturală din care face parte solul analizat. Dacă punctul de întâlnire se situează la limita unității texturale, apare pe triunghi cu linie îngroșată, solul se definește cu ambele denumiri aparținând celor două clase texturale vecine între care se pune cuvântul „spre”. Ca exemplu, pot fi date denumirile: lut argilos spre argilos; lut spre lut argilos; nisipos spre nisipo-lutos.

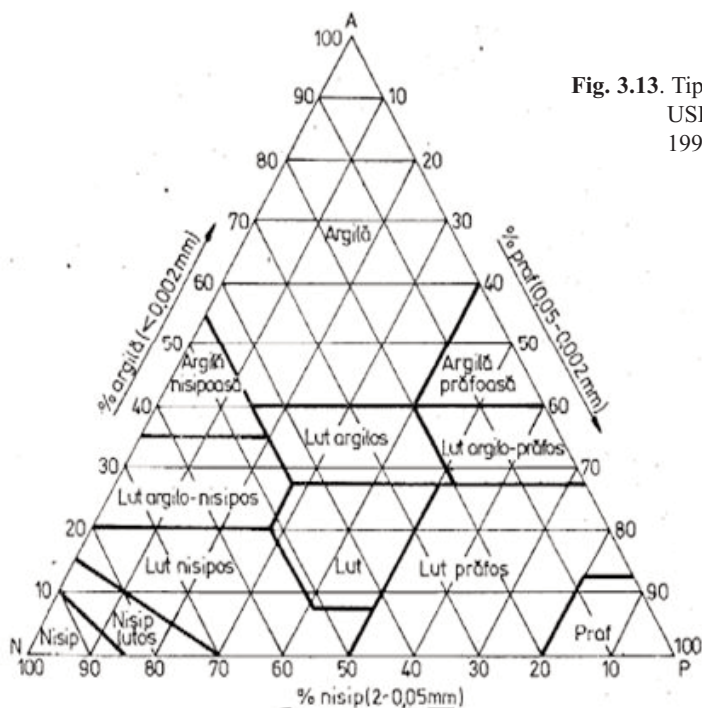


Fig. 3.13. Tipurile de textură, după USDA 1995, adoptate de FAO, 1990



La noi în țară se folosesc în prezent tabele de clasificare care constituie sistemul de clasificare al solurilor, după textură, tabelul 3.7, (Canarache ș.a. 1986).

**Tabelul 3.7.** Sistemul de clasificare al solurilor după textură folosit în România

Denumire		Argila	Praf	Nisip
Texturi grosiere	nisipos	$\leq 5$	$\leq 32$	$\geq 63$
	nisipo-lutos	6-12	$\leq 32$	56-94
Texturi mijlocii	luto-nisipos	13-20	$\leq 32$	48-87
	lutos	21-32	$\leq 79$	$\leq 79$
Texturi fine	luto-argilos	33-45	$\leq 67$	$\leq 79$
	argilos	$\geq 46$	$\leq 54$	$\leq 54$

În tabelul 3.7 sunt prezentate clasele texturale și clasele texturale intermediare. Fiecare clasă intermediară este împărțită în alte 4-6 subclase texturale, care pot fi utilizate în denumirea tipului de sol studiat.

### 3.4. Determinarea densității aparente a solului

#### 3.4.1. Caracterizarea parametrului

Densitatea aparentă, DA, sau greutatea volumetrică reprezintă greutatea unității de volum de sol absolut uscat în structură, așezare naturală. Acest parametru caracterizează gradul de împachetare, de afânare a particulelor elementare de sol și/sau a agregatelor structurale (Florea, Rizea 2008, ISO11272). Depinde de greutatea specifică și de porozitatea solului. Valorile densității aparente diferă în limite destul de largi de la un sol la altul și în cadrul aceluiași sol, de la un orizont la altul. În general, densitatea aparentă are valoare minimă pentru orizontul cu humus, care este mai afânat și crește cu adâncimea. Valorile între care poate fi regăsită DA sunt 0,8 – pentru orizontul superior bogat în humus și afânat și 1,75 la orizonturile inferioare, îndesate, bogate în coloizi minerali. Creșterea valorilor densității aparente cu adâncimea este prezentată în tabelul 3.8 (Chiriță 1974).

Astfel, solurile cu densitate aparentă mică indică soluri afânate, bogate în humus, structurate, cu consistență moderată și cu activitate biologică, în timp ce o valoare mare a densității aparente indică soluri compacte, slab structurate, cu consistență ridicată, iar din punct de vedere biologic puțin active.

Densitatea aparentă a solului este influențată de conținutul în materie organică, de compoziția granulometrică, de structură, de gradul de compactare și de intervențiile antropice: fertilizare, aport de diverse materiale. Valorile densității aparente scad odată cu creșterea conținutului de praf sau nisip grosier, iar rapor-

tat la conținutul de materie organică se observă o ușoară scădere a valorilor DA pentru solurile organominerale și în special la solurile organice. Solurile cu densități aparente cu valori mari au o rezistență mecanică crescută la pătrunderea rădăcinilor și la arat.

**Tablelul 3.8.** Densitatea aparentă a solurilor de munte funcție de adâncime (Chiriță 1974)

Sol	Nivel [cm]	Densitate aparentă [g/cm <sup>3</sup> ]	Sol	Nivel [cm]	Densitate aparentă [g/cm <sup>3</sup> ]
Sol de pădure foarte afânat în orizontul cu humus	0-10	0,80	Sol de pajiște naturală	0-10	1,03
	40-50	1,32		40-50	1,36
	80-90	1,55		80-90	1,55
Sol de pădure destul de afânat în orizontul cu humus	0-10	0,85	Sol de cultură (fâneață artificială)	0-10	1,33
	40-50	1,35		40-50	1,59
	80-90	1,52		80-90	1,76

Acest parametru este important pentru calculul multor parametri ai solului, având și o influență indirectă asupra poluanților din sol, proveniți pe calea aerului (Vanmechelen et al. 1997).

Pentru determinarea densității aparente a solului pot fi folosite următoarele metode:

- cu cilindrii metalici - se ridică probe de sol direct din teren, în structură și așezare naturală, cu ajutorul cilindrilor metalici, de volum cunoscut, de 100 - 400 cm<sup>3</sup>;

- prin excavare – se aplică solurilor cu conținut ridicat de piatră sau de schelet prin excavarea unei cantități de sol, uscarea și cântărirea acesteia, urmată de măsurarea volumului gropii prin umplere cu nisip, sau dacă se folosește o folie impermeabilă umplerea se poate face cu apă. Această metodă este considerată distructivă, scumpă și care necesită mult timp.

- pe bulgări – se aplică solurilor suficient de consistente pentru a forma bulgări sau agregate de dimensiuni mari. Acești bulgări sau agregate de sol se parafinează sau se acoperă cu altă substanță impermeabilă, iar în laborator li se determină volumul ca volum de apă dislocuit, aplicând principiul lui Arhimede. După înlăturarea substanței de acoperire, este stabilit volumul prin cântărire și împărțirea greutății la valoarea densității reale și raportată la greutatea uscată la 105°C.

Determinarea densității aparente este influențată de umiditatea solului în momentul recoltării probei datorită proceselor de gonflare și contracție. Acest lucru duce la modificarea masei reale de sol raportată la volumul său. Astfel, cantitatea de sol scade cu creșterea umidității, funcție de capacitatea de gonflare

a probei de sol și invers, scade cu umiditatea funcție de valoarea contracției probei de sol, (Chiriță 1974).

Din definiția densității aparente și din practică s-a dedus că pentru obținerea unor rezultate cât mai bune, determinările trebuie să se facă pe probe de sol în structură nemodificată, deci metoda cilindrilor are aplicabilitatea cea mai răspândită.

### 3.4.2. Principiul metodei

Densitatea aparentă reprezintă raportul dintre masa solului uscat la etuvă și volumul acestuia, determinate pe probe de sol în structură nemodificată, naturală. Metoda ISO 11272 definește densitatea aparentă ca fiind raportul dintre masa uscată la etuvă și volumul dat de sol care cuprinde această masă. Volumul aparent al solului include atât partea solidă cât și volumul porilor, al spațiilor existente între particulele solide.

Metodele folosite pentru determinarea densității aparente a solului trebuie să țină cont de tipul de sol și de structura acestuia. Astfel:

- la solurile la care conținutul de schelet nu depășește 5 % (< 5 %) pot fi aplicate mai multe metode pornind de la cele mai simple folosind metoda cilindrilor până la cele mai complicate, cele care folosesc radiații gama (Obrejanu ș.a. 2008, ISO 11272). Metoda recomandată, considerată de bază, este metoda cilindrilor. Această metodă se bazează pe luarea de probe cu ajutorul unor cilindrii metalici de volum cunoscut, de 100 sau 400 cm<sup>3</sup>, care sunt introduși orizontal sau vertical direct în sol prin apăsare. Prin aplicarea acestei metode se obțin erori mici dar necesită echipament special. Metoda nu poate fi aplicată în cazul solurilor cu conținut ridicat de pietre și rădăcini;

- la solurile cu conținut mare de pietre și rădăcini sau la solurile foarte uscate sau foarte compacte se folosesc metode bazate pe alte principii – metoda excavării. Pentru obținerea cât mai exactă a densității aparente a solului în acest caz, trebuie să se determine și procentul volumetric al scheletului conținut;

- la solurile pietroase cu cantitate mare de schelet cu dimensiunea de 2-6 cm și/sau cu conținut de pietre, de 6-20 cm, și bolovani, mai mari de 20 cm, care conțin un volum mic de sol este recomandată metoda excavării. Fiind o metodă distructivă, se poate aplica, în astfel de situații o abordare combinată prin estimarea cantității de sol fin și de schelet pe probe direct din teren.

Metoda aplicată este în concordanță cu posibilitățile de prelevare a fiecărei probe:

- în cazul în care conținutul scheletului este < 5 %, proba de sol trebuie cer-

nută și cântărită. Volumul este determinat direct sau indirect prin stabilirea volumului de schelet ;

- în cazul în care scheletul are dimensiuni  $> 20$  mm, prelevarea probelor nu este posibilă cu ajutorul cilindrilor. În acest caz scheletul conținut trebuie determinat printr-o probă adițională folosind o lopată sau cazma și/sau printr-o estimare în profil ;

- în cazul în care scheletul are dimensiuni  $> 60$  mm determinarea volumului reprezentativ se poate face combinând metoda mini-inelelor cu estimarea în profil.

### 3.4.3. Aparatura și reactivii folosiți

#### APARATURĂ

- cilindrii pentru recoltarea probelor, cu pereți subțiri, confecționați din metal, cu volum cunoscut de  $100 - 400$  cm<sup>3</sup>, prevăzuți cu inel de oțel pentru protecție și ciocan pentru introducerea în sol;

- etuvă prevăzută cu ventilație, pentru uscarea probelor la  $105^{\circ}\text{C}$ ;

- exicator;

- balanță analitică, cu precizie de  $0,0001$  g;

- lopată, cazma;

- site metalice, de  $2$  mm,  $20$  mm,  $60$  mm.

#### REACTIVI

Nu se folosesc reactivi.

### 3.4.4. Modul de lucru

Conform metodologiei ISO, funcție de tipul solului și componența sa se folosesc diferite metode pentru determinarea densității aparente (ISO 11272):

a. Sol la care conținutul de schelet este  $< 5\%$ . Cilindrul, de volum cunoscut, este introdus prin presare, fără deformare a structurii sau compactare a solului, pe direcție verticală sau orizontală până la umplere completă. Cilindrul astfel umplut este scos cu atenție din sol fără a deteriora structura naturală, se uniformizează, cu atenție, la cele două capete cu o spatulă sau cu un cuțit ascuțit până la nivelul cilindrului. Procedând în acest mod volumul de sol prelevat va fi egal cu volumul cilindrului. Pentru eliminarea erorilor de recoltare, se recoltează cinci cilindri din fiecare nivel, orizont. Cilindrii plini cu sol sunt uscați în etuvă la  $105^{\circ}\text{C}$  până la greutate constantă, minim  $48$  de ore. Probele uscate se răcesc în exicator, se cântăresc la balanța analitică imediat după răcire, obținând masa  $m_t$ . Se consideră că s-a ajuns la masă constantă când diferențele dintre cântări-

rile efectuate la 4 h nu depășesc 0,01 % din masa inițială a probei.

b. Sol mineral cu conținutul de schelet > 5% care poate fi recoltat cu cilindrii sau prin orice alt sistem, dimensiunea fragmentelor de schelet fiind < 20 mm. Probele de sol mineral pot fi recoltate prin metoda cilindrilor, uscate laborator la 105°C timp de 48 h, aduse la greutate constantă și cântărite.

Solul conținut în cilindrii astfel pregătiți este trecut pe o sită cu dimensiunea ochiurilor de 2 mm, sitat, iar reziduul rămas pe sită spălat pentru separarea și îndepărtarea solului fin de pe pietre. Reziduul rămas pe sită, care constituie scheletul solului, este spălat prin agitare folosind un agitator magnetic, uscat în etuvă la 105°C și cântărit.

c. Sol mineral care nu poate fi prelevat cu ajutorul cilindrilor sau prin orice altă metodă, dimensiunea fragmentelor de schelet fiind > 20 mm.

c.1. Stabilirea volumului reprezentativ al probei combinând metoda cilindrilor cu estimarea conținutului de schelet cu dimensiunea fragmentelor > 20 mm. Se aplică în prima fază metoda descrisă la punctul b. Proba astfel pregătită, cântărită, este trecută pe sita cu dimensiunea porilor de 20 mm, iar fracțiunile sitate cu dimensiunea între 2-20 mm sunt cântărite. Aceste fracțiuni reprezintă cantitatea de pietriș fin și mediu. Cantitatea de fracțiuni > 20 mm trebuie estimate în profil.

c.2. Stabilirea volumului reprezentativ al probei combinând metoda cilindrilor, distrugerea probei și estimarea conținutului de schelet cu dimensiunea fragmentelor mai mari de 60 mm din profil. Solul mineral se recoltează din teren cu ajutorul cilindrilor din sol neperturbat. În paralel pentru determinarea fragmentelor de schelet cu dimensiunea particulelor 2-60 mm, a pietrișului, se ia o cantitate mare de probă cu ajutorul unei lopeți sau a unei cazmale. La laborator ambele probe se usucă la 105°C timp de 48 h până la greutate constantă și apoi se cântăresc. Proba din cilindru este trecută pe sita de 2 mm, sitată, iar reziduul este spălat pentru separarea solului fin și îndepărtarea acestuia de pe pietre. Reziduul spălat și sitat, reprezentând conținutul de schelet, este uscat la etuvă la 105°C și cântărit.

Proba luată cu lopata este de asemenea uscată la 105°C până la greutate constantă, determinată prin cântărire. Proba este apoi trecută pe sita de 2 mm, sitată, iar reziduul rămas pe sită este trecut pe sita cu dimensiunea ochiurilor de 60 mm. Fragmente de schelet cu dimensiunea cuprinsă între 2-60 mm obținute astfel sunt cântărite. Pentru determinarea conținutului de fragmente > 60 mm se face o estimare în profil.

d. Nu este posibilă stabilirea unui volum reprezentativ, luarea probelor cu mini-cilindrii. Se iau probe de sol neperturbat cu ajutorul cilindrilor sau a mai multor mini-cilindrii,  $n \geq 5$ . În paralel se iau probe mai mari cu lopata sau caz-maua pentru determinarea scheletului cu dimensiunea fragmentelor de 2-60 mm. La laborator inelele cu probele de sol sunt uscate la 105°C timp de 48 h până la greutate constantă și apoi cântărite împreună. Tara inelelor trebuie să fie cunoscută în prealabil sau se deduce din greutatea totală.

Proba luată cu lopata este uscată la 105°C timp de 48 h până la greutate constantă și apoi cântărită. Proba este trecută apoi pe sita de 2 mm, sitată, iar reziduul rămas pe sită, sitat din nou pe sita de 6 mm. Reziduul rămas pe această sită este trecut pe sita de 60 mm și sitat. Frațiunile cu dimensiunea < 2 mm - solul fin, 2-6 mm – pietrișul fin și 6-60 mm – pietrișul mediu și mare sunt cântărite.

Pentru solurile cu conținut de pietre mari sau rădăcini, sau pentru solurile prea uscate sau prea compacte pot fi combinate metodele de la punctele b și d.

### 3.4.5. Calculul rezultatelor

Funcție de metoda folosită, modul de calcul al densității aparente este diferit, (ISO 11272):

a. Sol la care conținutul de schelet este < 5%. Pentru calculul densității aparente a solului fin ( $BD_{fe}$ ) și care este egală cu densitatea aparentă a cantității de sol și identică cu densitatea solului fără pietriș ( $BD_s$ ) se folosește următoarea formulă:

$$BD_s = BD_{fe} = \frac{M_s}{V_s} \quad (3.27)$$

unde:  $BD_s$  - densitatea aparentă a probei de sol [kg/m<sup>3</sup>];  
 $BD_{fe}$  - densitatea aparentă a solului fin [kg/m<sup>3</sup>];  
 $M_s$  - masa probei [kg];  
 $V_s$  - volumul probei [m<sup>3</sup>].

b. Sol mineral cu conținutul de schelet > 5 % care poate fi recoltat cu cilindrii sau prin orice alt sistem, dimensiunea fragmentelor de schelet < 20 mm. Când determinările se realizează cu cilindrii, densitatea aparentă a pământului fin din solul pietros ( $BD_{fe}$ ) se calculează cu formula:

$$BD_{fe} = \frac{M_{fe}}{V_{fe}} = \frac{M_s - M_{cf}}{V_s - V_{cf}} = \frac{M_s - M_{cf}}{V_s - \frac{M_{cf}}{\rho_{cf}}} \quad (3.28)$$

- unde:  $BD_{fe}$  - densitatea aparentă a solului fin [kg/m<sup>3</sup>];  
 $M_{fe}$  - masa de pământ fin prelevată cu cilindrul [kg];  
 $V_{fe}$  - volumul de pământ fin neperturbat [m<sup>3</sup>];  
 $M_s$  - masa probei de sol împreună cu pietrișul prelevată cu cilindrul [kg];  
 $M_{cf}$  - masa fragmentelor de schelet conținute în cilindrul cu probă [kg];  
 $V_s$  - volumul cilindrului de probă [m<sup>3</sup>];  
 $V_{cf}$  - volumul fragmentelor de schelet conținute în cilindrul cu probă [m<sup>3</sup>];  
 $\rho_{cf}$  - densitatea fragmentelor de schelet – aproximativ 2650 kg/m<sup>3</sup>.

Stocul de pământ fin (FES) reprezintă greutatea (kg) pământului fin în orizontul solului raportat la hectar:

$$FES = BD_{fe} \times d \times 10 \times \left(1 - \frac{V_{cf}}{V_s}\right) = BD_{fe} \times d \times 10 \times \left(1 - \frac{M_{cf}}{\rho_{cf} \times V_s}\right) \quad (3.29)$$

- unde:  
FES - stocul de pământ fin [t/ha];  
 $BD_{fe}$  – densitatea aparentă a solului fin [kg/m<sup>3</sup>];  
d - grosimea orizontului de sol [m];  
 $V_{cf}$  – volumul fragmentelor de schelet conținute în cilindrul cu probă [m<sup>3</sup>];  
 $M_{cf}$  – masa fragmentelor de schelet conținute în cilindrul cu probă [kg];  
 $\rho_{cf}$  - densitatea fragmentelor de schelet – aproximativ 2650 kg/m<sup>3</sup>;  
 $V_s$  - volumul cilindrului de probă [m<sup>3</sup>].

c. Sol mineral care nu poate fi prelevat cu ajutorul cilindrilor sau prin orice altă metodă, dimensiunea fragmentelor de schelet >20 mm.

c.1. Stabilirea volumului reprezentativ al probei combinând metoda cilindrilor cu estimarea conținutului de schelet cu dimensiunea fragmentelor > 20 mm.

În acest caz densitatea aparentă a pământului fin,  $BD_{fe}$ , se calculează aplicând formula 3.28, iar pentru raportarea stocului acestuia la hectar, FES, se folosește formula:

$$FES = BD_{fe} \times d \times 10 \times \left( 1 - \frac{V_{cf>20}}{V_s} - \frac{M_{cf(2-20)}}{\rho_{cf} \times V_s} \right) \quad (3.30)$$

unde:

- FES - stocul de pământ fin [t/ha];  
 BD<sub>fe</sub> - densitatea aparentă a solului fin [kg/m<sup>3</sup>];  
 d - grosimea orizontului de sol [m];  
 V<sub>cf>20</sub> - volumul fragmentelor de schelet procentual, cu dimensiunea > 20 mm estimată în profil [%];  
 M<sub>cf(2-20)</sub> - masa fragmentelor de schelet cuprinse între 2-20 mm conținute în cilindrul cu probă [kg];  
 ρ<sub>cf</sub> - densitatea fragmentelor de schelet – aproximativ 2650 kg/m<sup>3</sup>;  
 V<sub>s</sub> - volumul cilindrului de probă [m<sup>3</sup>].

c.2. Stabilirea volumului reprezentativ al probei combinând metoda cilindrilor, distrugerea probei și estimarea conținutului de schelet cu dimensiunea fragmentelor mai mari de 60 mm din profil.

Densitatea aparentă a pământului fin, BD<sub>fe</sub>, se calculează aplicând formula 3.28, iar pentru raportarea stocului acestuia la hectar, FES, se folosește formula:

$$FES = BD_{fe} \times d \times 10 \times \left( 1 - \frac{V_{cf>60}}{V_s} - \frac{M_{ds(2-60)}}{BD_{cf}} \times \frac{BD_{fe}}{M_{ds} - M_{de(2-60)} + BD_{fe} \times \frac{M_{ds(2-60)}}{\rho_{cf}}} \right) \quad (3.31)$$

unde:

- FES - stocul de pământ fin [t/ha];  
 BD<sub>fe</sub> – densitatea aparentă a solului fin [kg/m<sup>3</sup>];  
 d - grosimea orizontului de sol [m];  
 V<sub>cf>60</sub> - volumul fragmentelor de schelet procentual, cu dimensiunea > 60 mm estimată în profil [%];  
 M<sub>ds(2-60)</sub> - masa fragmentelor de schelet cuprinse între 2-60 mm conținute în proba recoltată [kg];  
 ρ<sub>cf</sub> - densitatea fragmentelor de schelet – aproximativ 2650 kg/m<sup>3</sup>;  
 M<sub>ds</sub> - masa totală de sol recoltată [kg].

d. Nu este posibilă stabilirea unui volum reprezentativ, luarea probelor cu mini-cilindrii.

Pentru probele care conțin particule < 6 mm și fragmente de schelet între



2-6 mm, se calculează factorul  $f$ , folosit la aproximarea scheletului existent în cilindrii:

$$f = \frac{M_{ds(2-6)}}{M_{ds(<6)}} \quad (3.32)$$

unde:

$M_{ds(2-6)}$  - masa de schelet cu dimensiunea de 2-6 mm în proba recoltată [kg];

$M_{ds(<6)}$  - masa probei < 6 mm din proba alicot luată din proba recoltată [kg];

Conținutul de schelet > 60 mm se estimează din profil.

Densitatea aparentă determinată pentru pământul fin,  $BD_{fe}$ , în acest caz se calculează astfel:

$$BD_{fe} = \frac{M_{TOT} MINI \times (1 - f)}{V_{TOT} MINI - \frac{M_{TOT} MINI \times f}{\rho_{cf}}} \quad (3.33)$$

unde:

$M_{TOT} MINI$  – masa mini-cilindrului cu probă [kg];

$V_{TOT} MINI$  – volumul mini-cilindrului cu probă [m<sup>3</sup>];

$\rho_{cf}$  - densitatea fragmentelor de schelet – aproximativ 2650 kg/m<sup>3</sup> [kg/m<sup>3</sup>].

Stocul de pământ fin la hectar se calculează cu formula 3.31.

Densitatea aparentă a solului poate fi calculată utilizând funcțiile de pedo-transfer; cea mai uzitată dintre acestea este ecuația lui Adams:

$$BD = \frac{100}{\frac{1.72 \times \%CO}{0.244} + \frac{100 - 1.72 \times \%CO}{MDA}} \quad (3.34)$$

unde:

% CO - procentul de carbon organic;

MDA - densitatea aparentă minerală (de obicei, estimată ca fiind 1,33 kg/m<sup>3</sup>, sau determinată pe baza tabelului densității aparente minerale întocmit de Rawls și Brakensiek, 1985), tabelul 3.9.

**Tabelul 3.9.** Densitatea aparentă ( $\text{kg/m}^3$ ) a solurilor minerale (Rawls și Brakensiek 1985)

Argilă	%	Nisip									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	10	1,4	1,2	1,25	1,27	1,4	1,52	1,58	1,69	1,65	1,53
	20	1,4	1,25	1,35	1,45	1,53	1,6	1,67	1,72		
	30	1,4	1,3	1,4	1,5	1,57	1,63	1,68			
	40	1,4	1,35	1,44	1,55	1,61	1,68				
	50	1,4	1,35	1,44	1,53	1,62					

### 3.4.6. Interpretarea rezultatelor și clasificarea solurilor după densitatea aparentă

Cunoașterea densității aparente a solului are importanță în special în scopuri practice pentru calcularea porozității totale a solului, la calcularea rezervelor de apă, de humus, de elemente nutritive, de săruri dintr-un anumit volum de sol și la calcularea normelor de îngrășăminte, de amendamente, de udare. Tabelul 3.10, (Obrejanu 1964) poate fi folosit pentru interpretarea valorilor densității aparente la diferitele tipuri de sol.

**Tabel 3.10.** Interpretarea valorilor densității specifice a solurilor, (Obrejanu 1964, după Kaczynski 1958)

Densitatea aparentă [g/cm]	Interpretare
< 1,0	Sol excesiv afânat sau bogat în materie organică; ex. țelina în soluri înțelenite; litiera la solurile de pădure
1,0-1,1	Sol arat, valori tipice
1,2	Strat arat și tasat
1,3-1,4	Strat arat puternic tasat
1,4-1,6	Strat subarabil a diferitelor soluri, valori tipice
1,6-1,8	Orizont iluvial tasat, în special al solurilor podzolice și solodiilor

La majoritatea solurilor valoarea densității aparente se situează între 1,15-1,55  $\text{g/cm}^3$ , la unele între 1,2-1,4  $\text{g/cm}^3$ , iar la gleisoluri, andosoluri și histosoluri valorile acestea pot să fie și subunitare. În România densitatea aparentă a solurilor este prezentată în tabelul 3.11.

**Tablelul 3.11.** Densitatea aparentă a principalelor soluri din România, (Canarache 1990)

Solul	Densitatea aparentă, DA, pentru adâncimea 0-100 cm [g/cm <sup>3</sup> ]	
	la umiditatea de recoltare a probelor de sol	corectată la capacitatea de câmp
Kastanoziomuri	1,20-1,40	1,15-1,35
Cernoziomuri	1,20-1,40	1,15-1,35
Cernoziomuri freatic umede	1,25-1,45	1,20-1,40
Cernoziomuri cambice	1,25-1,45	1,20-1,40
Faeoziomuri argice	1,30-1,50	1,25-1,45
Faeoziomuri greice	1,35-1,55	1,30-1,50
Preluvosoluri	1,35-1,55	1,30-1,50
Luvosoluri și	1,25-1,45	1,20-1,40
Luvosoluri albice	1,4-1,60	1,30-1,50
Vertosoluri și soluri vertice	1,25-1,45	1,20-1,40
Psamosoluri și alte soluri nisipoase	1,35-1,55	1,35-1,55
Gleisoluri	0,90-1,20	0,90-1,20
Solonețuri	1,35-1,55	1,25-1,45
	1,45-1,65	1,30-1,50
Aluviosoluri și gleisoluri drenate cu textură:		
- grosieră	1,25-1,45	1,25-1,45
- mijlocie	1,25-1,45	1,20-1,40
- fină	1,30-1,50	1,20-1,40
Aluviosoluri și gleisoluri cu textură:		
- grosieră	1,25-1,45	1,25-1,45
- mijlocie	1,30-1,50	1,25-1,45
- fină	1,25-1,45	1,15-1,35

### 3.5. Determinarea conținutului de schelet al solului

Conținutul de schelet al solului poate fi determinat:

1. În laborator: odată cu pregătirea probelor de sol, după trecerea pe sita de 2 mm, se cântărește cantitatea rămasă pe sită, după uscare și se determină astfel proporția de schelet

$$\text{Schelet (\% din greutate)} = \frac{\text{greutate fractiuni } > 2\text{mm}}{\text{greutate totala sol}} \times 100 \quad (3.34)$$

Pentru exprimarea proporției de schelet în funcție de volumul solului, se utilizează densitățile aparente ale solului și ale scheletului, după formula:

$$Schelet (\% \text{ din volum}) = \frac{Da \text{ sol}}{Da \text{ schelet}} \times Schelet (\% \text{ din greutate}) \quad (3.35)$$

unde:

Da sol = densitatea aparentă a solului ( $\text{kg/m}^3$ );

Da schelet = densitatea aparentă a scheletului solului (aprox.  $2650 \text{ kg/m}^3$ );

2. Pe teren: se face de obicei prin aproximare vizuală, după săparea profilului de sol. Această operație însă ridică probleme legate de munca fizică dificilă sau de recoltarea distructivă a probelor, fapt pentru care, în străinătate, se utilizează tot mai frecvent metoda finlandeză a sondei de penetrare. Această metodă folosește pentru estimarea proporției scheletului solului mineral o sondă de penetrare (cu diametrul de 10 mm și lungimea de 80-100 cm, având un vârf ascuțit de metal și gradații din 10 în 10 cm) – fig. 3.14., care este împinsă gradual la o adâncime cât mai mare în sol. Forța de împingere este moderată, astfel încât sonda să se oprească atunci când întâlnește o rocă mai mare de 2 cm.

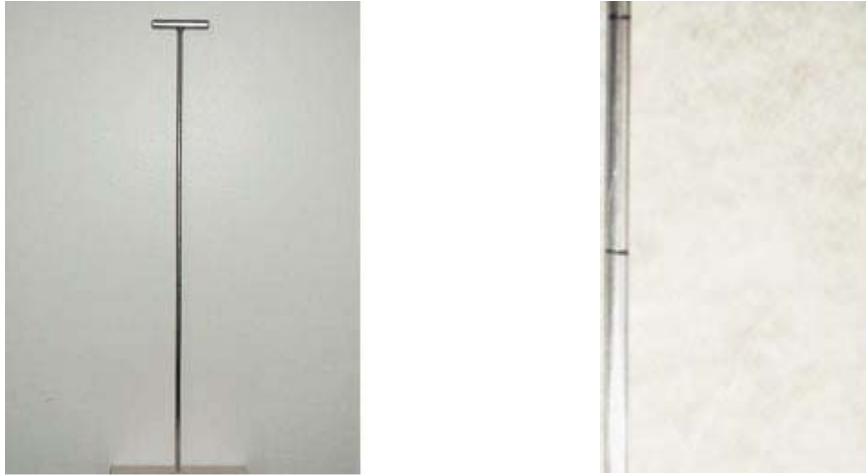


Fig. 3.14. Sonda de penetrare folosită pentru estimarea scheletului din sol

Operația de introducere a sondei în sol se repetă de mai multe ori, iar adâncimea medie de penetrare se calculează după modelul următor prezentat în tabelul 3.12 (în acest caz s-au folosit 5 penetrări ale solului):

**Tabelul 3.12.** Calculul adâncimii medii de penetrare

Adâncimea de penetrare (cm)	Grosimea orizontului organic (cm)	Adâncimea de penetrare – orizontul organic (cm)	Adâncimea medie de penetrare în primii 30 cm (cm)
12	2	10	10
40	4	36	30
4	4	0	0
35	3	32	30
22	5	17	14
Media			<b>17,4</b>

Procentul de schelet din sol se calculează cu formula:

$$\text{Schelet (\%)} = 83 - 2,75 \times \text{Ad. medie de penetrare} \quad (3.36)$$

În exemplul nostru:  $\text{Schelet} = 83 - 2,75 \times 17,4 = 35\%$

Se pot folosi ecuații similare și pentru adâncimile de :

$$\text{- 0-10 cm: } \text{Schelet (\%)} = 83 - 8,25 \times \text{Ad. medie de penetrare} \quad (3.37)$$

sau

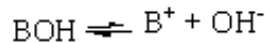
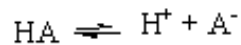
$$\text{- 0-20 cm: } \text{Schelet (\%)} = 83 - 4,125 \times \text{Ad. medie de penetrare} \quad (3.38)$$

Trebuie făcută mențiunea însă că aceste ecuații trebuie calibrate la condițiile locale, înainte de utilizarea lor.

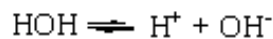
### 3.6. Determinarea pH-ului solului

#### 3.6.1. Caracterizarea parametrului

Conform teoriei lui Arrhenius, în soluții apoase, acizii eliberează ioni de hidroniu  $\text{H}_3\text{O}^+$ , sau mai simplificat ioni de hidrogen  $\text{H}^+$  și anion  $\text{A}^-$ , în timp ce bazele disociază în ioni de hidroxil,  $\text{OH}^-$ , anionul și ioni metalici  $\text{B}^+$ , cationul:



Această disociere ionică a soluțiilor definește caracterul acido-bazic al soluțiilor. Apa este un electrolit foarte slab care poate disocia astfel:



Protonul de  $H^+$  este o particulă cu raza foarte mică, de ordinul  $10^{-7}$  cm, [4], deci nu poate fi liber în soluții apoase. În jurul lui se creează un câmp electric foarte puternic, ceea ce determină asocierea cu o moleculă de apă și formarea ionului de hidroniu  $H_3O^+$ . Pentru simplificare însă se scrie  $H^+$ .

pH-ul unei soluții a fost definit de Sørensen ca logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen al acelei soluții. Astfel, în apa pură concentrația ionilor de hidrogen este egală cu concentrația ionilor de hidroxil:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \quad \text{deci} \quad \text{pH} = 7$$

În apa pură concentrațiile celor doi ioni sunt egale, deci apa pură are reacție neutră,  $\text{pH} = 7$ . Când  $\text{pH} < 7$  se obțin soluții acide, iar când  $\text{pH} > 7$  soluțiile au caracter alcalin.

Aciditatea solului reprezintă proprietatea acestuia de a ceda în soluție protoni. pH-ul solului alături de alți indicatori ai acidității solului, reprezintă starea generală a solului din punct de vedere fizico-chimic. Aciditatea împreună cu alți factori ecologici au influențe complexe asupra însușirilor și proceselor din sol și direct asupra proceselor fiziologice ale plantelor. Ca urmare a acestor proprietăți s-a demonstrat că acești indicatori au caracter de determinant și de factor ecologic asupra solului.

Reacția solului arată caracterul neutru, acid sau alcalin al solului determinat de substanțele generatoare de ioni, în urma acțiunii factorilor pedogenetici și a evoluției genetice a solurilor. Această însușire a solului denotă existența în sol a unui raport între ionii de hidrogen,  $H^+$  și hidroxil,  $HO^-$ , precum și a substanțelor care eliberează acești ioni, prin procese de dizolvare și disociere. Ionii de  $H^+$  au rol important în formarea solului și nutriția plantelor. Existența acestor ioni în soluția solului este determinată de prezența carbonaților, a bicarbonaților, humusului, bioxidului de carbon, secrețiilor rădăcinilor și ale microorganismelor.

Reacția solului se exprimă prin valoarea pH a acestuia. Conceptul de pH la sol a fost introdus de T. Saidel, (Florea, Rizea 2008), constatându-se că în acest caz nu se poate stabili o valoare unică, datorită influenței raportului sol:apă la care se face determinarea și datorită conținutului de săruri din soluție, de eventualele suspensii.

Cercetările au demonstrat că pot să apară modificări *in situ* ale reacției solului datorită evoluției genetice naturale a acestuia, evoluție care are loc lent, datorită influenței tratamentelor aplicate: amendamente, îngrășăminte, culturi; datorită modificărilor periodice a conținutului de săruri și a componentelor

soluției solului datorită factorilor climatici (precipitații, temperatură) și biologici. Aceste influențe pot modifica valoarea pH până la o unitate. În laborator determinarea valorilor pH poate fi influențată de metodologia și etapele pregătitoare: efectul de suspensie, efectul raportului sol: apă (soluție), efectul bioxidului de carbon, efectul păstrării și uscării probelor de sol.

Efectul de suspensie se manifestă prin diferențele apărute între valorile pH ale suspensiilor și ale extractelor de sol prin determinări potențiometrice, diferențe situate între 0,1-1 unități pH. Aceste diferențe arată creșterea valorilor pH ale extractelor față de suspensie pentru solurile acide, în timp ce la solurile alcaline comportamentul este invers. Aceste diferențe apar datorită faptului că în extractele de sol față de suspensii lipsesc compușii coloidalii. În solul natural și în suspensiile acestuia obținute în laborator, pe lângă ionii de  $H^+$  și  $OH^-$  participă la stabilirea reacției și compușii coloidalii. Din această cauză, determinarea valorilor pH a solului cât mai apropiate de cele care caracterizează solul natural, în laborator se face în suspensii. Efectul de suspensie se observă și la determinările curente din laborator când agitarea nu a fost efectuată suficient, înregistrându-se valori diferite ale lichidului supernatant față de cele înregistrate pentru suspensia densă depusă pe fundul paharului. Pentru determinarea corectă este necesar ca particulele coloidale să fie în contact direct, permanent cu electrodul. Timpul de agitare este funcție de tipul de sol analizat și de textura acestuia.

Efectul raportului sol: apă (soluție) se manifestă prin diferențe ale valorilor pH obținute la diferite raporturi sol: apă (soluție), rezultând valori diferite obținute în condiții de câmp sau suspensii dense față de cele obținute pentru suspensiile diluate. Pentru a obține valori apropiate de cele naturale se recomandă ca determinarea reacției solului să fie efectuată în suspensii dense. În general valorile pH cresc cu creșterea diluției suspensiei, adică cu scăderea raportului sol: apă (soluție). Astfel, creșterea valorii pH de la punctul de adeziune până la un raport sol: apă (soluție) de 1:10 are loc cu 0,2-0,5 unități pH, iar la solurile care conțin săruri alcaline, soluri cu carbonați, creșterea valorilor pH poate ajunge la peste o unitate pH (Obrejeanu ș.a. 1964, Popa, Paralescu 1977).

Efectul bioxidului de carbon dizolvat în suspensii sau extracte nu are influență pentru solurile acide sau puternic acide. Însă, la extractele sau suspensiile solurilor neutre sau alcaline, prezența  $CO_2$  poate să scadă semnificativ valoarea pH-lui.

Efectul păstrării și uscării probelor de sol și al reumezirii acestora înainte de efectuarea analizelor nu influențează semnificativ valorile pH obținute (Obrejeanu ș.a. 1964).

Pentru obținerea de valori pH influențate cât mai puțin de concentrația de

săruri solubile, de diluție se recomandă efectuarea determinării acestuia în soluții de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol/L. Valorile pH în soluție de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol/L sunt cu 0,5-1,0 unități de pH mai mici decât cele obținute în soluție apoasă la același raport sol:soluție. pH-ul optim determinat în suspensia de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol/L pentru solurile cultivate este 6, iar solurile cu conținut de carbonați au în această suspensie valori pH de 6,9-7,1, (Obrejanu ș.a. 1964, Popa, Paralescu 1977).

Aciditatea solurilor poate fi (Chiriță 1974, Obrejanu ș.a. 1964):

- aciditate activă, disociată sau de schimb – determinată de excesul ionilor de  $\text{H}^+$  față de ionii  $\text{HO}^-$  din soluția solului, exprimată de activitatea ionilor de  $\text{H}^+$  și reprezentând intensitatea acidității actuale a solului, influențând atât direct cât și indirect procesele fiziologice ale plantelor și microorganismelor;

- aciditatea potențială – determinată de ionii de  $\text{H}^+$  legați electrostatic în complex și neeliberabili în soluție împreună cu cei care pot să se formeze prin disocierea unor grupări slab acide ale complexului, mai ales ale substanțelor humice nesaturate;

- aciditatea totală sau titrabilă - determinată de însumarea tuturor ionilor de  $\text{H}^+$  existenți în soluție și în complexul solului, a celor disociabili în anumite condiții din grupările funcționale ale complexului. Aceasta se poate obține prin titrare cu o bază tare, de unde și denumirea de titrabilă.

Aciditatea activă, disociată sau de schimb: este determinată prin extracția ionilor de  $\text{H}^+$  din soluția solului în apă, sau în soluții de sare neutră  $\text{KCl}$  sau  $\text{CaCl}_2$ , soluții în care are loc schimbul de ioni,  $\text{H}^+$  și  $\text{Al}^{3+}$  adsorbiți de sol și care în soluție apar ca acid și sare de aluminiu, (Florea, Rizea 2008, Chiriță 1974). Sarea de aluminiu în apă hidrolizându-se eliberează ioni de  $\text{H}^+$ , fapt care imprimă creșterea acidității și motiv pentru care și acest ion,  $\text{Al}^{3+}$ , este considerat cation acid. Se presupune că în același timp se extrag și o parte a ionilor adsorbiți mai ușor în complex.

Aciditatea totală sau titrabilă: apare datorită ionilor de  $\text{H}^+$  și de  $\text{Al}^{3+}$  adsorbiți și a ionilor de  $\text{H}^+$  care pot disocia din grupările  $-\text{COOH}$  și  $-\text{OH}$  fenolice ale acizilor humici, din grupările  $-\text{SiOH}$ ,  $-\text{AlOH}$ ,  $-\text{Al}(\text{OH})_2$  ale mineralelor argiloase, din polimerii hidratați ai ionilor de aluminiu și din grupările substanțelor humico-aluminice și humico-ferice, (Chiriță 1974, Obrejanu ș.a. 1964). Este determinată prin titrarea acidității obținute în urma percolării solului cu o soluție de acetat de sodiu la pH 8,2, corespunzând concomitent și pH-lui de neutralizare completă a compușilor hidroxialuminiului.

Aciditatea totală însumează aciditatea actuală, nesemnificativă cantitativ, aciditatea de schimb și aciditatea reziduală (restantă, extractibilă). Este expri-



mată ca hidrogen schimbabil, notată cu SH, suma acidităților. Această aciditate este folosită în stabilirea capacității de schimb cationic, T, a solului și implicit a gradului de saturație în baze, V.

### 3.6.2. Principiul metodei

pH-ul solului se determină prin măsurarea potențiometrică a concentrației ionilor de hidrogen în soluția suspensiei de sol, efectuată cu apă (pH-H<sub>2</sub>O) sau cu soluție de clorură de calciu 0,01 mol/L (pH-CaCl<sub>2</sub>).

### 3.6.3. Aparatura și reactivii folosiți

#### APARATURĂ

- pH-metru de laborator cu posibilitatea citirii pH-lui pe domeniul 0-14 unități pH dotat cu electrod corespunzător (fig. 3.15);
- pahare Berzelius de 50, 100, 150 ml sau vase de agitare de 100 ml cu dop;
- balanță analitică cu precizie de 0,0001 g;
- agitator rotativ sau magnetic;
- cilindru gradat de 50 ml;
- termometru, spatulă, baghetă de sticlă.

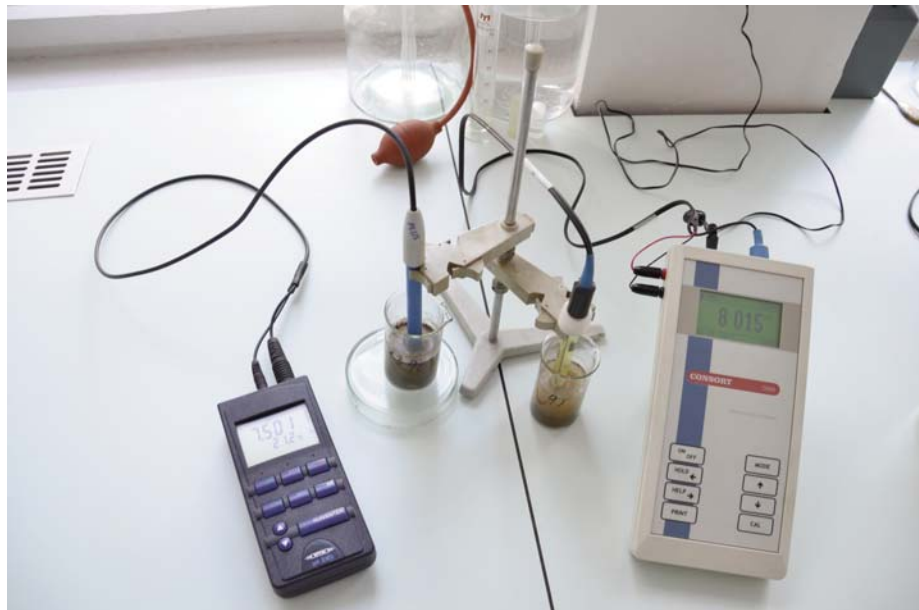


Fig. 3.15. pH-metru de laborator WTW 330 i (stânga) și multiparametru Consort C933 (dreapta)

#### REACTIVI

- apă distilată sau de puritate echivalentă;
- clorură de calciu ( $\text{CaCl}_2$ ) soluție de conc. 0,01 mol/L – se face o soluție din 1,47g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  într-un litru de apă distilată;
- soluții standard pentru calibrarea pH-metrului

#### 3.6.4. Modul de lucru

##### PREPARAREA SUSPENSIEI

Se pregătește suspensia de sol la un raport sol:lichid de 1:5 pentru metoda ISO 10390, (ISO 10390) și 1:2,5 conform standardului românesc, (Obrejanu ș.a. 1964) 10 – 20 g sol uscat la aer și trecut prin sita de 2 mm, cântărit cu o precizie de cel puțin 0,01 g, se trec într-un pahar Berzelius de 100-150 ml, se adaugă soluție: apă (pH- $\text{H}_2\text{O}$ ) sau soluție de clorură de calciu 0,01mol/L (pH- $\text{CaCl}_2$ ), la un raport corespunzător metodei aplicate. Suspensia se agită puternic timp de 5 min, folosind agitator rotativ, magnetic sau baghetă de sticlă. Suspensia de sol se lasă în repaus pentru echilibrare timp de 2 ore metoda ISO 10390, (ISO 10390) și 1 oră 30 min., conform standardului românesc, (Obrejanu ș.a. 1964). În acest timp, folosind metoda standardului românesc, suspensia este agitată la fiecare 30 min.

##### CALIBRAREA pH-METRULUI

Calibrarea pH-metrului se face cu ajutorul soluțiilor standard cu valoare pH cunoscută, conform instrucțiunilor aparatului.

##### MĂSURAREA pH-lui

La probele și soluțiile folosite la calibrarea aparatului diferența dintre temperaturile acestora nu trebuie să depășească 1°C. Înainte de măsurarea valorii pH-lui suspensia trebuie agitată. Se introduce electrodul în supernatantul suspensiei și se citește valoarea pH indicată pe scala pH-metrului după stabilizarea acesteia, după aproximativ 1 min., în unități pH. După fiecare citire electrodul se spală cu apă distilată din abundență și apoi se tamponează cu hârtie de filtru.

#### 3.6.5. Calculul rezultatelor

Nu se calculează, se citește pe scala pH-metrului cu 1-3 zecimale, în valori de pH cu o precizie de  $\pm 0,05$  unități pH.

#### 3.6.6. Interpretarea rezultatelor și clasificarea solurilor după pH

Încadrarea solurilor funcție de valorile pH obținute în suspensie apoasă se

face pe clase de mărimi conform tabelului 3.13, (Obrejanu ș.a. 1964, Stoica ș.a. 1986).

**Tabelul 3.13.** Clase de reacție a solurilor funcție de valoarea pH în soluție apoasă 1:2,5

Clasa	pH	Clasa	pH
	<b>Neutru</b>	<b>6,9-7,2</b>	
Foarte slab acid	6,5-6,8	Foarte slab alcalin	7,3-7,8
Slab acid	5,9-6,4	Slab alcalin	7,9-8,4
Moderat acid	5,1-5,8	Moderat alcalin	8,5-9,0
Puternic acid	4,4-5,0	Puternic alcalin	9,1-9,4
Foarte puternic acid	3,6-4,3	Foarte puternic alcalin	9,5-10,0
Extrem de acid	< 3,5	Extrem de alcalin	> 10,1

### 3.7. Determinarea conținutului de carbonați alcalino-pământoși

#### 3.7.1. Caracterizarea parametrului

Carbonații alcalino-pământoși, de calciu și/sau de magneziu din soluri sunt compuși greu solubili sub formă de calcit și/sau dolomit, aragonit, vaterit, liublinit. Apar la:

- solurile formate pe roci parentale cu conținut de carbonați: loessuri, materiale loessoide, calcare, dolomite, conglomerate și breccii calcaroase, marne, marne argiloase, șisturi marnoase, pietrișuri și grohotișuri calcaroase, tufuri calcaroase, și altele;
- solurile la care aceste săruri se depun din apa freatică de mică adâncime;
- solurile acide posibil apărute din amendamente.

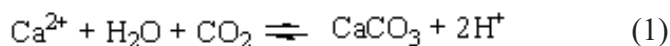
Pot fi întâlnite sub formă de fragmente de rocă, de cochilii la sedimentele foste submerse sau sub formă de concrețiuni sau micelii formate în timpul pedogenezei, (Obrejanu ș.a. 1964, Stoica ș.a. 1986), cu dimensiuni diferite și în diferitele fracțiuni granulometrice.

Acești compuși, greu solubili în apă, se solubilizează ușor în apa care conține dioxid de carbon, CO<sub>2</sub>, formând astfel bicarbonați mai ușor solubili. În sol, dioxidul de carbon provine din apa de ploaie, din activitatea rădăcinilor, din respirația organismelor din sol, prin descompunerea materiei organice. Totodată, solubilizarea carbonaților alcalino-pământoși poate avea loc și datorită acizilor organici și anorganici, rezultați din procesele de mineralizare și nitrificare sau prin aplicarea îngrășămintelor. Aceste procese conduc la îmbogățirea soluției solului în ioni de calciu și magneziu, ioni care determină o structură bună a

solurilor și stabilitate agregatelor de sol. Datorită humatului de calciu, compusul predominant al materiei organice, solul are culoare închisă specifică.

La un conținut mai mare de 1-2 % de carbonați alcalino-pământoși în sol, pH-ul solului depășește valoarea de 7,0 unități pH. Acest pH influențează pozitiv condițiile de nutriție a plantelor, activitatea bacteriilor nitrificatoare și a celor fixatoare de azot, micșorând însă solubilitatea unor microelemente, formând compuși greu solubili și greu accesibili plantelor.

Reacțiile posibile la care participă carbonații alcalino-pământoși pot fi:



Prima reacție, (1), funcție de pH-ul mediului are loc astfel, (Obrejanu ș.a. 1964):

- la pH alcalin reacția decurge cu formare de carbonați, de la stânga la dreapta, în timp ce

- la pH acid carbonații se descompun, reacția se desfășoară de la dreapta la stânga.

Reacția a doua, (2), este dependentă de cantitatea de dioxid de carbon și de umiditate, astfel:

- datorită creșterii cantității de dioxid de carbon sau/și a umidității, în sol are loc formarea bicarbonatului de calciu, mai solubil decât carbonatul, reacția decurge de la stânga la dreapta, iar,

- scăderea cantității de dioxid de carbon sau/și a umidității solului are loc cu formarea de carbonați și implicit depunerea lor.

Un rol important pentru caracterizarea solurilor din punct de vedere genetic și pentru stabilirea amendamentelor și a metodelor de ameliorare a solurilor saline și calcice, îl are determinarea, cunoașterea conținutului de carbonați alcalino-pământoși, de calciu și uneori de magneziu. Determinarea acestora se poate face prin următoarele metode, funcție de principiul de dozare, (Borlan, Răuță 1981, Obrejanu ș.a. 1964):

- gravimetrice – se bazează pe descompunerea carbonaților cu un acid tare, absorbția dioxidului de carbon degajat în soluții de alcalii, urmată de dozarea gravimetrică a acestuia sau de dozarea titrimetrică a excesului de alcalii, metoda Knopp, metoda Hutchinson și Mac Lennau;

- gazometrice – se bazează pe descompunerea carbonaților cu un acid tare și determinarea, măsurarea dioxidului de carbon eliberat;

- titrimetrice – se bazează pe descompunerea carbonaților cu acid cu normalitate cunoscută și titrarea excesului acestuia.

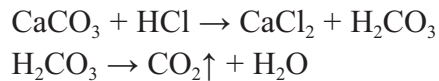
Metodele gravimetrice sunt metodele cele mai exacte, dar timpul de determinare este mai lung cu aparatură specială.

Metodele titrimetrice sunt metode rapide de determinare a carbonaților alcalino-pământoși, dar nu foarte exacte.

Metodele cele mai utilizate sunt metodele gazometrice prin faptul că sunt suficient de exacte și rapide.

### 3.7.2. Principiul metodei

Prin metoda gazometrică solul este tratat cu un acid mineral tare, acid clorhidric diluat, pentru descompunerea carbonaților și eliberarea dioxidului de carbon, la temperatura și presiunea ambiantă. Volumul de dioxid de carbon degajat este măsurat folosind calcimetrul Scheibler, în comparație cu volumul de dioxid de carbon eliberat de carbonatul de calciu pur. Funcție de acest volum de CO<sub>2</sub> degajat se calculează cantitatea de carbonat conținută în sol. Reacțiile pe care se bazează această metodă sunt:



### 3.7.3. Aparatura și reactivii folosiți

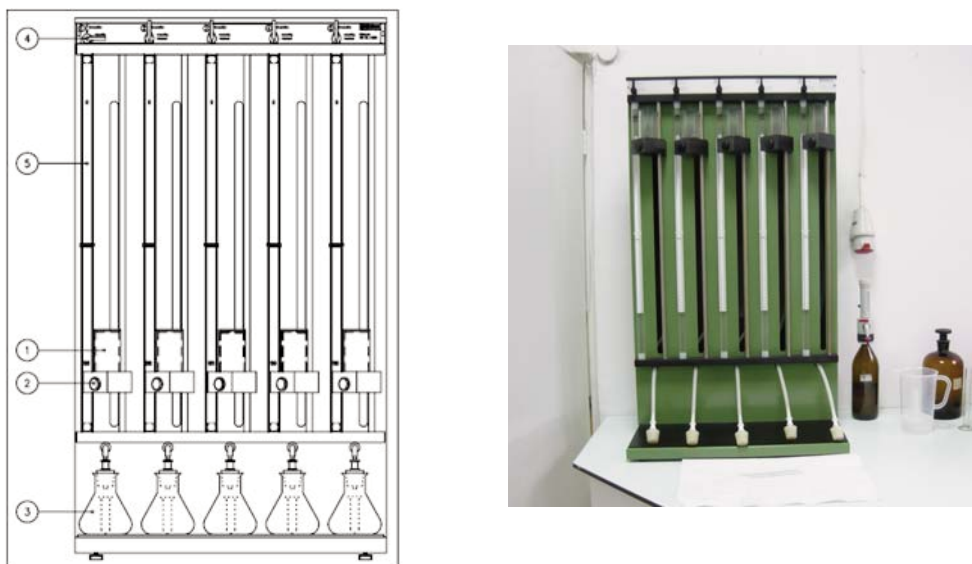
#### APARATURĂ

- calcimetrul tip Scheibler;
- balanță analitică cu precizie de 0,0001 g;
- vase de reacție, pahare Erlenmayer, pentru reacția solului cu acidul clorhidric;
- sticle de ceas.

#### Descrierea calcimetrului

Calcimetrul, prezentat în fig. 3.16, are următoarea componență:

- 1- vas tampon;
- 2- sistem cu buton, pentru mișcarea sus-jos a vasului tampon;
- 3- vas de reacție;
- 4- dispozitiv, robinet, cu două poziții pentru aerarea sistemului;
- 5- biuretă.



**Fig. 3.16.** Calcimetrul tip Scheibler, Ejkelkamp Agrisearch Equipment: 1- vas tampon, 2- buton negru, 3- vas de reacție, 4- robinet cu două poziții, 5- biuretă.

#### FUNCȚIONAREA CALCIMETRULUI

Robinetul cu două poziții funcționează astfel: în poziția verticală a manetei are loc de-aerarea sistemului, a biuretei, iar în poziția orizontală a acesteia legătura cu atmosfera este închisă, vasul de reacție este în legătură doar cu biureta. În această poziție, sistemul este pregătit pentru măsurători.

Vasul tampon poate fi mișcat sus-jos prin apăsarea butonului negru, mișcare necesară pentru de-aerarea sistemului, echilibrarea lui și stabilirea nivelului biuretei.

Pentru măsurători este necesară umplerea biuretei cu apă. Pentru aceasta vasul tampon plin cu apă distilată este ridicat la poziția cea mai înaltă, maneta este în poziția verticală pentru de-aerare, iar apa trece în sistem. Umplerea biuretei cu apă poate fi împiedicată de bulele de aer existente în sistem. Acestea pot fi eliminate prin mișcarea vasului tampon sus-jos de mai multe ori. Se adaugă apă astfel încât biureta să fie plină până la gradajul 0 ml, iar vasul tampon să nu fie complet gol pentru evitarea pătrunderii aerului în sistem, dar nici cu prea multă apă pentru ca la poziția cea mai de jos a vasului tampon sau în timpul analizelor să nu apară probleme datorită revărsării acesteia.

#### REACTIVI:

- acid clorhidric de concentrație 4mol/L: se diluează 340 ml de acid clorhidric concentrat,  $\rho = 1,19\text{g/ml}$ , cu apă distilată până la un litru de soluție;
- apă distilată;
- carbonat de calciu,  $\text{CaCO}_3$ , pur.

### 3.7.4. Modul de lucru

#### APRECIEREA CANTITĂȚII APROXIMATIVE DE CARBONAȚI PENTRU STABILIREA CANTITĂȚII DE SOL UTILIZATE

Cantitatea de sol luată în lucru este funcție de cantitatea de carbonați existenți în sol. Ca o etapă preliminară se face un test: pe o sticlă de ceas se pune o spatulă de sol, aproximativ 2,5 g, uscat la aer, mojarat, trecut prin sita cu dimensiunea ochiurilor de 2 mm, omogenizat, peste care se picură 1 ml de acid clorhidric diluat. Conținutul de carbonați poate fi estimat aproximativ pe baza intensității și a timpului efervescentei, tabelul 3.14, (ISO 10693).

**Tabelul 3.14.** Stabilirea cantității probei de sol funcție de intensitatea efervescentei pentru determinarea conținutului de carbonați, (ISO 10693)

<b>Intensitatea efervescentei</b>	<b>Conținutul de carbonați [g/kg]</b>	<b>Masa de probă [g]</b>
Deloc sau foarte puțin	< 20	10
Efervescent dar pentru puțin timp	20-80	5
Puternic, pentru mult timp	80-160	2,5
Foarte puternic, pentru mult timp	> 160	≤ 1

#### MĂSURAREA, DETERMINAREA CO<sub>2</sub> DEGAJAT

Pentru saturarea apei distilate din biuretă cu CO<sub>2</sub>, este recomandabil ca înainte de începerea determinărilor să se facă la fiecare biuretă câte o determinare cu CaCO<sub>3</sub> pur. Acest fapt asigură o mai bună acuratețe a determinărilor.

Pentru fiecare serie de determinări este necesară calibrarea aparatului prin efectuarea a două determinări de blank, pentru obținerea valorii zero/referință și două determinări cu 0,2 și 0,4 g CaCO<sub>3</sub>, și a unei probe de referință, (ISO 10693).

O probă de sol de referință cântărită cu o precizie de 1 mg, se introduce într-un vas de reacție și se adaugă 20 ml apă distilată. Se cântăresc cu precizie de 1 mg 0,2 g și 0,4 g CaCO<sub>3</sub>, se transferă în două vase de reacție și se adaugă în fiecare câte 20 ml de apă distilată. În două vase de reacție se introduc câte 20 ml apă distilată pentru determinarea blankului. Determinările pentru proba de referință și pentru standarde, cele cu CaCO<sub>3</sub>, pornesc de la gradația 3 ml a apei în biuretă, nivel stabilit prin mișcarea vasului tampon. Aceasta este o măsură de siguranță pentru cazul în care o mică cantitate de CO<sub>2</sub> este absorbită. Determinările pentru blank pornesc de la 20 și 80 ml nivelul apei în biuretă. Stabilirea nivelului zero, a blankului pornește de la aceste nivele deoarece pot să

apară diferențe în măsurători la nivelul cel mai scăzut sau ridicat al biuretei datorită difuziei sau diferenței de presiune. Prin determinări la ambele nivele rezultă o medie acceptabilă.

Vasele de reacție, conținând probele de analizat, sunt așezate la calcimetru unde se introduc eprubete mici cu 7 ml de acid clorhidric. Eprubetele cu acid se introduc cu ajutorul unei pensete sau clește, cu atenție pentru a nu se vărsa peste probe înainte de începerea determinărilor.

Se acoperă vasele de reacție cu dopul de cauciuc prevăzut cu tub de legătură la biuretă. Robinetul cu două căi este în poziție orizontală, sistemul este închis, pregătit pentru începerea măsurătorilor.

Se înclină vasul de reacție astfel încât acidul clorhidric curge din eprubete treptat peste materialul care urmează să fie analizat, reacția fiind astfel inițiată. Degajarea gazului, CO<sub>2</sub>, duce la scăderea nivelului fluidului din biuretă și creșterea nivelului în vasul tampon. Se agită vasul de reacție până la stabilirea nivelului fluidului din biuretă, ceea ce demonstrează că nu se mai degajă CO<sub>2</sub>. Timpul de stabilizare să nu depășească o oră. La sfârșitul determinării se citește volumul pe scala biuretei, pentru fiecare biuretă, cu o precizie de 0,1 ml.

Analiza probelor de sol decurge în mod similar, pornind de la gradația biuretei de 3 ml, iar cantitatea de probă este funcție de conținutul de carbonați.

### 3.7.5. Calculul rezultatelor

Pentru calculul rezultatelor se ține cont de diferența de volum la determinarea probelor și de determinările în calibrare cu CaCO<sub>3</sub> și blankuri față de pozițiile inițiale, (ISO 10693).

Conținutul de carbonați al unei probe de sol se calculează cu următoarea formulă:

$$\varphi_{CaCO_3} = 1000 \times \frac{m_2 \times (V_1 - V_3)}{m_1 \times (V_2 - V_3)} \quad (3.39)$$

unde:

$\varphi_{CaCO_3}$ - conținutul de carbonați ai probei de sol, uscată la aer,	[g/kg];
$m_1$ - cantitatea de probă analizată,	[g];
$m_2$ - media cantității de CaCO <sub>3</sub> (standardului) folosit la calibrare,	[g];
$V_1$ - volumul de CO <sub>2</sub> degajat de proba analizată,	[ml];
$V_2$ - media volumului de CO <sub>2</sub> degajat la calibrare de CaCO <sub>3</sub>	[ml];



$V_3$  - media diferenței de volum la determinarea blankului (poate fi și valoare negativă) [ml].

Această valoare, pentru exactitatea rezultatului, trebuie raportată la solul uscat la etuvă la 105°C, prin înmulțirea cu factorul de corecție al umidității, MCF:

$$MCF = \frac{100 + w}{100} \quad (3.40)$$

unde:  $w$  – umiditatea probei de sol uscată la etuvă la 105°C, [%]

Deci, conținutul real al probei analizate va fi  $m_{CaCO_3}$ , în g/kg:

$$m_{CaCO_3} = \varphi_{CaCO_3} \times MCF \quad (3.41)$$

### 3.7.6. Interpretarea rezultatelor și clasificarea solurilor după conținutul de carbonați alcalino-pământoși

Prin determinarea conținutului de carbonați alcalino-pământoși se creează posibilitatea clasificării și subclasificării solurilor funcție de adâncimea unde se găsesc carbonații și funcție de conținutul de carbonați, tabelul 3.15, (Borlan, Răuță 1981).

**Tabelul 3.15.** Clasificarea solurilor carbonatice și semicarbonatice funcție de conținutul de carbonat de calciu (SRCS, I.C.P.A., 1980), (Borlan, Răuță 1981)

Apreciere	Conținut de carbonați %
Slab	1-4
Moderat	5-12
Puternic	13-25
Foarte puternic	26-40
Excesiv	> 41

## 3.8. Determinarea conținutului de carbon organic din sol

### 3.8.1 Caracterizarea parametrului

Prin circuitul biologic natural vegetația superioară furnizează solului materia organică, bogată în majoritatea compușilor organici aflați în natură. Aceștia, la rândul lor, cuprind toate elementele nutritive necesare plantelor, mezofaunei și

microorganismelor din sol. Resturile organice moarte din sol și de la suprafața acestuia suferă transformări continue datorită factorilor chimici, fizici, componentilor biocenozelor (mezofaunei și microorganismelor). Prin aceste procese de transformări are loc levigarea substanțelor solubile, mărunțirea continuă, distrugerea țesuturilor, descompuneri în diferite stadii, formare de compuși noi, rezultând astfel componentul organic specific și fundamental al solului, humusul. Resturile organice moarte alături de humusul nou format al solului participă la descompunerea materiei organice moarte în elemente minerale. Prin acest proces de mineralizare a materiei organice moarte elementele nutritive și cele minerale formează compuși accesibili vieții vegetale.

Materia organică din sol este astfel separată în două categorii mari de componente (tabelul 3.16), funcție de originea lor: (i) substanțe nehumice formate din resturile netransformate sau puțin transformate provenite de la plante și animale, constituind sursa primară de humus; (ii) substanțele humice sau humusul rezultat în urma proceselor complexe de descompunere de către microorganismele. Compușii astfel rezultați sunt stâns legați de materia minerală din sol, formând datorită forțelor electrostatice de atracție sau Van der Waals de legătură, complecși organo-minerali (Stoica s.a. 1986, Florea s.a. 2008).

**Tabelul 3.16.** Clasificarea substanțelor organice din sol (Stoica s.a. 1986)

I. Resturi proaspete și incomplet descompuse de plante și animale.	II. Humus	
	a) Compuși humici propriu-ziși, grupe: -acizi humici; -acizi fulvici; -humine; acid himatomelanic.	b) produși de descompunere avansată a resturilor organice și produși de resinteză microbiană- substanțe de natură proteică, hidrați de carbon și derivați, ceruri, grăsimi, taninuri, lignină, etc.

Humusul are rol în nutriția plantelor fiind un factor determinant în clasificarea solurilor, funcție de proprietățile fizice și cele fizico-chimice: culoare, temperatură, capacitate de reținere a apei, structură, porozitate, reacție, capacitate de tamponare, capacitate de adsorbție, etc, (Obrejanu s.a. 1964, Florea s.a. 2008). Prin cercetări de-a lungul anilor s-a constatat că humusul are o compoziție variabilă: C- 44 – 65 %, H – 2,8 – 6,4 %, O- 31 – 48 %, N- 1,5 – 5,1 % și alte elemente sub 1 %. Raportul C/N este specific diferitelor tipuri de humus, fiind o caracteristică a acestora.

Caracterizarea solurilor din punct de vedere al materiei organice se face prin determinarea conținutului de materie organică. Metodele folosite pot să fie:

- metode directe – au la bază măsurarea pierderii în greutate la cal-

cinarea probei sau distrugerea materiei organice prin oxidare cu apă oxigenată. Rezultatele obținute în acest mod sunt destul de exacte la solurile sau orizonturile organice sau la solurile de seră, în timp ce la solurile minerale erorile sunt mari, deci nu pot fi aplicate;

- metode indirecte - a căror principiu constă în determinarea unor elemente componente ale materiei organice, determinarea componentului principal al acesteia, carbonul organic și multiplicarea acestuia cu un factor, 1,724, pentru estimarea conținutului de humus.

Determinarea humusului funcție de conținutul de carbon organic are la bază cercetări mai vechi, efectuate de Sprengel, care admit un conținut mediu de carbon organic în sol de 58% (Obrejanu s.a. 1964, Stoica s.a. 1986), fapt care justifică folosirea coeficientului de 1,724. Cercetări ulterioare au demonstrat că procentul de carbon organic poate fi cuprins între 43-62 %, ceea ce modifică și coeficientul de transformare între 2,3-1,6, (Stoica s.a. 1986). În urma acestor constatări s-a hotărât că este mai corect ca exprimarea rezultatelor carbonului organic să se facă în %  $C_{org}$  și nu prin transformarea valorii în humus.

Conținutul de carbon organic din sol se poate determina prin metode:

- directe - oxidare la  $CO_2$  și determinarea acestuia;
- indirecte - măsurarea cantității de oxidant consumat la oxidarea C la  $CO_2$ .

Oxidarea carbonului la  $CO_2$ , se poate face prin:

- combustie uscată – combustia are loc prin calcinare în cuptor, la 450-750°C; are loc oxidarea completă a carbonului.

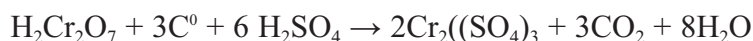
- combustie umedă – oxidarea are loc prin fierbere într-un amestec acid oxidant.

Prin compararea celor două metode s-a constatat că prin combustie umedă rezultatele sunt mai mici decât prin combustie uscată, datorită oxidării incomplete a humusului.

Metodele indirecte, titrimetrice, se bazează pe faptul că oxigenul unui oxidant folosit în acest scop se consumă doar pentru oxidarea carbonului. Astfel, conținutul de carbon organic din sol se deduce prin determinarea titrimetrică, colorimetrică sau amperometrică a cantității de oxidant consumată.

La solurile cu conținut de carbonați este necesar ca mai întâi să se facă distrugerea acestora și eliminarea  $CO_2$  rezultat din acest proces. Însă prin acest procedeu pot avea loc pierderi de carbon organic conținut de compuși ușor hidrolizabili. La solurile cu conținut de cloruri și forme reduse de fier și mangan pot să apară erori în determinări datorită reținerii clorului rezultat din descompunerea acestora împreună cu bioxidul de carbon și consumului unei cantități de oxidant pentru oxidarea acestora.

Metodele titrimetrice sunt folosite frecvent și se bazează pe oxidarea carbonului organic folosind ca oxidant acidul cronic,  $H_2Cr_2O_7$ , în prezența acidului sulfuric,  $H_2SO_4$ , la temperatură ridicată (Schollenberger 1927) sau la temperatura reacției (Walkley-Black 1934), având la bază reacțiile:



Determinarea carbonului din sol reprezintă metoda de apreciere a humusului din sol. Metodele directe, măsurarea pierderilor ca urmare a oxidării uscate sau umede sunt metode cu pierderi mari. Determinarea cantității de carbon organic din soluri este de mare actualitate. Majoritatea țărilor europene au trecut sau trec la astfel de analize, pentru raportarea stocurilor de carbon din soluri, litieră sau biomasă. Și România este inclusă în acest program de monitorizare și raportare a emisiilor/absorbțiilor de gaze cu efect de seră, în calitate de Parte la Convenția-Cadru a Națiunilor Unite asupra Schimbărilor Climatice (UNFCCC) și a Protocolului de la Kyoto.

### 3.8.2. Principiul metodei

Folosind oricare din metodele amintite, principiul constă în oxidarea carbonului din sol la  $CO_2$  și apoi măsurarea acestuia titrimetric, gravimetric, conductometric, gaz cromatografic, sau folosind metode de detectare în infraroșu, funcție de aparatul utilizat.

Conform metodei ISO 10694, carbonul prezent în sol e oxidat la  $CO_2$  prin combustie uscată, încălzirea solului la cel puțin  $900^\circ C$  are loc într-un flux de gaz ce conține oxigen, și nu conține  $CO_2$  (e liber de  $CO_2$ ) sau lipsit de  $CO_2$ .

Încălzirea solului până la această temperatură duce la descompunerea completă a carbonaților prezenți în sol.

Calculul carbonului organic poate fi făcut direct sau indirect. Determinarea directă constă în îndepărtarea prealabilă a carbonaților existenți prin tratarea solului cu acid clorhidric sau după alți autori cu o cantitate mică de acid fosforic (Sollins et al. 1999). Analiza probelor se face după îndepărtarea carbonului anorganic sub formă de  $CO_2$ , iar probele au fost uscate. Această metodă poate fi aplicată solurilor aride, semiaride sau la cele calcaroase.

Determinarea indirectă constă prin corecția aplicată valorii obținute pentru cantitatea de carbon total din proba de sol netratată, cu valoarea cantității de carbonați prezenți în sol.

Folosind metoda oxidării umede și dozării titrimetrice, metoda Walkley –

Black în modificare Gogoasă, principiul constă în oxidarea carbonului organic cu un oxidant puternic, anhidrida dicromică în exces,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , în prezența acidului sulfuric,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Metoda cuprinde 2 faze: oxidarea C organic la  $\text{CO}_2$  și dozarea  $\text{CO}_2$  rezultat la oxidare.

Oxidarea este favorizată de temperatura degajată la diluarea unei părți de soluție normală de bicromat de potasiu,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , cu două părți de acid sulfuric concentrat,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , și apoi menținerea probei timp de 20 min. la fierbere ( $80^\circ\text{C}$ ).

Calculul conținutului de carbon organic din sol se realizează funcție de cantitatea de anhidridă dicromică consumată la oxidarea lui. Excesul de oxidant se titrează cu o soluție de sare Mohr 0,2n în prezența unui indicator de oxido-reducere. Ca indicator poate fi folosită difenilamina sau difenilaminasulfonatul de bariu, viraj de culoare de la albastru-violaceu la verde murdar, sau ortofenantrolina, viraj de culoare de la albastru la roșu.

### 3.8.3. Aparatura și reactivii folosiți

#### APARATURĂ

- aparat pentru determinarea conținutului de carbon total (la o temperatură minimă de  $900^\circ\text{C}$ ) – analizor CNS(H) – fig. 3.17.
- balanță analitică (precizie 0.0001 g).
- accesorii proprii aparatului - folii de staniu, etc ;
- baie de apă ;
- agitator magnetic sau agitator fluture cu paletă de sticlă sau plastic ;
- biuretă semimicro ;
- sticlărie de laborator.



Fig.3.17. Analizor CNS, LECO

**REACTIVI**

- heliu de înaltă puritate – butelie;
- oxigen de înaltă puritate – butelie;
- chimicale și catalizatori specifici aparatului;
- substanțe de calibrare și etalonare ale aparatului;
- bicromat de potasiu soluție 1n: 49,04g  $K_2Cr_2O_7$ , uscat în prealabil la 105°C, l/L soluție;
- acid sulfuric concentrat,  $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$ ; la solurile cu conținut de clor se adaugă 15g  $AgSO_4/1000 \text{ ml } H_2SO_4 \text{ conc}$ ;
- difenilamina: 0,5g difenilamină ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>NH se dizolvă în 20 ml apă distilată, după care se adaugă 100 ml  $H_2SO_4 \text{ conc}$ ;
- sare Mohr 0,2n: 80 g sare Mohr,  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O/1000 \text{ ml}$  soluție, dizolvată cu apă distilată. Se aduce la semn doar după ce se adaugă și 20 ml  $H_2SO_4 \text{ conc}$  și după răcire. Factorul soluției se determină față de soluția de  $KMnO_4$  0,1n cu factor cunoscut;
- florură de sodiu, NaF, sau acid ortofosforic 85 % - folosit doar dacă indicatorul este difenilamina sau aminosulfonatul de bariu.

**3.8.4. Modul de lucru****Metoda ISO 10694, [ISO 10694. 1995]**

Proba de laborator - se folosește o probă de sol uscat (fracțiune < 0,2 mm), foarte bine omogenizată cu umiditate și conținut de carbonați cunoscute. Pentru simplificarea calcului pentru îndepărtarea umidității proba se ține peste noapte la etuvă.

Calibrarea aparatului se face conform metodologiei aparatului: înainte de începerea analizelor, se execută mai multe blank-uri, pentru intrarea în regim optim de lucru a analizorului. Pentru calibrarea analizorului se folosesc, în funcție de proba analizată, etaloane specifice, obținând curbele de calibrare, atât pentru carbon cât și pentru azot (în același timp).

Determinarea conținutului de carbon organic conținută în proba de sol, conform acestei metode, se poate face în două moduri:

**Determinarea directă.** Peste proba de sol cântărită într-un creuzet se adaugă un exces de acid clorhidric, HCl, 4 mol/L. Se așteaptă patru ore și apoi se usucă proba timp de 16 ore la etuvă la o temperatură de 60-70°C. Cantitatea de probă pentru analiză este funcție de conținutul de carbon estimat și de tipul aparatului folosit. Se cântărește o probă,  $m_1$ , de sol astfel tratat și se analizează conform instrucțiunilor aparatului.

**Determinarea indirectă.** Procedul este identic cu cel anterior, deter-

minarea directă a conținutului de carbon organic, fără însă a trata solul cu acid clorhidric. În urma analizei se determină conținutul de carbon total, iar calculul conținutului de carbon organic se face funcție de cantitatea de probă analizată, care depinde de conținutul de carbon total estimat și de tipul aparatului folosit. Se cântărește o probă  $m_1$  de sol uscat la aer și se analizează conform instrucțiunilor aparatului.

Analiza probelor de sol conform instrucțiunilor analizorului CNS are loc în modul următor: se cântărește la balanța analitică conectată direct la calculator aproximativ 1-1,5 g din proba de sol uscată. Cântărirea se face direct pe folie de staniu în care proba se împachetează cu atenție, etanș, fără să mai conțină aer. Astfel se evită eroarea de analiză apărută datorită analizei aerului odată cu solul. Pentru fiecare probă analizată se fac minim trei repetiții. Probele astfel pregătite se așează în caruselul cu 30 de locuri, de unde aparatul analizează treptat fiecare probă.

**Metoda oxidării umede și dozării titrimetrice, după Walkley-Black în modificare Gogoasă,** (Obrejanu 1964, Stoica 1981). Din proba uscată la aer, mojarată, omogenizată și trecută prin sita cu dimensiunea ochiurilor de 0,2 mm, se cântărește la balanța analitică 0,2 – 1 g sol, funcție de conținutul estimat de carbon organic 15 – 20 mg C organic. Se trece cantitativ într-un flacon Erlenmayer de 200 - 300 ml, se adaugă 10 ml soluție de bicromat de potasiu 1n, picătură cu picătură și apoi 20 ml acid sulfuric concentrat, astfel încât particulele de sol de pe pereții vasului să fie antrenate în soluția oxidantă. Amestecul se agită pentru omogenizare. Probele se încălzesc pe o baie de apă încălzită în prealabil la fierbere, timp de 20 min. Funcție de tipul de sol timpul de încălzire poate fi diferit: 15 min pentru soluri nisipoase și 30 min pentru soluri argiloase. Încălzirea poate să se facă și în etuva termoreglabilă, încălzită la 92 - 97°C. Concomitent se analizează și 1 - 2 probe martor, blank, care conțin cei doi reactivi. Probele astfel tratate se lasă să se răcească, se diluează cu 100 – 200 ml apă distilată. În probele diluate și răcite din nou se adaugă aprox. 0,5 g florură de sodiu, NaF, sau 1 ml acid ortofosforic 85 %, 5-6 picături indicator, difenilamină, se agită și se titrează cu sare Mohr, picătură cu picătură până la virajul indicatorului de la albastru-violaceu la verde murdar, albastrui. Dacă se folosește ca indicator ortofenantrolină virajul este de la albastru-verzui la roșu cărămiziu.

Specialiștii străini nu recomandă însă utilizarea acestei metode, deoarece subestimează cantitatea de C cu aproximativ 20-30 % (Nelson și Sommers 1982, Bisutti ș.a. 2004). De aceea, trebuie să se aplice un factor de corecție, bazat pe validarea rezultatelor obținute prin alte metode, cuprins între 1,16 și 1,59 (Nelson și Sommers 1996). Lettens ș.a. (2007) a făcut o comparație între meto-

da Walkley-Black și combustia uscată, cu ocazia inventarului C organic realizat în Belgia, demonstrând faptul că ultima metodă duce la o creștere cu 22 % a cantității de C. Corecția acestei erori ar putea fi făcută (așa cum s-a menționat mai sus) în vederea comparării inventarelor naționale efectuate pentru C organic din soluri (Jankauskas ș.a. 2006). Altfel, comparația dintre datele obținute prin tehnici diferite poate fi făcută doar după stratificarea rezultatelor, cel puțin în funcție de rocă și textură (Wang ș.a. 1996).

Pot fi folosite însă și alte metode de lucru, cum ar fi:

- Pentru determinarea carbonului organic din suborizontul OH și orizontul mineral, se mai poate folosi și această metodă: după ce s-au uscat probele la etuvă și s-au cântărit, s-au luat 3 g din probă în creuzete de porțelan, s-au calcinat la cuptor la 900°C, timp de 2 ore. Diferența de greutate rezultată în urma calcinării, reprezintă materia organică conținută în 3 g de probă, prin raportare la toată cantitatea de probă recoltată s-a obținut materia organică pe suprafața de recoltare de 625 cm<sup>2</sup>.

- Pentru determinarea carbonului organic din suborizonturile OL și OF, s-au uscat probele la etuvă la 70°C, după care s-au cântărit, determinându-se astfel materia organică. Carbonul organic s-a obținut prin înmulțirea materiei organice cu 0,5. Rezultatul obținut, reprezintă carbonul organic pe suprafața de recoltare de 625 cm<sup>2</sup>. Prin calcul, s-a determinat în final rezerva de carbon organic din orizontul organic, pe hectar.

### 3.8.5. Calculul rezultatelor

**Metoda ISO 10694, (ISO 10694. 1995).** Folosind analizorul CNS rezultatele obținute reprezintă direct conținutul de carbon total în mg sau în %. Nu se mai calculează corecția de umiditate, doar dacă nu se lasă la etuvă în preziua analizării probelor.

În cazul în care aparatul folosit indică doar conținutul de CO<sub>2</sub> eliberat, m<sub>2</sub>, conținutul de carbon din sol se calculează conform metodelor abordate:

Determinarea directă. Conținutul de carbon organic a probei de sol uscat la aer rezultă din relația:

$$w_{Co} = 1000 \times \frac{m_2}{m_1} \times 0.2727 \quad (3.42)$$

unde:

- w<sub>Co</sub> – conținutul de carbon organic din proba de sol uscat la aer, [g/kg];
- m<sub>1</sub> – masa probei de sol după tratarea cu HCl, [g];



- $m_2$  – masa de  $\text{CO}_2$  eliberată, [g];
- 0,2727 – factorul de conversie al  $\text{CO}_2$  în C.

Determinarea indirectă. Se obține conținutul de carbon total al probei de sol uscat la aer :

$$w_{Ct} = 1000 \times \frac{m_2}{m_1} \times 0.2727 \quad (3.43)$$

unde:

- $w_{Ct}$  – conținutul de carbon total din proba de sol uscat la aer, [g/kg];
- $m_1$  – masa probei de sol după tratarea cu HCl, [g];
- $m_2$  – masa de  $\text{CO}_2$  eliberată, [g];
- 0,2727 – factorul de conversie al  $\text{CO}_2$  în C.

În cazul în care s-a determinat conținutul de carbon total (rezultatul direct de la analizor sau prin determinarea directă), determinarea conținutului de carbon organic se face aplicând corecția pentru conținutul de carbonați al probei de sol uscat la aer :

$$w_{Co} = w_{Ct} - (0.12 \times w_{CaCO_3}) \quad (3.44)$$

unde:

- $w_{Co}$  - conținutul de carbon organic din proba de sol uscat la aer, [g/kg];
- $w_{Ct}$  – conținutul de carbon total din proba de sol uscat la aer, [g/kg];
- $w_{CaCO_3}$  – conținutul de carbonați din proba de sol uscat la aer, [g/kg];
- 0,12 – factor de conversie.

Dacă probele de sol nu au fost uscate la etuvă înainte de determinare se aplică rezultatelor corecția de umiditate.

**Metoda oxidării umede și dozării titrimetrice, după Walkley-Black în modificare Gogoșă,** (Obrejanu 1964, Stoica 1981). Conținutul de carbon organic din proba de sol analizată este calculat conform relației:

$$C_{organic} = \frac{(a - b) \times f \times 0.0006 \times 1.16 \times 100}{m} \quad (3.45)$$

unde:

- $C_{organic}$  - conținutul de carbon organic din proba de sol uscat la aer, [%];
- a - volumul soluției de sare Mohr 0,2n folosită la titrarea probei martor, [ml];

- b-volumul soluției de sare Mohr 0,2 n folosită la titrarea probei analizate, [ml];
  - f – factorul soluției de sare Mohr 0,2 n;
  - 0,0006 g carbon organic echivalent consumului de 1ml sare Mohr 0,2n, respectiv consumului echivalent de oxidant folosit la oxidarea materiei organice ;
  - 1,16 = - coeficient de corecție a conținutului de  $C_{\text{organic}}$  în raport cu procentul de recuperare a C, (86 %);
  - m – cantitatea de sol analizată, [g];
  - 100 – factor pentru raportare procentuală.
- Rezultatul se recalculează la 100 g de sol uscat la etuvă la 105°C.

### 3.8.6. Interpretarea rezultatelor

Materia organică din sol și de la suprafața acestuia, datorită caracteristicilor ei este un component important din punct de vedere ecologic. Materia organică din și de pe sol eliberează forme de elemente nutritive accesibile plantelor prin descompunere și mineralizare contribuind astfel la structurarea solului și la stabilitatea lui, cu influență importantă în proprietățile fizice, fizico-chimice și biologice ale acestuia precum și în regimul de apă și aer din sol. Astfel prin determinarea cantitativă a acesteia se obțin informații importante privind proprietățile de fertilitate ale solului, cu participarea la circuitul biologic al nutrienților din sol către plante. Materia organică are rol important de tamponare a modificărilor bruște de reacție a solului. Descompunerea materiei organice formează substratul favorabil pentru viața din sol, fiind o sursă de viață și energie pentru microorganisme și microfauna acestuia. Prezența complexilor organo-minerali dau materiei organice a solului stabilitate, au rol în evoluția solului prin migrarea substanțelor și prevenirea îndepărtării elementelor nutritive, (Florea, Rizea 2008). Toate aceste influențe ale materiei organice asupra solului influențează favorabil fertilitatea solului.

La clasificarea solurilor, conținutul de materie organică duce la diferențierea orizontului mineral de cel organic și a orizonturilor A:  $A_m$ ,  $A_u$ ,  $A_o$ .

Funcție de conținutul de carbon organic din sol, solurile pot fi clasificate, conform instrucțiunilor elaborate de I.C.P.A. 1976 (Stoica 1981). Această clasificare ține cont atât de adâncimea de recoltare, cât și de textura solurilor. Alături de conținutul de carbon organic sunt prezentate și valorile corespunzătoare conținutului de humus, tabel 3.17.

**Tabel 3.17.** Clasificarea solurilor funcție de conținutul și de rezerva de  $C_{\text{organic}}$  (humus) la soluri minerale

Adâncimea de recoltare 0-20 cm				Adâncimea de recoltare 0-50 cm		
Valori limită		Aprecierea aprovizionării		Valori limită		
$C_{\text{organic}}$ [%]	Humus [%]	Soluri cu textură mijlocie și fină	Soluri cu textură grosieră	$C_{\text{organic}}$ [t/ha]	Humus [t/ha]	Aprecierea rezervei
≤ 0,58	≤ 1,0	Foarte slabă	Slabă	≤ 34,8	≤ 60	Foarte mică
0,59-1,16	1,1-2,0	Slabă	Mijlocie	34,9-69,6	61-120	Mică
1,17-1,74	2,1-3,0	Mijlocie	Bună	69,7-92,8	121-160	Mijlocie
1,75-2,32	3,1-4,0					
2,33-2,90	4,1-5,0	Bună	Foarte bună	92,9-116,0	161-200	Mare
2,91-4,64	5,1-8,0					
4,65-8,70	8,1-15,0	Foarte bună	Foarte bună	116,1-174,0	201-300	Foarte mare
≥ 8,71	≥ 15,1			174,1-290,0	301-500	Extrem de mare
				≥ 209,1	≥ 501	

### 3.8.7. Măsurarea respirației solului

Respirația solului reprezintă eliberarea  $\text{CO}_2$  de la suprafața solului în atmosferă. Aceasta reprezintă 50-80 % din respirația întregului ecosistem (Davidson et al. 2002a, Giardina and Ryan 2002) și constă din respirația rădăcinilor și a micorizelor asociate și a microorganismelor heterotrofice (Wiant 1967a, Anderson 1973). Această respirație înregistrează valori de la 0, în timpul iernii, până la  $>10 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$  în cazul ecosistemelor foarte productive în timpul sezonului de vegetație (Raich et al. 2002), iar ca valoare anuală de la  $200 \text{ g C}/\text{m}^2/\text{an}$  în ecosistemele xerice până la  $2000 \text{ g C}/\text{m}^2/\text{an}$  în ecosistemele forestiere temperate umede (Hibbard et al. 2005).

Măsurarea respirației ( $\text{CO}_2$ ) solului se face cu ajutorul camerelor de respirație, care pot fi de 2 tipuri:

- camere închise (fig 3.18): fluxul de  $\text{CO}_2$  este determinat prin creșterea cantității sale în interiorul camerei în decursul unei perioade fixe de timp; prima cameră de acest tip a fost folosită de către suedezul Henrik Lundegardth în 1922. Camerele închise pot fi, la randul lor, de 2 tipuri: camere închise dinamice și camere închise statice.

- camere deschise (fig. 3.19.): fluxul de  $\text{CO}_2$  este determinat prin diferența dintre cantitatea de  $\text{CO}_2$  intrată și cea ieșită din camera respectivă; prima cameră de acest tip a fost folosită de către Porkka în 1931.

În camerele închise (numite astfel deoarece nu este niciun schimb de aer între cameră și mediu) statice,  $\text{CO}_2$  provenit din sol se acumulează în interiorul camerei, de unde, cu ajutorul unei seringi, se scoate o probă ce este analizată (Parkinson 1981), sau se absoarbe  $\text{CO}_2$  în lapte de var (Parkinson 1981),

folosind spectroscopia laser (Gianfrani et al. 2004), sau analizoare de gaz în infraroșu.

Fluxul de  $\text{CO}_2$  ( $F$ ) în  $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{unitatea de timp (t)}$  se calculează pornind de la creșterea concentrației de  $\text{CO}_2$  în cameră ( $\Delta C_V/\Delta t$ ), de la volumul camerei ( $V_C$ ), volumul molar ( $V_{\text{mol}}$ ) și suprafața măsurată ( $A$ ):

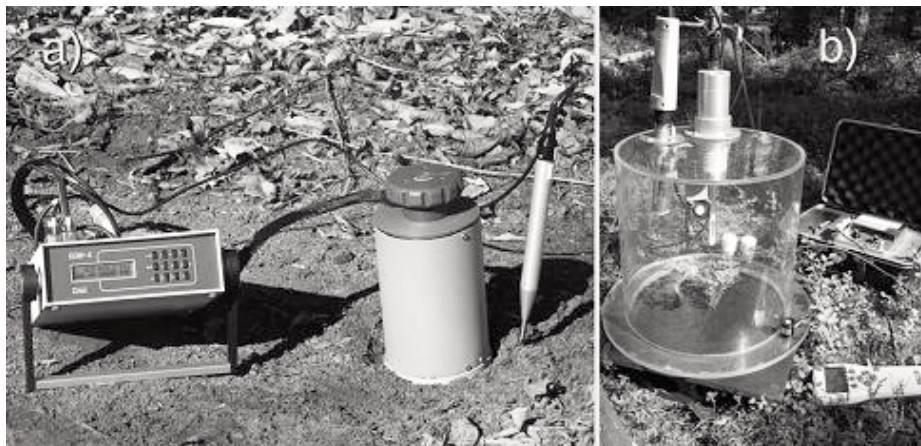


Fig. 3.18. Cameră închisă pentru măsurarea respirației solului



Fig. 3.19. Cameră deschisă pentru măsurarea respirației solului

$$F = \frac{\Delta C_i}{\Delta t} \times \frac{V_c}{V_{mol} \times A} \quad (3.46)$$

$$V_{mol} = 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

În camerele închise dinamice, se asigură o circulație continuă a aerului din cameră într-un analizor de gaz în infraroșu și înapoi în cameră (Norman et al. 1992). Camerele moderne asigură reciclarea aerului din cameră la analizor și invers și monitorizează creșterea concentrației de CO<sub>2</sub> în mod continuu.

Prin compararea rezultatelor obținute cu diferite tipuri de camere de respirație, s-a constatat că, în majoritatea cazurilor, camerele dinamice sau statice închise dau valori sistematic mai mici decât camerele dinamice deschise, diferențele variind între 10 % (Ngao et al. 2006) și 40-50 % (Norman et al. 1997, Pumpanen et al. 2003). Însă nu s-au constatat diferențe semnificative între valorile obținute cu ajutorul camerelor deschise dinamice și cele închise dinamice (Pumpanen et al. 2004).

În afară de camerele de respirație, alte 2 metode pot fi utilizate:

- “eddy covariance” (EC) constă dintr-un anemometru sonic și un analizor de gaz în infraroșu, care măsoară în același punct 3 componente ale vitezei vântului și concentrația de CO<sub>2</sub> la frecvențe înalte (10 Hz sau mai mult). Cu aceste măsurători este posibil să se deducă fluxul vertical de CO<sub>2</sub> egal cu media produsului dintre fluctuația vitezei vântului pe verticală și concentrația de CO<sub>2</sub>. Acest flux vertical de CO<sub>2</sub> este egal cu cantitatea netă de CO<sub>2</sub> produsă sau absorbită de ecosistem, în orice punct deasupra acestuia. Sistemele EC sunt în prezent instalate în turnuri deasupra pădurilor, pășunilor sau culturilor agricole (Law et al. 1999).

- gradientii concentrației, dintre sol și atmosferă, sau dintre diferitele orizonturi ale solului.

### 3.9. Determinarea conținutului de azot total din sol

#### 3.9.1. Caracterizarea parametrului

Azotul din sol este un macroelement indispensabil plantelor cu rol în viața lor a creșterii vegetative și a rodirii lor. Acumularea azotului în sol este datorată proceselor de natură biologică. Conținutul de azot total din sol este în strânsă legătură cu conținutul de materie organică existentă, 90 % din conținutul de azot total din sol îl regăsim în substanțele organice prezente. Conținutul de azot se regăsește în materia organică din sol până la 5 % în orizonturile organice iar în

orizonturile minerale poate să se găsească între 0,05-3 % funcție de climat, vegetație și textură, (Stoica s.a. 1986). Azotul se regăsește în sol în compoziția unor compuși care pot fi clasificați funcție de accesibilitatea lor pentru plante, (Obrejanu 1964):

- compuși organici insolubili, care se descompun greu și sunt neasimilabili pentru plante;
- compuși organici ușor hidrolizabili, care formează rezerva de azot asimilabil; oferă indicații cu privire la capacitatea solului de reînnoire a rezervei de azot mineral;
- compuși minerali ușor solubili, constituie forma direct asimilabilă de către plante; nitrați, săruri amoniacale și în cantitate mică, nitriți. Cantitatea lor este funcție de factorii climatici, biologici și pedologici.

Urmărind repartiția conținutului de azot total pe profilul de sol, se constată asemănarea cu repartiția materiei organice, scăderea din orizontul superior către baza profilului, cu excepția solurilor aluviale, dar cu un procent mai mic datorită existenței amoniului neschimbabil, fixat nativ, și care în orizonturile inferioare poate reprezenta și 40 % din azotul total.

Formele sub care poate fi întâlnit azotul în sol sunt: azot organic și azot anorganic.

Azotul organic se află legat în materia organică, în resturile organice moarte, în substanțele humice, în microorganisme. În orizonturile de suprafață reprezintă peste 90 % din azotul total. Din compușii organici cu azot 30-50 % îi constituie aminoacizii condensați, identificați în hidrolizatele acide ale solului. Un procent mai mic se află în aminozaharuri (5-10 %), baze purinice, baze pirimidinice, cantități mici de trimetilamină, etanolamină, histamină, aminoacizi liberi.

Azotul mineral format din:

- amoniu neschimbabil – amoniul fixat nativ în materialul parental și amoniul din îngrășămintele cu azot amoniacal aplicate în stratul arabil – greu accesibil pentru plante;

- amoniu schimbabil și solubil, nitrații și nitriții - sunt în solurile minerale, reprezentând aproximativ 1 % din azotul total – forme direct accesibile pentru plante.

Azotul se absoarbe prin rădăcini din sol contribuind la formarea compușilor organici cu mare importanță în compoziția plantei și în procesele ei vitale, (Chiriță 1974):

- în compoziția proteinelor, componentul principal al protoplasmei;
- în compoziția nucleoproteinilor, a aminoacizilor liberi, a clorofilei, a aminelor simple, a alcaloizilor, a bazelor purinice, a fitohormonilor, etc.

Cantitatea de azot asimilată din sol de către plante, funcție de cantitatea existentă în sol, influențează funcțiile acestora. Astfel, în cazul în care aprovizionarea este:

- insuficientă – plantele au vitalitate slabă, creșteri reduse, tulpini subțiri, frunze și fructe mici, culoare pală, verde-gălbuie la frunzele tinere și galbenă roșie-purpurie la frunzele mature;

- crescută – sporirea creșterilor vegetative, apare starea de succulență a plantelor avantajoasă pentru unele plante și dezavantajoasă pentru altele prin faptul că determină o sensibilitate mărită la unele boli și paraziți, dezvoltare mai mare a părții aeriene față de sistemul de rădăcini, nu crește fructificația în majoritatea cazurilor, întârzie maturarea plantelor.

Funcție de studiile pedologice impuse, analiza conținutului de azot se efectuează diferit:

- în cazul studiilor pedologice curente - determinarea conținutului de azot total al solului, necesar în vederea caracterizării tipului de sol și a stării lui de asigurare cu azot;

- în cazul studiilor de geneză, mineralogie, chimia solului, fertilitate - determinarea și a amoniului de schimb, pentru caracterizarea solurilor hidromorfe;

- în studiile privind fertilitatea și/sau poluarea solului este necesară determinarea și a conținutului de nitrați.

Metodele de determinare a conținutului de azot total din sol frecvent folosite sunt:

- metoda Dumas – procedeul de oxidare (combustie) uscată;

- metoda Kjeldahl – procedeul de oxidare (mineralizare) umedă a compușilor organici cu azot din sol.

### 3.9.2. Metoda Dumas (ISO 13878)

#### PRINCIPIUL METODEI

Procedeul de oxidare (combustie) uscată a compușilor organici cu azot din sol constă în determinarea conținutului de azot al solului prin încălzirea la o temperatură de cel puțin 900°C, în prezența oxigenului. Prin încălzire la temperaturi înalte, compușii minerali și organici cu azot, sunt oxidați și/sau volatilizați. Producții de combustie sunt oxizi de azot ( $\text{NO}_x$ ) și azot molecular ( $\text{N}_2$ ). După transformarea tuturor formelor de azot în azot molecular,  $\text{N}_2$ , conținutul de azot total e măsurat folosind conductivitatea termică.

#### APARATURA ȘI REACTIVII FOLOSIȚI

##### Aparatură

- analizor pentru determinarea conținutului total de carbon, azot și sulf (prin combustie la 900 °C), CNS;
- creuzete sau folii de staniu specifice analizorului;
- balanță analitică (precizie 0,0001 mg);
- sticlărie de laborator.

##### Reactivi

- heliu de înaltă puritate – butelie;
- oxigen de înaltă puritate – butelie;
- chimicale și catalizatori specifici aparatului;
- substanțe de calibrare și etalonare ale aparatului;

#### MODUL DE LUCRU

Proba de laborator - se folosește o probă de sol uscat la aer (dimensiunea particulelor < 0,2 mm), foarte bine omogenizată și cu un conținut de carbonați și umiditate cunoscute. Pentru îndepărtarea umidității proba se poate ține peste noapte, înainte de analiză, la etuvă la 105°C. Se pregătește o cantitate de probă necesară pentru un număr suficient de repetiții în vederea asigurării reproductibilității rezultatelor.

Calibrarea analizorului se face folosind, funcție de proba analizată, etaloane specifice, conform instrucțiunilor aparatului, obținând astfel curbe de calibrare, atât pentru azot cât și pentru carbon (în același timp).

Determinarea conținutului de azot total din probele de sol analizate se face prin cântărirea unei cantități de sol uscat la aer sau/și la etuvă,  $m_1$ , care poate fi de 1 - 1,5 g, funcție de conținutul de azot total presupus. Proba se cântărește direct într-un creuzet sau folie de staniu pentru analiză, se închide etanș, se împachetează pentru eliminarea aerului și se introduce în caruselul cu 30 de locuri, conform instrucțiunilor aparatului. Analiza și rezultatul acesteia sunt efectuate și prezentate în mod automat.

#### CALCULUL REZULTATELOR

Rezultatele primare obținute pot fi prezentate ca mg azot ( $X_1$ ) sau ca procente de azot ( $X_2$ ), sau ca azot total în g/kg, raportat la masa de probă de sol,  $m_1$ , uscată la aer.

Conținutul de azot total,  $W_N$ , se calculează direct în g/kg, în mg sau procente.

În cazul în care sunt în mg sau procente, conținutul de carbon total se calculează cu următoarele ecuații:



- pentru rezultatele primare exprimate în mg de azot:

$$w_N = \frac{X_1}{m_1} \quad (3.47)$$

- pentru rezultatele primare exprimate în % de masă de azot:

$$w_N = 10 \times X_2 \quad (3.48)$$

unde:

- $w_N$  – conținutul de azot total, [g/kg];
- $m_1$  – masa probei de sol analizate, [g];
- $X_1$  – rezultate primare, [mg];
- $X_2$  – rezultate primare, [%].

Dacă proba analizată nu a fost uscată la etuvă în prealabil, se face corecția rezultatului cu coeficientul de umiditate.

Nu se mai calculează corecția de umiditate, dacă probele se lasă la etuvă în preziua analizării lor.

### 3.9.3. Metoda Kjeldahl modificată (ISO 11261)

#### PRINCIPIUL METODEI

Prin metoda Kjeldahl modificată se determină conținutul de azot total dintr-o probă de sol analizată, incluzând azot amoniacal, nitrați, nitriți și azot organic. Principiul acestei metode este mineralizarea umedă a materiei organice conținute, prin fierbere cu acid sulfuric concentrat,  $H_2SO_4$  conc., în prezență de catalizator, sulfat de potasiu, sulfat de cupru și bioxid de titan sau un alt tip de catalizator.

Azotul din materia organică și azotul amoniacal existent în sol rămâne sub formă de sulfat de amoniu în extractul sulfuric. Amoniul este separat prin distilare în mediu alcalin (NaOH 10 mol/l) și absorbtie într-o soluție de acid boric, urmată de titrarea lui cu o soluție de acid sulfuric cu titrul cunoscut.

#### APARATURA ȘI REACTIVII FOLOSIȚI

##### Aparatură

- Tuburi de digestie (300 ml);
- Balanță analitică (0,0001 g);
- Dispenser, biuretă sau pipetă pentru măsurarea acidului sulfuric concentrat;
- Aparat de digestie cu 8-20 locuri (fig 3.20);

- Aparat de distilare (fig 3.21);
- Biuretă pentru titrare;
- Sticlărie de laborator.



Fig.3.20. Digestor Gerhard



Fig. 3.21. Aparat de distilat Kjeldahl

#### REACTIVI

- Acid sulfuric concentrat ( $\rho = 1.84 \text{ g/cm}^3$ );
- Acid sulfuric 0.01 mol/L;
- Hidroxid de sodiu: (NaOH); 10 mol/L;
- Acid boric soluție: ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ); 20 g/L;
- Indicator mixt: se dizolvă 0.1g de verde de bromocrezol și 0,02 g de roșu de metil în 100 ml de alcool etilic;
- Catalizator mixt, sub formă de tablete. O tabletă conține: 5,0 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 0,15 g  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ; 0,15 g  $\text{TiO}_2$ .

#### MODUL DE LUCRU

Metoda Kjeldahl implică două faze:

1. Mineralizarea probei de sol. Din probele alese și mojarate (prin sita cu ochiuri de 0.2 mm), se cântăresc 0,5-1,0 g sol (în funcție de conținutul de humus) la balanța analitică cu o precizie de  $\pm 0,0001\text{g}$ .

Probele cântărite se trec în tuburile de digestie, peste care se adaugă 10 ml acid sulfuric concentrat (cu dispenserul) și o tabletă de catalizator. Se amestecă. Se lasă amestecul să stea cel puțin câteva ore sau peste noapte.

A doua zi după ce aparatul de mineralizare se programează și ajunge la o temperatură de 380°C, se introduc probele și se lasă până la decolorarea acestora la verde-galbui. Din acest moment probele se lasă la mineralizare timp de 30 minute. După mineralizarea completă probele se iau din aparat și se lasă la răcit. Temperatura nu trebuie să depășească 400°C. În paralel se pregătesc două probe supuse aceluiași tratament: o probă de referință într-un tub de digestie materialul de referință (RM) este tratat cu reactivii folosiți (acid sulfuric concentrat și o tabletă catalizator) și o probă martor (blank, oarbă), un tub de digestie care va conține doar reactivii fără sol (acid sulfuric concentrat și o tabletă catalizator). În tot acest timp, apa de răcire circulă permanent. De asemenea hota este pornită pentru a prelua și evacua vaporii degajați în timpul digestiei.

După răcire (în general, până a doua zi), tuburile se trec la aparatul de distilare.

## 2. Dozarea, distilarea mineralizatului de sol.

Aparatul pentru distilare se programează astfel:

- pentru aprovizionarea cu apă distilată;
- pentru aprovizionarea cu soluție de NaOH 33 %;
- timpul de distilare și evacuarea rezidului rămas după aceasta.

În tuburile răcite se adaugă cu precauție 20 ml apă distilată, încet și sub agitare continuă și se transferă în vasul de distilare. Tubul de mineralizare se clătește, de trei ori pentru transferul cantitativ al mineralizatului.

Distilatul se colectează în pahare Erlenmeyer de 300 ml care conțin 10 ml de soluție de acid boric (20 g/ 1L apă distilată). Se distilă până se obțin circa 40 ml de soluție.

După încheierea procesului de distilare, proba astfel obținută se colectează, prin condensare, într-un pahar Erlenmeyer de 100 ml care conține 40 ml soluție de hidroxid de sodiu și se titrează cu acid sulfuric 0,01N în prezență de indicator mixt (Zuazaga) până la virajul culorii la violet sau folosind titrarea potențio-metrică până la pH = 5.

Se citesc mililitrii titrați necesari pentru calculul cantității de azot.

### CALCULUL REZULTATELOR

Azotul total se calculează după formula următoare:

$$w_N = \frac{(P - M) \times 0,01 \times M_N}{m} \times 100 \quad (3.49)$$

unde:

- $W_N$  - Conținutul de azot total, [%];  
 $P$  - Volum de acid sulfuric folosit la titrarea probei, [ml];  
 $M$  - Volum de acid sulfuric folosit la titrarea probei martor sau blank [ml];  
 $c(H^+)$  - Concentrația de acid sulfuric, 0,01 moli/L;  
 $M_N$  - Masa moleculară a azotului, (14,007 g/mol);  
 $m$  - Masa de proba de sol (0,5 g).

Rezultatele se exprimă în g/kg, raportate la proba de sol uscată la etuvă la 105°C.

### 3.9.4. Interpretarea rezultatelor

Datorită circuitului biologic al substanțelor, în ecosistemele naturale, se manifestă un echilibru dinamic permanent al materiei organice, azotului și altor substanțe nutritive. Datorită angrenării în acest circuit natural, azotul este unul dintre cele mai variabile elemente nutritive din sol.

Rezultatele obținute pentru cantitatea de azot total sunt folosite direct sau indirect pentru aprecierea stării de asigurare cu azot a solurilor, caracterizarea materiei organice și pentru caracterizarea tipului genetic de sol, (Stoica, Răuță, Florea 1986). Cantitatea de azot total, este funcție de conținutul de humus din sol și variază între 0,03 % la solurile sărace în materie organică și 0,5 % la cernoziomuri, (Obrejanu 1964).

Estimarea aprovizionării solurilor agricole cu azot, s-a considerat până nu demult, că nu se poate aprecia după cantitatea de azot total. În ultimii ani s-a demonstrat relația dintre conținutul de azot organic total și capacitatea de aprovizionare cu azot a solurilor. Astfel, în studiile pedologice evaluarea stării de aprovizionare a solurilor agricole cu azot se face funcție de conținutul de azot total, iar în studiile agrochimice funcție de indicele de azot. Indicele de azot, notat cu IN sau HV, este funcție de conținutul de humus, H, din sol și gradul de saturație calculat față de aciditatea hidrolitică a solului,  $V_{Ah}$ :

$$IN = \frac{H \times V_{Ah}}{100} \quad (3.50)$$

unde:

- IN - indice de azot;  
 - H - conținut de humus, [%];  
 -  $V_{Ah}$  - grad de saturație calculat față de aciditatea hidrolitică a solului.

Funcție de conținutul de azot total, solurile din România din punct de vedere

al fertilității, pot fi clasificate în categoriile prezentate în tabelul 3.18, iar funcție de indicele de azot, în tabelul 3.19.

**Tabelul 3.18.** Limite orientative de apreciere a gradului de aprovizionare cu azot ale solurilor din România, (Obrejanu 1964, după Davidescu 1960)

Categoria de fertilitate	Sub-mediocru	Mediocru	Normal	Bine aprovizionat	Foarte bine aprovizionat
Azot [%]	< 0,080	0,080 - 0,120	0,120 - 0,200	0,200 - 0,280	> 0,280

**Tabelul 3.19.** Clase de indice de azot, (Florea s.a. 1987)

Cod	Denumire	Limite
0,5	mic	$\leq 1,0$
1,5		1,1- 2,0
2,5	mijlociu	2,1- 3,0
3,5		3,1- 4,0
5,0	mare	4,1- 6,0
9,9	foarte mare	$\geq 6,1$

La solurile forestiere și la cele de pajiști alpine se folosește în special conținutul de azot total din diferite orizonturi genetice alături de raportul C/N.

Tipurile genetice și texturale de sol pot fi încadrate (tabelul 3.20), în anumite domenii normale ale conținutului de azot total din stratul arat, valori ce corespund stadiului de echilibru dinamic, (Stoica, Răuță, Florea 1986).

În orizonturile de suprafață conținutul de azot total este aproximativ egal cu conținutul de azot organic și este mai mare decât cel conținut în orizonturile inferioare.

**Tabelul 3.20.** Conținutul de N total în stratul arat al solurilor cu folosință agricolă în funcție de tipul și specia texturală de sol, (Stoica, Răuță, Florea 1986, după Vintilă 1974)

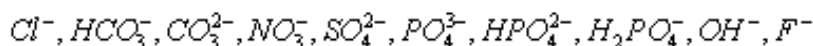
Conținut N <sub>tot</sub> [%]	< 0,100	0,101- 0,149	0,150- 0,200	0,201- 0,250	> 0,250
Soluri predominante	<i>Soluri nisipoase:</i> nisipuri, cernoziomuri, cernoziomuri cambice și argilice, soluri cenușii	<i>Soluri lutoase:</i> bălane, cerno- ziomuri, cernoziomuri cambice și argilice, so- luri cenușii, brune-roșca- te, brune ar- giluviale, brune luvice, luvisoluri albice	<i>Soluri luto- argiloase:</i> cernoziomuri cambice și argilice	<i>Soluri argilo- lutoase:</i> cernoziomuri cambice, soluri cernozioziomoide	<i>Soluri argiloase:</i> soluri cerno- ziomoide, vertisoluri bogate în ma- terie organică

### 3.10. Determinarea cationilor schimbabili, a $H^+$ liber și a acidității de schimb a solului

#### 3.10.1. Caracterizarea parametrilor

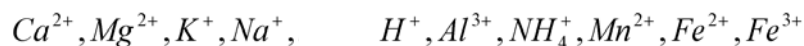
Caracteristica fizico-chimică fundamentală a solului este schimbul de ioni sau adsorbția fizico-chimică sau polară. Procesul constituie schimbul de ioni reținuți electrostatic cu ioni de aceeași sarcină aflați în soluție. Schimbul ionic are importanță mare în dinamica solurilor, datorându-se complexului adsorbtiv al solului. Acest complex este format din coloizi minerali și organici ai solului care datorită proprietăților lor au reactivitate chimică crescută. Proprietățile coloizilor influente a activității chimice sunt suprafața specifică mare și sarcina electrică de suprafață, care este echilibrată de ioni cu sarcini electrice de semn contrar, (Florea 2008). Deci, schimbul ionic are loc între ionii reținuți, adsorbiți la suprafața coloizilor din sol și ioni cu aceeași sarcină din soluția solului. Schimbul poate fi funcție de semnul ionilor, schimb anionic sau cationic. Schimbul de ioni, procesul cu importanța cea mai mare din sol este și procesul cel mai activ cu rol esențial în formarea și dinamica solurilor, în fertilitatea acestora.

Adsorbția anionilor deși are loc în cantitate mult mai mică decât cea a cationilor are totuși importanță prin participarea unor anioni cu rol în nutriția plantelor. Anionii participanți în mod obișnuit la acest schimb sunt:

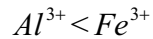
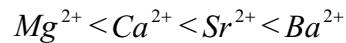
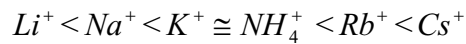


Acest proces are loc în majoritatea cazurilor datorită compușilor cu caracter amfoter din sol. Adsorbția anionilor este mult mai redusă decât a cationilor, datorită sarcinilor pozitive mult reduse, reprezentând doar 1-5 % față de cele cationice. Procesul de sorbție anionică este mai pregnant la solurile acide, bogate în oxizi de fier, sau de aluminiu sau la andosoluri. S-a constatat, că odată cu creșterea alterării și acidifierii solurilor, crește capacitatea acestora de schimb anionic și scade capacitatea de schimb cationic.

Schimbul de cationi. Datorită faptului că majoritari la acest schimb ionic sunt cationii, procesul se mai numește și schimb cationic, cationi de schimb sau cationi schimbabili. Schimbul cationic reprezintă procesul reversibil de înlocuire, de schimb, al cationilor adsorbiți de coloizii solului cu cationii aflați în soluția solului. Cationii participanți pot să fie:



Schimbul de cationi are loc până la stabilirea echilibrului de schimb, când o parte din cationii de schimb au trecut în soluție. Cationii de schimb se află pe coloizii solului, complexul adsorbativ, în poziții de schimb pe suprafața activă a acestora, majoritari în stratul dublu electric al particulelor. Cationii aflați în stratul difuz sunt mai slab legați, în consecință mai ușor schimbabili decât cei aflați în stratul intern. Cei din stratul intern al coloizilor sunt puternic atrași de suprafața încărcată negativ a acestora. Forța de atracție dintre ioni și suprafața coloizilor este direct proporțională cu produsul sarcinilor și invers proporțională cu distanța dintre aceștia, (Florea, Rizea 2008). Ca urmare, cationii pot fi ordonați funcție de forța de atracție și valență astfel:  $Me^{3+} > Me^{2+} > Me^{+}$ . La cationii cu aceeași valență forța de atracție este funcție de raza ionilor în stare hidratată, crește cu scăderea gradului de hidratare, respectându-se regula seriilor liotrofe, ale lui Hoffmeister:



O excepție de la această regulă o face ionul de hidrogen,  $H^{+}$ , care datorită faptului că în soluție apare ca ion de hidroniu,  $H_3O^{+}$ , cu rază ionică mică, puțin hidratat, este puternic legat, în poziții ale sarcinii dependente de pH, (Chiriță 1974).

Schimbul de cationi este influențat și de: (i) pH-ul mediului; (ii) caracteristicile schimbătorilor din complexul adsorbativ: pozițiile de schimb ale schimbătorilor, densitatea sarcinii; (iii) concentrația soluției.

Capacitatea totală de schimb cationic a solului, notată cu T, este dată de suma conținutului de cationi schimbabili din sol, exprimată în mod curent în *me*/100 g sol,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $H^{+}$ ,  $Al^{3+}$ , neglijând conținutul în cantitate mică, neglijabilă, față de ionii amintiți, a celorlalți cationi aflați sub formă schimbabilă. Acești cationi sunt considerați a fi în formă accesibilă plantei direct sau prin intermediul soluției solului. Suma cationilor bazici de schimb, SB, numită și suma bazelor de schimb, reprezintă suma conținutului de cationi schimbabili ai elementelor alcaline și alcalino-pământoase,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Na^{+}$ , exprimată în *me*/100 g sol. Gradul de saturație în cationi bazici, V, reprezintă procentul cu care suma cationilor bazici de schimb participă în capacitatea de schimb cationic. Gradul de saturație în fiecare cation al metalelor alcaline și alcalino-pământoase reprezintă procentul din capacitatea totală de schimb cationic cu care participă acel cation. Aportul fiecărui cation la capacitatea de schimb este funcție de natura coloizilor din sol, de energia de adsorbție a cationului, de compoziția

ionică a soluției cu care solul este în echilibru.

Pentru determinarea capacității de schimb ionic al solului se folosește metoda ISO 11260 & ISO 14254, metodă care folosește spectrometria pentru determinarea ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , iar determinarea acidității de schimb și a ionului de hidrogen liber se face prin titrare. Bazele schimbabile pot fi extrase din sol prin electroliză, electroultrafiltrare, sau schimb de cationi, cea din urmă fiind metoda cea mai folosită în prezent. Schimbul de cationi se poate efectua prin următoarele metode, (Obrejanu 1964):

- percolarea cu săruri neutre: clorură de sodiu, clorură de potasiu, clorură de bariu, clorură de mangan, clorură de amoniu;
- percolarea cu soluții de săruri tamponate: acetat de amoniu, acetat de bariu, clorură de bariu și trietanolamină;
- percolarea cu soluții acide: acid clorhidric, acid acetic;
- extrase repetate cu soluții de săruri neutre;
- folosirea unui singur extract: în acid clorhidric, în acid acetic.

Determinarea hidrogenului schimbabil, a acidității de schimb extractibile sau totale se realizează prin:

- extracții în soluții de săruri neutre, netamponate ( $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ ) - aciditatea de schimb extractibilă;
- extracții cu o soluție de acetat de sodiu sau potasiu tamponată la  $\text{pH} = 8,3$  – aciditatea hidrolitică,  $A_h$ ;
- percolarea solului până la epuizare cu o soluție tamponată la  $\text{pH} = 8,3$ , de acetat de potasiu – aciditatea de schimb totală,  $\text{SH}$ ,  $A_{8,3}$ .

### 3.10.2. Metoda ISO 11260 & ISO 14254

#### PRINCIPIUL METODEI

Principiul metodei se bazează pe saturarea probei de sol cu bariu, prin tratarea acesteia cu o soluție de clorură de bariu de 0,1 mol/l.

Concentrațiile cationilor bazici de schimb, sodiu, potasiu, calciu și magneziu, precum și concentrațiile cationilor acizi de schimb, fier, mangan, aluminiu sunt determinate prin spectrometrie (ICP sau AAS) din extractul de sol realizat cu soluția de clorură de bariu de 0,1 mol/L.

Valoarea acidității libere, se determină prin titrarea extractului de clorură de bariu 0,1 mol/l, cu o soluție de NaOH 0,05 mol/L până la  $\text{pH} = 7,8$ . Valoarea acidității conferită de ionul de hidrogen liber,  $\text{H}^+$ , se determină similar cu aciditatea liberă, doar că înainte de titrare, în extractul de sol se adaugă fluorură de sodiu. O alternativă pentru determinarea valorii acidității dată de ionul de hidrogen liber,  $\text{H}^+$ , este folosirea Metodei germane de calcul, (König și col. 2005),



care se bazează pe valoarea pH-ului soluției de clorură de bariu înainte și după extracție. Aciditatea liberă urmează să se calculeze prin însumarea valorilor concentrațiilor cationilor acizi și a valorii acidității dată de ionul de hidrogen liber,  $H^+$ .

#### APARATURA ȘI REACTIVII FOLOSIȚI

##### Aparatură

- spectrometru cu absorbție atomică (AAS) /Spectrometru inductiv cuplat cu plasmă optică (ICP OES), fig. 3.22;
- centrifugă cu tuburi pentru centrifugă;
- agitator mecanic;
- agitator magnetic;
- pH-metru;
- biurete
- sticlărie de laborator



Fig. 3.22. Spectrometru cu absorbție atomică (AAS 400), Perkin Elmer (a) și spectrometru inductiv cuplat cu plasmă optică (ICP OES), Perkin Elmer (b)

##### Reactivi

- soluție de clorură de bariu,  $BaCl_2$ , conc. 0,1 mol/L;
- soluție de hidroxid de sodiu, NaOH, conc. 0,05 mol/L;
- soluție de fluorură de sodiu, NaF, conc. 1 mol/L;
- soluții etalon pentru pH-metru;
- substanțe de calibrare.

##### MODUL DE LUCRU

Se cântăresc 2,5 g sol uscat (cu mărimea particulelor  $< 2$  mm) cu conținut de umiditate cunoscut.

Peste probele cântărite și aflate în tuburile de 50 ml ale centrifugei, se adaugă 30 ml de soluție de clorură de bariu și se agită timp de două ore. După trecerea

celor 2 ore se centrifughează timp de 10 min la 3000 rot/min. Supernatantul se transferă într-un balon cotat de 100 ml, se aduce la semn cu soluție de clorură de bariu, se omogenizează prin agitare și se filtrează. Extractul se păstrează pentru analize.

Dacă extractul filtrat nu este suficient pentru măsurarea tuturor cationilor și a pH-ului soluției, acesta poate fi diluat (de exemplu, 1:5) cu soluție de clorură de bariu, diluție care trebuie luată în considerare la calcularea concentrațiilor ionilor din extras. O alternativă este folosirea unui volum mai mare de soluție de clorură de bariu cu respectarea aceluiași raport sol:soluție, 1:12; de exemplu 5g sol și 60 ml soluție BaCl<sub>2</sub>.

Determinarea cationilor schimbabili (Ca, Mg, K, Na, Al, Fe, Mn)

Se măsoară cationii de schimb din extras, utilizând una din metodele de determinare spectrometrică (ICP OES sau AAS).

Determinarea H<sup>+</sup> liber

Se pipetează 25 ml de extract (volum V<sub>s</sub>). Se adaugă 1,25 ml de fluorură de sodiu, soluție (1 mol/L). Se titrează cu o soluție de NaOH (0,05 mol/L) până la un pH de 7,8. Se titrează și un blank în același mod.

Determinarea acidității

Se pipetează 25 ml de extract într-un pahar de capacitate potrivită astfel încât să poată fi introdus și electrodul pH-metrului. Se introduce electrodul și se titrează cu o soluție de NaOH (0,05 mol/L) până la un pH de 7,8 care trebuie să se mențină timp de 30 s. Se titrează și un blank de soluție de BaCl<sub>2</sub> 0,1mol/L în același mod.

CALCULUL REZULTATELOR

Pentru calculul cationilor de schimb se iau în considerare următoarele valori echivalente în g/mol:

Na <sup>+</sup> = 22,99	Ca <sup>2+</sup> = 20,04	Fe <sup>3+</sup> = 18,62	Al <sup>3+</sup> = 8,99
K <sup>+</sup> = 39,10	Mg <sup>2+</sup> = 12,16	Mn <sup>2+</sup> = 27,47	H <sup>+</sup> = 1,01

Aciditatea totală de schimb este dată de:

$$E_A = \frac{(V_A - V_B) \times c_{NaOH} \times 100 \times V}{V_s \times m} \quad (3.51)$$

unde:

E<sub>A</sub> - aciditatea totală de schimb raportată la sol uscat, [cmol/kg];  
V<sub>A</sub> - volum NaOH folosit la titrarea probei de sol, [ml];

$V_B$ - volum NaOH folosit la titrarea blank-ului,	[ml];
$c_{NaOH}$ - concentrația NaOH,	[mol/L];
$V_S$ - volum pipetat pentru analiză,	[ml];
$m$ - masa probei,	[g];
$V$ - volum final al extractului,	[ml].

#### Determinarea $H^+$ liber

Pentru aciditatea  $H^+$  liber, se folosește aceeași ecuație ca și pentru aciditatea de schimb, dar se utilizează  $V_A$  și  $V_B$  pentru volumele de NaOH utilizate la titrarea pentru aciditatea determinată de  $H^+$  liber.

#### 3.10.3. Interpretarea rezultatelor

Schimbul de ioni are rol primordial în alterarea mineralelor, în starea de saturație și aciditate a complexului, în reîmprospătarea cu ioni din complex a soluției solului, în nutriția plantelor, în activitatea microorganismelor, în reținerea apei prin absorbția cu schimb a elementelor nutritive administrate solului ca îngrășăminte, în starea structurală a solului, în condițiile de porozitate, de reținere și circulație a apei, de aerație a solului. Datorită influențelor multiple, complexul adsorbativ și procesele de schimb cationic sunt factorul ecologic determinant al solului ca mediu de viață al plantelor. Proprietățile de schimb cationic caracterizează solurile din punct de vedere al genezei și clasificării lor și din punct de vedere al fertilității.

Gradul de saturare în baze urmărit pe parcursul unui profil arată stadiul de alterare antepedogenetic al materialului parental și totodată și evoluția pedogenetică. Între pH-ul solului și gradul de saturație în baze există o legătură foarte strânsă.

Raportul conținutului elementelor de nutriție în forme accesibile se analizează pentru aprecierea stării nutriționale.

Influența stării de dispersie – coagulare și a structurii solului este determinată de proporția cu care participă unii ioni, Ca, Al, Na, etc, la maturarea complexului adsorbativ. Pentru scopuri practice determinarea hidrogenului de schimb este realizată pentru stabilirea dozelor de amendamente calcice pentru solurile acide și pentru calcularea gradului de saturare în baze,  $V$  %, la calcularea capacității de schimb cationic, T. Gradul de saturare în baze, (Obrejanu 1964), arată că seriile genetice pot fi împărțite în stadii de debazificare cu limite cu semnificații importante, tabel 3.21. Astfel:

- la  $V < 75$  %, reprezintă limita inferioară a stadiului eubazic, apare aciditatea de schimb și mobilizarea aluminiului,  $pH = 5,8$ . Pe acest domeniu scade stabi-

litatea agregatelor structurale de schimb și crește tendința de migrare a particulelor coloidale care duc la diferențierea structurală a profilului;

- la  $V < 30\%$ , limita superioară a stadiului oligobazic, reacția solului este foarte acidă, crește mobilizarea aluminiului, fierului și magneziului, apar carențe de potasiu și magneziu și are loc formarea humusului brut.

**Tabelul 3.21.** Clasificarea solurilor după gradul de saturare în baze, (după Cernescu 1959)

Denumirea	Aprecierea stării de saturație	Gradul de saturație, V[%]
Oligobazic	puternic nesaturat	< 30
Oligo-mezobazic	moderat nesaturat	30 – 50 (55)
Mezobazic	moderat saturat	50 (55) – 75
Eubazic	puternic saturat	> 75

### 3.11. Determinarea substanțelor nutritive – macro și microelemente; elemente extrase în apă regală

#### 3.11.1. Caracterizarea parametrilor

Prin procesul de fotosinteză și nutriție minerală și prin procesul de creștere și rodire, plantele verzi au capacitatea de a sintetiza și acumula biomasă vegetală din energie și substanțe minerale existente în mediul lor de viață. Funcție de cantitatea necesară în nutriția și creșterea plantelor următoarele elemente sunt strict necesare, (Chiriță, 1974):

- macroelemente – C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, S;
- microelemente – Fe, Mn, Cu, Zn, B, Mo, Cl, Ni;
- și în anumite condiții – Na, Si, Co, Al.

Nutriția minerală are loc prin adsorbția elementelor nutritive din sol, acesta fiind sursa principală și rezervorul în aceste elemente. Elementele nutritive minerale se găsesc în sol sub formă de ioni liberi în soluția solului, sub formă de ioni adsorbiți în complexul coloidal și sub formă de compuși cu diferite solubilități. Funcție de aceste forme de existență, elementele nutritive pot fi împărțite în (Chiriță 1974):

~ substanțe accesibile plantelor sau asimilabile – care se găsesc sub formă de ioni liberi în soluția solului, ioni adsorbiți în complex și ca săruri solubile în apa din sol, în secrețiile acide ale rădăcinilor plantelor;

~ substanțe actual inaccesibile plantelor – sunt sub formă de săruri greu solubile sau insolubile, compuși organici, compuși organo-minerali, minerale

primare, minerale secundare moștenite și de neoformație.

Condițiile de care depinde accesibilitatea unui element nutritiv sunt (Florea, Rizea 2008): natura componentului din sol care conține nutrientul, concentrația nutrientului, umiditatea și pH-ul solului. Între creșterea plantelor și cantitatea de ioni accesibili există o interdependență directă, tabel 3.22, (Florea, Rizea 2008).

**Tabelul 3.22.** Domeniile conținutului de elemente nutritive și influența acestuia asupra plantelor

Domeniul deficienței, carenței	Domeniul suficienței	Domeniul toxicității
Afectată creșterea plantelor	Efect nesemnificativ al creșterii conținutului	Apar reacții fiziologice adverse

Este de remarcat că domeniul suficienței în cazul macronutrienților este un domeniu foarte mare, în timp ce pentru micronutrienți este un domeniu foarte mic, ceea ce are ca rezultat în cazul acestora apariția toxicității, mult mai frecvent.

Micronutrienții și elementele aflate în urme se găsesc în sol în conținuturi sub 100 ppm și se deosebesc de macroelemente – prin faptul că nu sunt strict necesare în dezvoltarea plantelor. Microelementele se găsesc în sol în compuși organici sub formă de combinații complexe sau în structura acestora, conținutul cel mai mare găsindu-se în orizontul de suprafață unde și cantitatea de materie organică este mai mare.

Rolul macro- și microelementelor din plante este prezentat în tabelul 3.23, iar în tabelul 3.24 se prezintă conținutul microelementelor și a elementelor urme din sol (selectiv în special pentru elementele determinate) (Florea, Rizea 2008).

Macro și micronutrienții pot fi folosiți de către plante doar prin intermediul apei și toți nutrienții aflați în sol interacționează între ei. La sistemele forestiere, fluxurile sau ratele de transport pot fi măsurate, pentru stabilirea transferului și bilanțului anual al elementelor (Chiriță 1974):

- la suprafața arboretului – măsurarea intrării de elemente; mediu de transport apa de precipitații; se măsoară apa căzută pe o suprafață;
- la suprafața solului – mediul de transport litiera și apa de precipitații căzută din coronament și scursă în lungul trunchiurilor;
- în interiorul solului – în special deasupra și dedesubtul spațiului principalului sistem de rădăcini; mediul de transport este apa de infiltrație

**Tabelul 3.23.** Rolul macronutrienților și micronutrienților în plante, (Foth 1978, Brady et al. 2002)

<b>Nutrientul</b>		<b>Rolul în plantă</b>
<b>Macronutrienți</b>		
Azot	(N)	Constituent al proteinelor, clorofilei, acizilor nucleici, coenzimelor
Fosfor	(P)	Component al trifosfatului de adenzină cu rol important în transferul de energie; constituent al multor proteine, coenzime, acizi nucleici și produși metabolici
Potasiu	(K)	Participă la mecanismul de reglare a proceselor de fotosinteză, la sinteza proteinelor, translocarea hidraților de carbon
Calciu	(Ca)	Constituent al compușilor din peretele celulei cu rol în structura și permeabilitatea membranei celulare
Magneziu	(Mg)	Constituent esențial al clorofilei; activator al unor enzime
Sulf	(S)	Constituent important al proteinei vegetale
<b>Micronutrienți</b>		
Bor	(B)	Important în translocarea zahărului, metabolismul hidraților de carbon, sinteza acizilor nucleici și hormonilor; activează anumite enzime dehidrogenaze; esențial în diviziunea și dezvoltarea celulelor
Fier	(Fe)	Prezent în multe peroxidaze, catalaze, enzime; participă la reacții de oxido-reducere ale compușilor cu N, S; rol important în formarea clorofilei și în procesele enzimatice pentru transfer de electroni
Mangan	(Mn)	Activează numeroase enzime; important în fotosinteză, metabolismul și asimilarea N; controlează multe sisteme oxido-reducătoare
Cupru	(Cu)	Prezent în multe enzime; important în fotosinteză, metabolismul proteinelor și hidraților de carbon și în fixarea N; catalizator pentru respirație
Zinc	(Zn)	Prezent în multe enzime; accelerează dezvoltarea hormonilor, formarea amidonului, coacerea semințelor; reglează diferite activități metabolice
Nichel	(Ni)	Esențial pentru ureaze, hidrogenaze și metilreductaze; necesar în umplerea bobului, viabilitatea seminței, absorbția fierului, metabolismul ureei (pentru evitarea riscului nivelului toxic al compușilor cu azot în legume)
Molibden	(Mo)	Component al nitrogenazei, enzimelor de reducere a nitraților; esențial în fixarea și asimilarea azotului
Cobalt	(Co)	Prezent în vitamina B <sub>12</sub> ; esențial în fixarea simbiotică a azotului
Clor	(Cl)	Activează sistemul de producere a oxigenului în fotosinteză

**Tablelul 3.24.** Conținut de microelemente și elemente-urme în sol, (Kirkham, 1979)

Element	Conținut total	[ppm] extractibil	Observații
Cd	0,5 (0,01-0,7)	0,06 (0,01-0,5)	Acționează în mod similar Zn; conținuturi mari de Zn în sol pot reduce adsorbția Cd de către plante
Cl	100	10 (7-50)	Cantități mari în soluri saline și alcalice și în solurile de pustiu și din apropierea mărilor; anion schimbabil important
Cr	100 (5-3000)	0,3 (0,01-3,9)	Cr <sup>6+</sup> mai mobil decât Cr <sup>3+</sup> ; se acumulează în rădăcini și nu este translocat; de regulă sub 1ppm în plante; conținut ridicat în solurile provenite din serpentine și bazalte
Cu	20 (2-100)	2,9 (0,002-19,2)	Puternic reținut de humus; deficiențele de Cu cauzează boli la plante și animale; rareori în concentrații toxice
Hg	0,03 (0,01-0,8)	-	În orizontul superior al solului cele mai mici conținuturi, deoarece se volatilizează
Mn	850 (100-4000)	110 (15-170)	Poate fi un cation schimbabil în soluri foarte acide; starea de oxidare depinde de activitatea biologică; forma accesibilă plantelor este Mn <sup>2+</sup> ; poate să apară toxicitate în solurile slab drenate și acide (poate fi contactată prin drenaj și calcarizare); deficiența de Mn pot să apară pe soluri neutre sau alcaline și mai ales pe cele bogate în materie organică; poate conduce la infertilitate la mamifere
Pb	10 (2-200)	4,4 (0,05-46)	În cele mai multe soluri cantități solubile reduse; mai mari în unele soluri calcaroase; puternic adsorbit de humus
Zn	50 (100-300)	9,6 (0,01-200)	Deficiența de Zn determină recolte reduse în unele soluri; toxicitatea de Zn foarte rară (întâlnită în apropierea minelor de Zn); poate fi spălat în solurile acide; complexe de materie organică relativ inaccesibile

În fig. 3.23, se prezintă schema unui ecosistem de pădure cu părțile de sistem, după Ulrich și Mayer (1973), astfel încât să se poată reprezenta transferul de bioelemente în interiorul sistemului și intrările/ieșirile în/din sistem din/în mediul înconjurător, (Chiriță 1974).

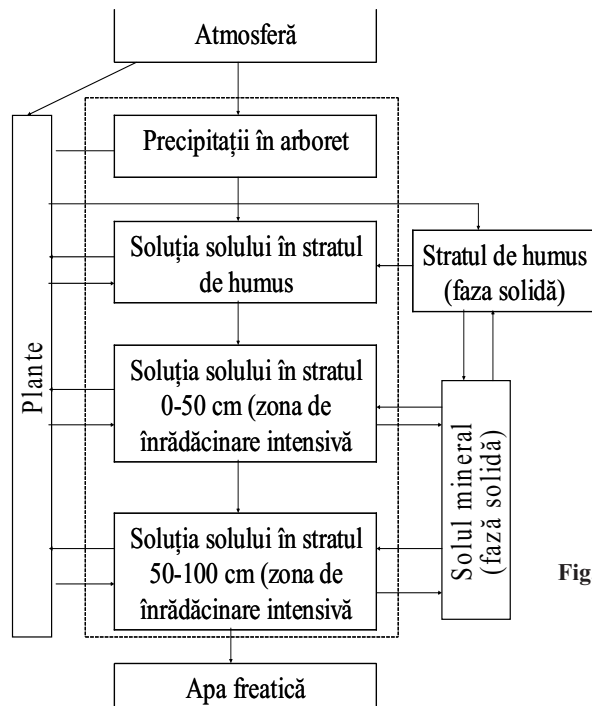


Fig. 3.23. Schema repartiției și transferului de bioelemente într-un ecosistem de pădure, cu intrările și ieșirile din sistem, (Chiriță 1974)

### 3.11.2. Principiul metodei

Proba de sol uscată se lasă la extras cu un amestec de acid clorhidric/acid azotic, timp de 16 ore la temperatura camerei. După cele 16 ore proba este fiartă sub reflux timp de 2 ore sau la cuptorul cu microunde, respectând programul specific aparatului. Extractul limpede obținut se aduce la volum exact cu acid azotic. Elementele se identifică prin spectrometrie (determinarea se execută la ICP OES sau folosind spectrometrul AAS).

### 3.11.3. Aparatura și reactivii folosiți

#### APARATURĂ

- Spectrometru cu absorbție atomică (AAS) /Spectrometru cuplat inductiv cu plasmă optică (ICP OES);
- Balanță analitică (acuratețe 0,001 g);
- Exicator (2 l);
- Cuptor cu microunde sau sistem de fierbere cu reflux;
- Coș sau nișă cu ventilație pentru evacuarea noxelor (diam. approx. 110 cm);
- Baloane cotate (100 ml);
- Vase de reacție: baloane (250 ml);



- Hârtie de filtru (diam. 150 mm, porozitate approx. 8  $\mu\text{m}$ );
- Bile de sticlă sau granule antișoc (pentru fierbere uniformă);
- Termometru.

#### REACTIVI

- Apă ultrapură (2 grade puritate);
- Acid clorhidric (HCl) de concentrație 12 mol/L,  $\rho \approx 1.19$  g/ml;
- Acid nitric ( $\text{HNO}_3$ ) de concentrație 15.8 mol/L,  $\rho \approx 1.42$  g/ml;
- Acid nitric ( $\text{HNO}_3$ ) de concentrație 0.5 mol/L.

#### 3.11.4. Modul de lucru

Se cântăresc din solul uscat la aer (cu dimensiunea particulei  $< 2$  mm) și de umiditate cunoscută: 0,5 g în tuburile de la cuptorul cu microunde sau 3,000 g în vasele de reacție (baloane) de 250 ml. Proba de sol se umezește cu 0,5-1,0 ml apă și se adaugă amestecul de apă regală: 21 ml HCl și 7 ml  $\text{HNO}_3$  (15,8 mol/L), picătură cu picătură dacă e necesar, pentru reducerea spumării. Se continuă funcție de modul de digestie:

- La cuptorul cu microunde: - se fixează tuburile în caruselul cuptorului, se închide ușa, se programează conform programului indicat. După terminarea programului, se deschid tuburile, se lasă să se răcească, apoi se aduc la baloane de 25 ml.

- La sistemul cu reflux: - se atașează condensatorul (și vasul de adsorbție) la vasul de reacție și se lasă la temperatura camerei timp de 16 ore, pentru ca materia organică din sol să se oxideze lent.

Cantitatea de apă regală este suficientă pentru oxidarea a 0,5 g de carbon organic. Dacă cantitatea de carbon organic este mai mare de 0,5 g în 3 g de sol se procedează în felul următor: după ce reacția solului cu apa regală încetează, se adaugă un exces de acid azotic (15,8 mol/L) 1 ml pentru fiecare 0,1 g de carbon organic peste cele 0,5 g oxidate. Nu se adaugă mai mult de 10 ml de acid azotic, sub nici o formă și se așteaptă ca orice urmă de reacție a solului cu amestecul oxidant să dispară înainte de a merge mai departe.

Se ridică temperatura treptat până la apariția refluxului și se menține timp de două ore, asigurându-se ca zona de condensare să ocupe 1/3 din înălțimea condensatorului. Apoi se lasă la răcit. Se lasă vasul de reacție până ce tot reziduul insolubil se depune. Se adaugă conținutul vasului de adsorbție prin condensator în vasul de reacție și se clătește atât condensatorul cât și vasul de adsorbție cu 10 ml acid azotic (0,5 mol/L). Extractul se trece prin hârtie de filtru în balon cotat de 100 ml. Filtratul și hârtia de filtru se spală cu o cantitate minimă de acid azotic în același balon cotat și se aduce la semn. Din filtratul astfel preparat se determină elementele nutritive prin spectrometrie.

### DETERMINAREA ELEMENTELOR (P, Ca, K, Mg, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn, Al, Fe, Cr, Ni, S, Hg, Na)

Se determină cationii din extractul obținut folosind una dintre metodele de determinare spectrometrică, (ICP OES sau AAS). Calculul conținutului de elemente nutritive se face direct de către aparat.

#### 3.11.5. Raportarea rezultatelor

Raportarea rezultatelor obținute se face în mg/kg, aplicând corecția de umiditate (raportat la sol uscat la 105°).

#### 3.11.6. Interpretarea rezultatelor

Conținutul de elemente nutritive din sol constituie criteriul de diferențiere a solurilor prin prisma formelor accesibile. Cunoșterea acestor elemente oferă posibilitatea de a depista areale de soluri cu dereglări în nutriție, dereglări la care concură și factorii de mediu. Factorii de mediu influențează direct sau indirect absorbția și metabolismul elementelor nutritive în plante. Totodată, la plante necesitatea de nutriție și capacitatea de adaptare la solurile deficitare sau excesive este diferită. Aceste observații conduc la stabilirea unor categorii de plante susceptibile la condiții de exces sau deficiență, conducând la depistarea și diagnosticarea unor dereglări de nutriție care pot să apară în anumite areale de soluri și în alegerea plantelor care sunt receptive la fertilizarea cu microelemente, (Stoica, Răuță, Florea 1986).

### 3.12. Determinarea conținutului total de elemente din sol (Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, Mn)

#### 3.12.1. Caracterizarea parametrilor

Faza solidă a solului conține atât compuși anorganici, care predomină în special în solurile minerale imprimând proprietăți caracteristice acestora cât și compuși organici. Acești compuși, elementele nutritive ale solului, se găsesc în sol sub diferite forme și solubilități, dar fără a putea fi catagolate prin limite de separare nete, între ele existând treceri, tranziții. Fondul elementelor nutritive din sol poate fi grupat funcție de modul de extracție în următoarele fonduri nutritive sau trofice, (Chiriță 1974):

- fondul nutritiv accesibil sau asimilabil – cuprinde elementele nutritive care se găsesc în stare ionică sau în compuși ușor solubili - se extrage din sol cu ajutorul solvenților slabi, prin schimb de cationi sau pe cale fiziologic-vegetală. Determinarea lui a fost tratată în capitolul 3.10;

- fondul nutritiv de rezerve mobilizabile – se extrage din sol cu solvenți

puternici, agresivi, acizi puternici și cu agenți chelatanți. Determinarea a fost prezentată în capitolul 3.11;

- fondul global de elemente nutritive sau rezerva totală de substanțe nutritive a solului – cuprinde totalitatea elementelor – se extrage din sol prin mijloace analitice foarte puternice și constituie analiza globală a solului.

Conținutul total de elemente din sol reprezintă parametrul prin care se caracterizează rezerva solului potențial accesibilă.

### 3.12.2. Principiul metodei dizolvării cu acid fluorhidric și acid percloric

Metoda folosită este cea a dizolvării cu acizii fluorhidric și percloric (ISO 14869). Principiul metodei constă în completa dizolvare (cu ajutorul acizilor mai sus menționați) a următoarelor elemente: **Al**, **Ba**, **Cd**, **Ca**, **Cs**, **Cr**, **Co**, **Cu**, **Fe**, **K**, **Li**, **Mg**, **Mn**, **Na**, **Ni**, **P**, **Pb**, **Sr**, **V**, **Zn**. Această metodă poate fi folosită secundar pentru determinarea și a altor elemente existente în sol, cu concentrație suficient de mare pentru sensibilitatea metodei. Concentrația scăzută a acizilor în soluția finală permite folosirea unei game mari de aparatură de analiză și volatilizarea siliciului, simplificând astfel procedeele analitice.

Pentru distrugerea materiei organice, proba uscată și mojarată este pre-tratată și apoi trecută la digestie cu amestecul de acizi: fluorhidric și percloric. După evaporare și uscare, reziduul este dizolvat în acid clorhidric diluat sau acid azotic diluat. Acidul fluorhidric descompune silicații prin reacția F cu Si și formează  $\text{SiF}_4$  volatilă. Pentru că se evaporă ultimul, acidul percloric formează ușor săruri perclorice solubile.

Pentru a minimaliza pericolul eliberării de acid datorat oxidării violente a materiei organice de către acidul percloric, pot fi adoptate două metode alternative pentru distrugerea materiei organice, înainte de digestie: (i) arderea uscată la  $450^\circ\text{C}$ ; (ii) pretratarea cu acid azotic.

### 3.12.3. Aparatură și reactivi

#### APARATURĂ

- moară pentru sol;
- etuvă și exicator;
- balanță analitică cu precizie de 0,0001 g;
- creuzet de siliciu sau platină cu capacitatea de 10-30 ml;
- cuptor (temperatură  $450^\circ\text{C}$ );
- capsule de evaporare din politetrafluoretilenă (PTFE);
- plită electrică ( $150^\circ\text{C}$ );
- balon cotate din polipropilenă de 50 ml;

- spectrometru cu absorbție atomică (AAS)/ spectrometru de emisie cu flacără (FES)/ spectrometru inductiv cuplat cu plasmă (ICP), figura 3.22 a și b.

#### REACTIVI

- apă ultrapură (2 grade de puritate);
- acid fluorhidric HF conc. 27,8 mol/L,  $\rho = 1,16$  g/ml;
- acid percloric ( $\text{HClO}_4$ ), conc. 11,6 mol/L,  $\rho = 1,67$  g/ml;
- acid clorhidric (HCl), conc. 12,1 mol/L,  $\rho = 1,19$  g/ml;
- acid azotic ( $\text{HNO}_3$ ), conc. 15,2 mol/L,  $\rho = 1,41$  g/ml.

#### 3.12.4. Modul de lucru

Se cântăresc exact 0,250 g de sol uscat și mojarat foarte fin.

Materia organică se distruge prin una din cele două metode :

- **Ardere uscată:** se pune proba de sol într-un creuzet și se introduce în cuptor. Temperatura cuptorului crește progresiv, timp de o oră până la 450°C. Se menține această temperatură timp de 3 ore. După ce cuptorul ajunge la temperatura camerei, se transferă cantitativ cenușa obținută în capsula de politetrafluoretilenă (PTFE), cu o cantitate minimă de apă. Folosind un creuzet de platină de 30 ml se evită transferul cenușii în capsula de PTFE și permite totodată efectuarea digestiei în același recipient în care s-a făcut și calcinarea uscată.

- **Pretratamentul cu acid azotic:** se pune proba de sol într-o capsulă de evaporare și se adaugă 5 ml de acid azotic. Capsula cu proba de sol se așează pe plită încălzită la 150°C și se evaporă până ce mai rămâne aproximativ 1 ml de acid azotic. Materia organică se consideră îndepărtată când nu se mai degajă vapori de azot. Pot exista cazuri în care este necesar să se adauge succesiv de mai multe ori acid azotic până la completa distrugere a materiei organice. În astfel de cazuri, capsula se ia de pe plită și se răcește la temperatura camerei înainte de a adăuga o nouă cantitate de acid azotic. După îndepărtarea completă a materiei organice cu acid azotic, capsula cu probă se ia de pe plită și se lasă la răcit la temperatura camerei.

**Digestia totală:** se adaugă 5 ml de acid fluorhidric și 1,5 ml de acid percloric peste proba pre-tratată din capsula de PTFE sau din creuzetul de platină. Se încălzește amestecul pe plită până când fumul dens rezultat de acidul percloric și tetrafluora de siliciu încetează. Nu se va lăsa amestecul să se evapore până la uscarea completă. Se ia capsula de pe plită și, după răcire se adaugă 1 ml de acid clorhidric sau 1 ml de acid azotic și 5 ml de apă, pentru dizolvarea rezidului. Se încălzește capsula, din nou, cu atenție pe plită fierbinte până la dizolvarea completă a conținutului. Se transferă soluția cantitativ într-un balon cotat de 50 ml, se aduce la semn și se amestecă bine.

Resturile solide rămase în soluție indică o dizolvare incompletă. În acest caz, dacă reziduul rămas nu prezintă importanță pentru elementele urmărite în determinare și dacă este format din siliciu pur, metoda de lucru se completează cu una din etapele următoare:

- procesul este oprit în acest punct și se notează nedizolvarea completă a reziduului și eventualele influențe în determinarea conținutului total de elemente;

- procesul este ajutat în dizolvarea rezidului prin una sau combinarea următoarelor trei metode de tratament:

- ~ se reiau procedurile de la început, însă aplicând o doză mai mare, de 5 ml de acid fluorhidric și 1,5 ml de acid percloric după evaporarea primei soluții. A doua doză este evaporată ca la prima descriere;

- ~ procedura este pornită din nou cu o nouă probă, dar după adăugarea acizilor fluorhidric și percloric, amestecul este lăsat peste noapte la temperatura camerei, înainte de a fi încălzit conform descrierii anterioare;

- ~ întreaga procedură rămâne neschimbată, doar masa solului luat în analiză este redusă.

Dacă totuși rămâne fază solidă nedizolvată și în urma unuia din aceste tratamente, aceasta se notează.

Pentru evaluarea corectă a elementelor conținute se lucrează și o probă blank, care este supusă aceluiași etape de tratament ca și proba.

Măsurarea elementelor totale din extract se face folosind metode spectrometrice.

Calculul rezultatelor se efectuează automat de către aparat.

### 3.12.5. Raportarea rezultatelor

Rezultatele, citite pe scara aparatului folosit, se exprimă în mg/kg, față de proba uscată la etuvă la 105°C.

NOTA: Deoarece pe plan internațional nu se mai lucrează cu acid percloric, reactivii folosiți pentru această determinare sunt prezentați mai jos, precum și modul de lucru.

#### REACTIVI

- apă ultrapură (grade 2 puritate)
- acid fluorhidric (HF), conc. 27.8 mol/L,  $\rho = 1.16$  g/ml
- acid clorhidric (HCl), conc. 12.1 mol/L,  $\rho = 1.19$  g/ml
- acid azotic (HNO<sub>3</sub>), conc. 15.2 mol/L,  $\rho = 1.41$  g/ml

**MODUL DE LUCRU**

Se cântăresc cu precizie 0.100 g de probă uscată și mărunțită.

Se trec probele de sol cântărite, în tuburile de PTFE de la cuptorul cu microunde. Se adaugă 3 ml HNO<sub>3</sub> (65 %), 0,5 ml HCl (37 %) și 1 ml HF (40 %). Se pun tuburile în cuptor și se fixează la programul adecvat (în cazul de față P3). După efectuarea programului se lasă tuburile cu probele la răcit până la temperatura camerei.

După răcire, se adaugă 15 ml H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (40 g/ 500 ml apă distilată) după care tuburile se introduc din nou în cuptorul cu microunde pentru cel de-al doilea program (aici P6).

	P3	P6
Temperatura (°C)	175	130
Putere (%)	90	80
Timp (min)	20	12

Se scot tuburile cu probele și, după răcire, se transferă la baloane de 100 ml cu apă ultrapură.

Se măsoară elementele - cationii din extract, folosind una dintre metodele de determinare spectrometrică, (iar citirea se execută la ICP OES sau folosind spectrometrul AAS).

**BLANK TEST**

Se folosește aceeași procedură, fără a conține proba, pentru a efectua cel puțin un test-martor în cadrul fiecărui lot de digestie.

Se măsoară elementele - cationii din extract, folosind una dintre metodele de determinare spectrometrică, (iar citirea se execută la ICP OES sau folosind spectrometrul AAS).

**3.12.6. Interpretarea rezultatelor**

Determinarea conținutului total de elemente din sol este deosebit de important atât în studiul proceselor pedogenetice cât și pentru cunoașterea rezervelor de elemente nutritive din sol. Cu ajutorul rezultatelor acestei analize se pot determina modificările apărute în procesul de formare a solului, în conținutul total al elementelor și compușilor din sol. Astfel, se pot determina procesele pedogenetice propriu-zise – bioacumularea, migrarea, alterarea. Concluziile obținute sunt foarte utile pentru încadrarea corectă a tipurilor de sol analizate și la caracterizarea solurilor nestudiate, (Stoica, Răuță, Florea 1986).

### 3.13. Determinarea conținutului de Fe și Al din sol cu oxalat acid de amoniu

#### 3.13.1. Caracterizarea parametrilor

Conținutul de fier din sol reprezintă compușii cu fier nesilicatici, cristalini: oxizi (hematit), oxihidroxizi (goethit, lepidocrocit) și amorfi: hidroxidul feros ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) și hidroxidul feric ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ). Prin extracția compușilor de fier din soluri se extrage și aluminiul rezultat din forme schimbabile, din compuși anorganici amorfi (gelul de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) sau compuși amorfi de tip allofanic și din compuși formați cu materia organică (săruri sau combinații complexe organo-metalice).

Funcție de unele procese pedogenetice complexe, oxizii de fier și/sau aluminiu sunt distribuiți diferit în profilul tipurilor de sol, (Stoica, Răuță, Florea 1986):

- alterarea “*in situ*” – conduce la conținut ridicat în fier liber în orizontul A – soluri cu profil A-C și în orizontul Bv, Go;
- co-migrarea argilei și a oxizilor liberi de fier de dimensiunea argilei – determină în orizontul Bt un maxim al oxizilor liberi de fier;
- migrarea fierului și a aluminiului sub formă ionică sau sub formă de complecși organo-metalici relativ solubili – conduce la formarea orizontului Es cu conținut minim de fier liber în profil și concomitent la formarea orizontului Bs (Bhs) îmbogățit iluvial cu fier liber.

Determinarea oxizilor liberi totali și formelor libere amorfe de fier are ca scop caracterizarea complexă a claselor de soluri cu diferite orizonturi B și a clasificării tipurilor de soluri în clasele cambisoluri, spodosoluri și umbrisoluri.

Metodele curente de determinare a oxizilor liberi totali de fier (și/sau aluminiu) din sol sunt (Stoica, Răuță, Florea 1986):

- metoda Tamm – extracția are loc cu ajutorul soluției de oxalat de amoniu - acid oxalic la pH 3,2;
- metoda Jeffris – extractantul folosit este soluția de oxalat de potasiu – acid oxalic și magneziu ca agent reducător;
- metoda Deb – folosește ca reducător ditionitul de sodiu la pH 3,5;
- metoda Gâță - soluția extractantă de oxalat de potasiu – acid oxalic cu reducere electrochimică în sistem;
- metoda Mehra – Jackson – folosește soluție de citrat – ditionit tamponată cu bicarbonat de sodiu la pH 7,3.

Schwertmann aprofundează metoda Tamm și constată că soluția de oxalat acid de amoniu, la întineric, dizolvă numai oxizii de fier amorfi față de razele X.

Prin cercetările efectuate de X. McKeague J. A. și Day J. H. se confirmă că extracția fierului în aceste condiții se face în cantități mici din goethit și hematit, că soluția de oxalat acid de amoniu dizolvă fierul din silicatul amorf de fier și aluminiul din silicatul amorf de aluminiu și extrage Fe și Al din complecșii organo-metalici (Stoica, Răuță, Florea 1986).

### 3.13.2. Principiul metodei de extracție cu oxalat acid de amoniu (ISRIC, 1992)

Din compușii amorfi de fier și aluminiu existenți în proba de sol se extrag aceste elemente prin complexare cu o soluție acidă de oxalat de amoniu. Prin această metodă are loc extracția totală a fierului și aluminiului din compușii amorfi anorganici și parțial din compușii formați cu materia organică (Stoica, Răuță, Florea 1986). În extractul obținut se determină compușii de Fe și Al prin AAS sau ICP.

Extracția are loc la întâmplare pentru extracția fotochimică a Fe doar din formele anorganice amorse față de razele X. pH-ul soluției extractante este 3 pentru asigurarea complexării fierului și aluminiului din compușii amorfi fără a distruge rețeaua silicaților.

Agentul de complexare este distrus prin oxidare umedă pentru dozarea fierului și aluminiului solubilizați din sol sub formă de complecși.

### 3.13.3. Aparatură și reactivi

#### APARATURĂ

- spectrometru cu absorbție atomică (AAS)/ spectrometru inductiv cuplat cu plasmă (ICP OES), fig. 3.22 a și b;
- agitator;
- centrifugă;
- recipiente, vase de polietilenă pentru agitare, cu gură largă, de 100 sau 250 ml;
- pH –metru;
- balanță analitică, precizie 0,0001 g;
- sticlărie de laborator.

#### REACTIVI

- la această procedură se folosește apa distilată, deoarece apa deionizată poate conține siliciu.
- soluție acidă de oxalat de amoniu 0,2M în oxalat, pH 3: se dizolvă 81 g  $(\text{COONH}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  și 54g  $(\text{COOH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  în 4,5 l de apă și se completează până la 5 l. Se prepară câte un litru din cele două soluții separat 0,2 M de  $\text{NH}_4$ -oxalat (28g/L) și 0,2 M de acid oxalic (25 g/L). Se adaugă la soluția mixtă treptat din cele două soluții până când pH-ul amestecului ajunge la 3;



- soluție de potasiu „suppressant” 10,000 mg/l K: se dizolvă 19 g KCl în 800 ml apă într-un balon cotat de 1 l și după dizolvare totală se aduce la semn cu apă distilată;

- soluție “superfloc” 0,2 %: se dizolvă 0,1 g “superfloc” coagulat (ex Superfloc Cyanamid N-100 și Floerger Kemflock FA20H) în 50 ml de apă. Se agită peste noapte la întuneric (obținută astfel, soluția poate fi păstrată aproape o săptămână);

- soluție diluantă (5X): se amestecă 2,38 g KCl și 25 ml HCl conc. cu apă distilată până la 1 l soluție;

- soluție diluantă (20X): se amestecă 2,01 g KCl, 158 ml soluție acidă de oxalat de amoniu, 21 ml HCl cu apă distilată până la 1 l soluție;

- soluție standard de Fe și Al, 250 mg/L: - se diluează soluțiile concentrate standard din fiole (1g/L) conform instrucțiunilor pentru a se obține soluții de concentrații 1000 mg/L. Se diluează la 250 mg/L prin pipetarea a câte 50 ml într-un balon cotat de 200 ml și adăugarea de apă distilată până la semn.

- serii standard mixte de Fe și Al:

1. În cinci baloane cotate de 250 ml se adaugă în fiecare câte 50 ml de reactiv de oxalat acid de amoniu, 25 ml de soluție „suppressant” de KCl și 5ml HCl conc. (sau 10 ml HCl 6M);

2. din cele 250 mg/L soluție standard se pipetează 0-5-10-25-50 ml în baloane cotate de 250 ml și se adaugă apă până la volumul dorit.

Seriile de standarde conțin deci: Fe, Al, 0-5-10-25-50 mg/L.

#### 3.13.4. Modul de lucru

1. Se cântărește 1 g de sol fin mojarat (cu o precizie de 0,01 g) într-un recipient pentru agitat de 100 ml. În paralel se analizează și 2 probe blank (oarbe) și o probă de control.

2. Se adaugă 50 ml de reactiv de oxalat și se închide vasul. Pentru solurile cu un conținut mare de material extractabil (Al, Fe > 2 %), se folosesc 100 ml de reactiv de oxalat și vase pentru agitat de 250 ml.

3. Se agită la întuneric timp de 4 ore.

4. Se transferă aproximativ 35 ml într-un tub de centrifugare de 50 ml.

5. Se adaugă 3-4 picături de soluție “superfloc” și se amestecă bine (de preferat cu un mixer Vortex). Apoi se centrifugează.

6. se prepară diluții de 5X și 20X :

- diluția 5x: se pipetează 1 ml de supernatant clar și 4 ml de soluție diluantă (5x) într-o eprubetă și se omogenizează;

- soluția 20x: se pipetează 1 ml de supernatant clar și 19 ml (cu biureta) de soluție diluantă (20x) într-un eprubetă largă, mare și se omogenizează.

7. Se măsoară concentrația de Fe la spectrometrul cu absorbție atomică la  $\lambda = 248,3$  nm, folosind flacără de aer/acetilenă.

8. Se măsoară concentrația de Al la spectrometrul cu absorbție atomică la  $\lambda = 309,3$  nm, folosind flacără de protoxid de azot/acetilenă.

### 3.13.5. Calculul rezultatelor

Formula de calcul a concentrațiilor de Fe și Al extractabil cu oxalat este următoarea:

$$Fe, Al(\%) = \frac{(a-b) \times df}{s} \times \frac{m_{ox.}}{1000} \times 100\% = \frac{(a-b) \times 50}{s} \quad (3.52)$$

unde : a = mg/l Fe, Al în proba de extract diluat;  
 b = idem în proba oarbă diluată;  
 df = factor de diluție (5 sau 20);  
 ml ox. = ml de reactiv de oxalat folosiți (50 sau 100);  
 s = greutatea în mg a probei de sol uscată la aer.

Factori de conversie : %  $Fe_2O_3 = 1.43 \times$  % Fe

%  $Al_2O_3 = 1.89 \times$  % Al

Rezultatele se raportează cu o zecimală în mg/kg, față de proba uscată la 105°C.

### 3.13.6. Interpretarea rezultatelor

Rezultatele pentru fier și aluminiu obținute prin extracția din sol cu o soluție acidă de oxalat de amoniu sunt folosite în studiile de pedogeneză și clasificare a solurilor. Repartiția lor în diferite soluri evidențiază tipul și intensitatea proceselor pedogenetice dominante pentru formarea solurilor analizate. Conținutul de aluminiu extractibil prin această metodă este un criteriu cantitativ de diagnosticare a andosolurilor (Stoica, Răuță, Florea 1986).

## 4. RECOLTAREA PROBELOR DE SOLUȚIE A SOLULUI

### 4.1. Tehnicile de recoltare

Soluția solului poate fi recoltată prin metode non-distructive, semi-distructive și distructive (Nieminen 2011). Metodele non-distructive implică instalarea unui colector de soluție a solului (lizimetru de tensiune) care colectează soluția solului în același punct pentru o perioadă lungă de timp. Perturbarea solului/suprafeței experimentale la instalarea acestui tip de lizimetru este minimă și de scurtă durată. Metodele semi-distructive constau în utilizarea lizimetrelor fără tensiune, a căror instalare poate cauza modificări majore, de lungă durată, ale hidrologiei și aerației solului în punctul de recoltare. Metodele distructive implică recoltarea probei de sol și extragerea soluției din sol în laborator.

Pentru monitorizarea soluției solului se recomandă patru tehnici de recoltare:

- lizimetria sub tensiune („*tension lysimetry*”)
- lizimetria de tensiune zero („*zero-tension lysimetry*”)
- centrifugarea probelor de sol (drenaj centrifugal)
- extracția la saturație.

Cele patru proceduri diferă considerabil în ceea ce privește fracția de soluție a solului prelevată, efectele prelevării asupra suprafeței experimentale și măsura în care ele oferă informații asupra variației temporale și spațiale a proprietăților soluției solului.

Din cele patru metode, lizimetria de tensiune zero este singura care prelevează o fracție clar definită a soluției solului, adică apa care percolează liber prin profilul de sol, atunci când capacitatea de câmp este depășită. Chiar și așa, sunt unele dezavantaje ale acestei metode, pentru că lizimetrele de tensiune zero nu colectează întotdeauna toată apa gravitațională la punctul de prelevare și volumul de apă recoltat/aria suprafeței collectorului nu este mereu egal cu fluxul de apă în punctul respectiv. Lizimetria sub tensiune prelevează o fracție relativ mare din soluția solului. Probele se obțin prin această tehnică doar atunci când mărimea presiunii negative aplicate (vacuum) depășește presiunea forțelor hidraulice care rețin apa. Acest tip de lizimetrie permite în mod evident recoltarea inclusiv a apei gravitaționale, când aceasta este prezentă.

Metoda centrifugării poate fi și ea folosită, dar prezintă anumite restricții comparativ cu tehnicile lizimetrice. Proba proaspătă de sol (individuală sau compozită), se centrifughează cu viteză mare într-un sistem format din două cupe, cea de deasupra având baza perforată. Soluția solului din solul aflat în

cupa superioară este transportată, ca rezultat al forței centrifugale, în cupa inferioară. Dezavantajele acestei metode constau în faptul că este o metodă distructivă și informația obținută este relevantă doar pentru momentul prelevării și determinarea variațiilor temporale necesită prelevări succesive.

O altă tehnică distructivă este metoda extracției la saturație (Roades 1982, citat de Derome et al. 2002), care este potrivită pentru soluri pietroase și argiloase (grele) și de asemenea pentru soluri la care celelalte metode nu au succes (de exemplu, solurile din zone cu climat foarte uscat sau rece). Ca și în cazul centrifugării, se poate folosi o probă compozită. Dezavantajele constau în distrugerea structurii solului și diluarea soluției solului ca rezultat al adăugării apei pentru saturarea probei.

S-au realizat o serie de studii pentru a compara diferitele tehnici folosite pentru obținerea soluției solului. Având în vedere că metoda utilizată depinde de scopul monitorizării soluției solului, s-au făcut următoarele recomandări:

- Deoarece prelevarea repetată de probe de sol constituie o sursă de perturbare a suprafeței experimentale, metodele non-distructive sunt cele mai adecvate. Pentru monitorizarea continuă a chimismului soluției solului în suprafețele de monitoring intensiv nivel II, metoda de referință este lizimetria sub tensiune.

- Pentru monitorizarea la intervale mari de timp, prelevarea repetată de probe de sol, urmată de centrifugare sau extracție la saturație (când centrifugarea este imposibilă), sunt de asemenea adecvate, mai ales datorită reducerii variației spațiale.

Analizând toate aceste tehnici și tipurile de soluri existente în suprafețele de monitoring nivel II din România, precum și posibilitățile de întreținere a echipamentelor în teren, s-a optat pentru metoda de prelevare semi-distructivă a probelor de soluția solului și anume, lizimetria de tensiune zero.

## **4.2. Pregătirea și instalarea colectoarelor de soluție a solului**

### **4.2.1. Localizarea punctelor de prelevare**

Punctele de prelevare a soluției solului prin metode distructive și semi-distructive (lizimetrice) se recomandă să fie localizate în suprafața experimentală de monitoring nivel II, ideal cât mai aproape de locul unde se recoltează probele de precipitații sub coronamentul pădurii și probele de litieră, precum și de locul unde se fac măsurători de umiditate a solului. Această cerință este îndeplinită pentru recoltarea probelor de soluție a solului în suprafețele instalate în România.

#### 4.2.2. Adâncimea de prelevare

Este obligatoriu ca prelevarea să se realizeze la adâncimi fixe, deoarece evaluările privind soluția solului și alte componente ale ecosistemului se bazează pe adâncimi fixe (de exemplu bilanțurile fluxurilor de apă și de ale fluxurilor de elemente).

Punctul de referință pentru determinarea adâncimii este centrul zonei active de prelevare a colectorului de soluție a solului, indiferent de tipul de colector.

Lizimetrele de tensiune zero se instalează imediat sub stratul organic, la adâncimea de 0 cm, la 20-40 cm și la 60-80 cm (tabelul 4.1). Pentru a preleva probe din toate orizonturile pedogenetice relevante, soluția solului poate fi recoltată opțional și între 10-20 cm și 80 cm sau chiar sub 80 cm, în plus față de intervalele de adâncime obligatorii.

În acord cu recomandările din manual, privind inclusiv adâncimile opționale, lizimetrele de tensiune zero au fost amplasate în suprafețele experimentale de nivel II din țara noastră la adâncimile de 10, 20, 40 și respectiv 60 cm.

**Tabelul 4.1.** Adâncimile de prelevare a soluției solului în acord cu celelalte evaluări ale solului (după Nieminen 2011)

Tipul de orizont	Sol		Soluția solului
	Proprietățile solului	Proba de umiditate	Lizimetrie de tensiune 0
OFH, covor vegetal	OL, OF, OH	> 5 cm grosime	-
(M05, M51, M01, H01)	0-5/5-10	0-20 cm	0-5 cm
(M12, H12)	10-20		-
(M24, H24)	20-40	20-40 cm	20-40 cm
(M48, H48)	40-80	40-80 cm	40-80 cm

#### 4.2.3. Numărul de repetiții

Numărul de probe necesar la aceeași adâncime de prelevare, pentru a obține o medie a suprafeței experimentale cuprinsă în intervalul  $\pm 20\%$  din media populației, cu un interval de încredere de 95 %, este de 10 până la 12 (Grossmann & Moss 1994, de Vries & Leeters 1994, Manderscheid & Matyner 1995, citați de Nieminen 2011). Cu toate acestea, numărul de probe necesar pentru îndeplinirea acestui criteriu este variabil, funcție de elementul sau ionul analizat. Trei repetiții pentru fiecare adâncime sunt obligatorii.

Având în vedere condițiile concrete existente în România și posibilitățile tehnico – financiare, s-a optat pentru amplasarea a două plăci lizimetrice la fiecare adâncime, proba finală pentru analiză obținându-se prin amestecarea fracțiunilor de soluție a solului recoltată de la cei doi colectori. Fiecare colector are un număr de identificare.

### 4.3. Echipamentul de prelevare și instalarea

#### 4.3.1. Lizimetre fără tensiune

Există două tipuri de lizimetre de tensiune zero care se folosesc de obicei în cadrul programului ICP Forests: (i) plăci lizimetrice; (ii) lizimetre tip cilindru.

Sistemul lizimetric de tensiune zero este format dintr-o placă sau un cilindru, care se conectează la vasul de colectare (fig. 4.1), (după Derome et al. 2002). O placă lizimetrică are de obicei trei pereți verticali și o ieșire, localizată la partea superioară a unui recipient de colectare, așezat într-o groapă sau un șanț (fig. 4.1, stânga). Instalarea acestui tip de lizimetre poate fi dificilă în solurile pietroase.

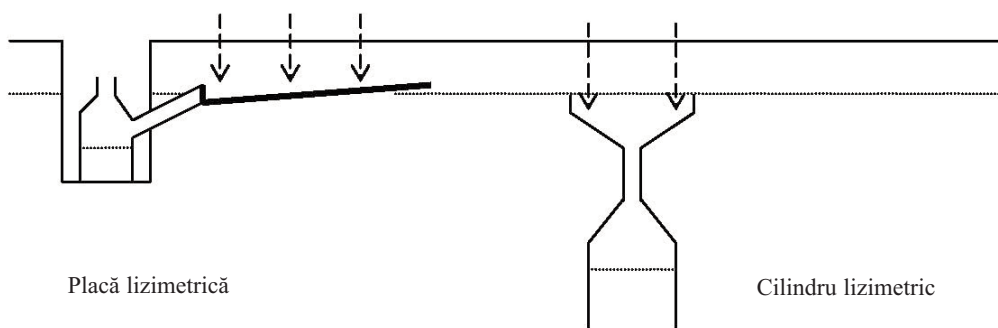


Fig. 4.1. Exemple de tipuri de lizimetre de tensiune zero

Un lizimetru de tip cilindru poate fi format dintr-un cilindru din plastic cu diametrul de 20 cm, care conține o sită fină din cuarț fixată pe o sticlă colectoare din plastic (fig.4.1, dreapta). Pentru acest tip de lizimetre, se extrage o bucată de sol, de formă cilindrică, care se așează deasupra sticlei colectoare din plastic. Principalul dezavantaj constă în faptul că rădăcinile existente în solul extras sunt tăiate în timpul instalării, deci chimismul soluției solului va fi alterat, până când rădăcinile vor crește din nou în bucată de sol.

În România, pentru prelevarea probelor de soluție a solului s-a conceput un sistem tip placă lizimetrică, dar în care placa este înlocuită cu un jgheab, obținut prin secționarea unui cilindru cu lungimea de 50 cm (fig. 4.2).

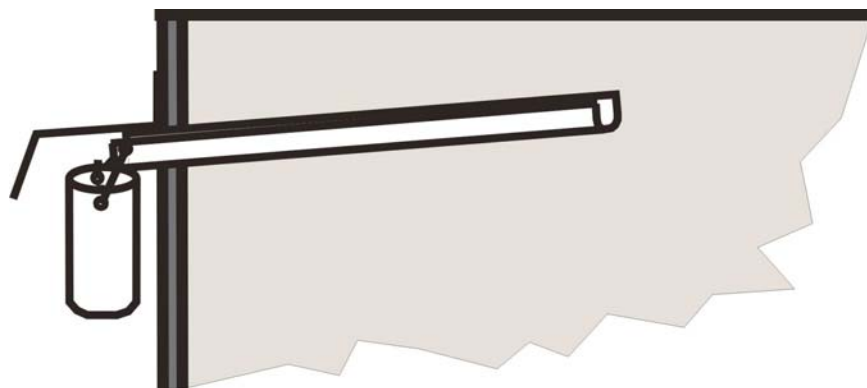


Fig. 4.2. Sistem tip placă lizimetrică utilizat în România

Având în vedere că cilindrul din care se confecționează jgheabul are un diametru de 10 cm și că la fiecare adâncime se montează câte două jgheaburi, suprafața totală de colectare este de 0,1 m<sup>2</sup>.

Pentru a evita colectarea unei cote părți din apa de precipitații, recipientul de colectare se acoperă cu folie rigidă de polietilenă.

#### 4.3.2. Materiale adecvate pentru sistemele lizimetrice

Toate materialele folosite în sistemele lizimetrice (cupe de aspirație, tuburi, veselă de colectare) trebuie să nu interfereze cu soluția care se colectează. Dacă proprietățile materialelor folosite sunt necunoscute, ele trebuie testate pentru verificarea interferențelor posibile, înainte de utilizare. Materialele considerate a fi suficient de lipsite de contaminanți sunt următoarele: materiale ceramice, sticlă sinterizată, polietilenă (PE), politetrafluoroetilenă (PTFE; ex. Teflon), poliviniliden fluorură (PVDF) și polipropilenă (PP). Există unele materiale plastice care pot fi folosite pentru tuburile necesare în sistemele lizimetrice (ex. PE, PVC).

Pentru colectarea apei prin metoda cu tensiune, vasele de colectare sunt întotdeauna fabricate din sticlă, datorită vacuumului ridicat care se aplică. Sticla folosită este de tip borosilicat.

În România, jgheabul folosit pentru prelevarea soluției solului prin metoda fără tensiune este fabricat din PVC, iar recipientul de colectare, a fost confecționat din sticlă de apă minerală (PET), de la care s-a decupat doar partea cilindrică (fig. 4.2). Acest sistem s-a folosit în perioada 1997-2007. Începând cu 2011, s-a folosit pentru colectare, un sistem format dintr-o pungă din PE, atașată cu cablu izolat la jgheabul de prelevare (fig. 4.3)



Fig. 4.3. Colectarea în pungi PE a soluției solului (suprafața experimentală Rarău)

Punga de colectare are dimensiunile de 31x60 cm, marginea este îndoită peste un inel rigid din plastic, perforat în două puncte diametral opuse, prin care se atașează la jgheab. Capacitatea de colectare este de 9 L.

Transportul probelor la laborator se face în sticle din PE, așa cum recomandă Nieminen (2011).

Toate părțile componente ale sistemului lizimetric care vin în contact cu proba de soluție a solului se spală cu acid clorhidric 1N și se clătesc de 5 ori cu apă distilată, înainte de instalarea în teren (Beier et al. 1989, citat de Nieminen 2011).

#### 4.3.3. Instalarea

Toate operațiunile efectuate în teren, care pot influența compoziția soluției solului, trebuie înregistrate în timpul procesului de instalare și documentate în raportul care însoțește datele transmise la Joint Research Center. Acestea includ (după caz):

- Materialele din care este fabricat echipamentul
- Dimensiunile echipamentului (lungime, diametrul tuburilor, volumul recipientelor de colectare etc.)
- Unghiul de foraj
- Cum s-a realizat umplerea găurilor date cu burghiul.

În țara noastră, instalarea în teren s-a făcut în următoarele etape :

- s-a săpat profilul solului
- s-a introdus (prin batere) cuțitul semicilindric din oțel (având diametrul de



10 cm, și lungimea de 70 cm), înclinat la 5 – 100 față de orizontală (pentru a asigura scurgerea apei care a percolat orizonturile de deasupra nivelului de măsurare) (vezi fig. 4.2);

- s-a extras cu tirforul cuțitul metalic
- s-a introdus semicilindrul din PVC
- s-a montat recipientul de colectare.

În acest fel se prelevează toată apa care a percolat profilul de sol în orizonturile de deasupra plăcii lizimetrice în perioada dintre două măsurători.

#### 4.3.4. Recoltarea

Pentru accesul în zona punctelor de prelevare a probelor de soluție a solului, s-au utilizat scânduri (fig. 4.3), astfel încât să se reducă pe cât posibil compactarea solului și vătămarea vegetației înconjurătoare, conform recomandărilor făcute de Nieminen et al. (2002).

#### DETERMINAREA VOLUMULUI DE SOLUȚIE A SOLULUI

Se recomandă să se determine în teren mărimea fiecărei probe de soluție a solului, folosind vase gradate, cilindri gradați sau o balanță portabilă. Dacă probele de la aceeași adâncime se amestecă în teren, acest lucru se realizează într-un vas din plastic corespunzător. Înainte de re folosire, vasul se clătește cu apă distilată pentru a evita contaminarea următoarei probe.

Materialele utilizate în teren în suprafețele experimentale din România, la fiecare recoltare, sunt:

- cilindru gradat din plastic cu capacitatea de 250 sau 1000 ml, funcție de volumul probelor. Se recomandă utilizarea cilindrului de 250 ml pentru măsurarea probelor cu volum în jur de 1000 ml;
- recipient pentru amestecarea celor două probe, colectate la fiecare orizont. Acesta poate fi un butoi de 30 L din PVC pentru perioadele cu precipitații abundente sau o găleată de 12 L tot din PVC pentru perioadele mai sărace în precipitații;
- pungi noi din polietilenă pentru eventuala înlocuire a celor în care s-au recoltat ultimele probe;
- componente pentru înlocuirea echipamentelor distruse sau furate din teren (jgheaburi, cablu izolat etc.);
- fișa de înregistrare a volumelor măsurate pentru probele recoltate de la fiecare captator și a eventualelor observații.

#### FRECVENȚA RECOLTĂRII

Ideal ar fi ca perioada dintre recoltări să nu depășească o săptămână, pentru

a reduce efectele activității microbiene în recipientele de colectare. În cazul în care acest lucru nu este posibil, prelevarea se poate face lunar sau la fiecare două sau trei săptămâni, funcție de climat, accesibilitatea suprafeței și metoda folosită. În punctele de monitoring intensiv în care se desfășoară și alte activități, de exemplu determinarea depunerilor atmosferice, litierei și umidității, prelevarea soluției solului trebuie sincronizată cu aceste măsurători.

Având în vedere aceste recomandări, în suprafețele experimentale de monitoring nivel II din România, recoltarea soluției solului se realizează la intervale de două săptămâni.

#### PROTECȚIA ÎMPOTRIVA ALTERĂRII PROBELOR

Acesta este unul din cele mai importante aspecte legate de prelevarea probelor de soluția solului.

Sistemul de prelevare folosit în România este prevăzut cu o folie rigidă apărătoare, montată deasupra deschiderii pungii de colectare, care are rolul de a împiedica apa de precipitații să ajungă în pungă, dar și insectele, frunzele sau alte resturi organice. Nu este posibilă menținerea probei în teren la o temperatură sub 4°C. Dacă proba este impurificată, se măsoară volumul și se aruncă.

Folosirea conservanților organici sau anorganici este permisă, dar nu se recomandă, datorită interferențelor ce pot apărea în analiza chimică. Dacă se folosesc conservanți, acest lucru trebuie precizat în fișa de însoțire a datelor.

În România nu s-au folosit conservanți pentru păstrarea probelor.

#### ÎNLOCUIREA RECIPIENTELOR DE COLECTARE

Se recomandă ca vasele colectoare să nu fie înlocuite după fiecare recoltare, deoarece se colectează soluție a solului de la același lizimetru, de fiecare dată. Aceasta va reduce riscurile de contaminare datorită erorii umane. În cazul în care sunt semne de creșteri de alge sau fungii în aceste vase, ele se vor înlocui imediat cu vase curate.

În sistemul de recoltare folosit în România, punga de colectare este înlocuită cu una nouă, atunci când e necesar.

#### TRANSPORTUL

Expedierea sau transportul probelor la laborator trebuie să se realizeze cât de repede posibil.

Probele recoltate sunt ambalate în cutii de carton și expediate prin poștă la laborator, însoțite de fișa de înregistrare cu datele din teren.

## 5. ANALIZA PROBELOR DE SOLUȚIE A SOLULUI

### 5.1. Parametrii determinați și unități de măsură

O listă cu parametrii fizici și chimici care trebuie determinați este dată în tabelul 5.1. Lista include parametrii obligatorii și opționali, dar în practică, toți cationii și anionii prezenți în cantități semnificative în probe trebuie dozați pentru calculul balanței ionice.

**Tabelul 5.1.** Parametrii fizici și chimici care se determină obligatoriu sau opțional pentru probele de soluție a solului. Limite plauzibile (cuprinse în intervalul 2,5-97,5 %) pentru Europa (după Derome et al. 2002, Nieminen 2011)

Parametru	Unitate de măsură	Obligativ/Opti onal	Interval plauzibil	
			Limita inferioară	Limita superioară
Volum	ml	Obligativ	-	-
Conductivitatea electrică	$\mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C)	Obligativ	10	500
pH	-	Obligativ	3,5	8,5
Alcalinitate	$\mu\text{mol}/\text{L}$	Obligativ	< LOQ (0)	7000
DOC	mg/ L	Obligativ	< LOQ (1)	85
Na	mg/ L	Obligativ	< LOQ (0,2)	22,5
K	mg/ L	Obligativ	< LOQ (0,05)	8,5
Ca	mg/ L	Obligativ	< LOQ (0,12)	75
Mg	mg/ L	Obligativ	< LOQ (0,05)	15
Al <sub>total</sub>	mg/ L	Obligativ	< LOQ (0,02)	15
		(dacă pH<5)		
Al <sub>labil</sub>	mg/ L	Opțional	< LOQ (0)	9
Fe	mg/ L	Obligativ	< LOQ (0)	1,30
Mn	mg/ L	Obligativ	< LOQ (0)	1,9
P <sub>total</sub>	mg/ L	Obligativ	< LOQ (0)	0,65
NO <sub>3</sub> -N	mg/ L	Obligativ	< LOQ (0)	15
NH <sub>4</sub> -N	mg/ L	Obligativ	< LOQ (0)	3,1
Cl	mg/ L	Obligativ	< LOQ (0,16)	40,0
Zn	$\mu\text{g}/\text{L}$	Opțional	< LOQ (0,03)	680
Cu	$\mu\text{g}/\text{L}$	Opțional	< LOQ (0)	130
Cr	$\mu\text{g}/\text{L}$	Opțional	< LOQ (0)	10
Ni	$\mu\text{g}/\text{L}$	Opțional	< LOQ (0,26)	45
Pb	$\mu\text{g}/\text{L}$	Opțional	< LOQ (0)	100
Cd	$\mu\text{g}/\text{L}$	Opțional	< LOQ (0)	8,5
Si	mg/L	Opțional	< LOQ (0,2)	10

La recepția probelor de soluția solului în laborator se verifică următoarele aspecte:

- fișa sau borderoul de însoțire a probelor
- numărul de probe, care trebuie să corespundă cu cel din fișa de însoțire
- dacă sticlele sunt bine închise și nu au permis scurgerea probelor
- defecțiuni ale cutiei de transport sau ale recipientelor
- prezența unei contaminări vizibile
- verificarea pH-ului și conductivității inițiale, pentru indicații privind eventuala contaminare
- înregistrarea în registrul de evidență din laborator.

Imediat după sosirea în laborator, probele se păstrează în frigider, la 4°C, până la analiză. Conductivitatea electrică și pH-ul se determină imediat după recepția probelor, pe o alicotă din probă nefiltrată (conform ISO 10523 și ISO 7888). Multe tipuri de electrozi de pH eliberează ioni de  $K^+$  în probă și de aceea se recomandă folosirea unei alicote separate pentru determinarea acestui parametru, astfel încât să se evite contaminarea probei. Similar, dacă măsurarea conductivității și pH-ului se face pe aceeași alicotă, se determină conductivitatea înaintea pH-ului.

O altă alicotă din proba rămasă (aproximativ 200 ml) se filtrează printr-o membrană de 0,45 $\mu$ m, fixată pe un sistem de filtrare la vid (fig. 5.1), pentru a îndepărta particulele solide și pentru a stabiliza proba în vederea analizelor ulterioare.



Fig.5.1. Sistem de filtrare Sartorius conectat la pompa de vid

Filtrarea reduce considerabil posibilitatea modificărilor microbiene (de exemplu transformarea azotului), deoarece se elimină microorganismele (cu excepția virusilor). Astfel, cresc stabilitatea și timpul de valabilitate ale probelor. Proba trebuie analizată integral în maxim 5 zile după recepția în laborator.

Metodele de analiză folosite în laboratoarele ICAS au fost adaptate după Manualul EMEP (Norwegian Institute for Air Research, 1996).

Un aspect important îl reprezintă prioritatea analizei parametrilor, funcție de rapiditatea modificării în timp a acestora (tabelul 5.2.).

**Tabelul 5.2.** Ordinea priorității de determinare a parametrilor soluției solului (după Nieminen 2011)

Ordinea determinării	volum necesar (ml)	volum minim necesar (ml)
Cromatografie ionică: cloruri, nitrați, sulfati, fosfați	30	20
ICP: Na, K, Ca, Mg, Al etc.	50	30
DOC	80	10
Conductivitate și pH	65	65
FIA: N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N total	100	80
Fracțiunile de Al	100	100
Alcalinitate, dacă pH>5	120	55
Dacă volumul probei este sub 150 ml, nu se măsoară pH-ul și conductivitatea		

## 5.2. Determinarea pH-ului soluției solului. Metoda potențimetrică

### 5.2.1. Caracterizarea parametrului

pH-ul se definește ca logaritmul zecimal negativ din activitatea ionilor de hidrogen (H<sup>+</sup>), exprimată în moli/l.

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+]$$

Activitatea H<sup>+</sup> este o măsură a concentrației „efective” a ionilor de hidrogen în soluție; de obicei este egală cu sau mai mică decât concentrația ionilor de hidrogen din soluție. Valorile uzuale sunt cuprinse între 1 și 14, pH-ul 1 fiind cel mai acid, pH-ul 7 neutru (la 25°C) și pH-ul 14 cel mai alcalin. Fiecare unitate de pH reprezintă o modificare de zece ori a activității ionilor H<sup>+</sup>. Astfel, o soluție cu pH 4 este de zece ori mai acidă decât o soluție cu pH 5 (U.S. Environmental Protection Agency, 1987).

### 5.2.2. Principiul metodei

Metoda se bazează pe determinarea diferenței de potențial dintre o pereche de electrozi formată dintr-un electrod de sticlă sensibil la diferența între activitatea

ionilor de hidrogen în soluția de analizat și soluția internă de umplere a electrozului, și un electrod de referință, care se consideră că are un potențial constant, independent de soluția în care se imersează. Diferența de potențial existentă între electrodul de sticlă și electrodul de referință, introduși în soluția de analizat, variază liniar cu pH-ul probei. pH-ul se definește cu formula:

$$\text{pH}_{\text{probă}} = \text{pH}_{\text{referință}} + (E_{\text{probă}} - E_{\text{referință}})F/RT \ln 10$$

- în care:
- E este potențialul electrodului;
  - R este constanta universală a gazelor;
  - T temperatura absolută;
  - F constanta lui Faraday

### 5.2.3. Aparatura și reactivii folosiți

#### APARATURĂ

- pH-metru cu capacitatea de a decela cu o acuratețe de 0,01 unități pH. Impedanța de intrare trebuie să fie mai mare decât 1012  $\Omega$ . Domeniul de măsură este între 0 și 14 unități pH.

În perioada 1996-2009, în laboratorul ICAS Câmpulung Moldovenesc s-a folosit pH-metrul WTW model 537A, echipat cu electrod de pH cu gel SENTIX 41, cu senzor de temperatură inclus.

Începând cu anul 2010, s-a folosit sistemul TitroLine easy, de la SCHOTT Instruments (fig. 5.2), care se utilizează și pentru determinarea alcalinității.



Fig.5.2. Titrator automat TitroLine easy

Instrumentul este prevăzut cu agitator magnetic cu încălzire și este în conformitate cu standardul DIN EN ISO 8655, Teil 3. Electrocul este tip DIN 19262, iar electrocul de referință este cu mufă 1x4 mm. Senzorul de temperatură (Resistance Thermometer Pt1000) este separat, cu domeniul de măsură cuprins între - 30 și 115°C.

- Pahare de 150 ml pentru soluția care se testează, fabricate din borosilicat sau polietilenă.

#### REACTIVI

- Apă lipsită de dioxid de carbon

Aceasta se prepară din apă distilată sau deionizată prin fierbere sau echilibrare cu azot. Se folosește la prepararea soluțiilor de calibrare, pentru diluarea acestora.

- Soluțiile tampon de pH cunoscut sunt specificate de U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST) și publicate în Manualul EMEP (Norwegian Institute for Air Research, 1996).

Standardul primar de referință și cel mai des folosit pentru calibrarea pH-metrului este soluția 0,05 M ftalat acid de potasiu, care are pH-ul 4,00 la 20°C și 4,01 la 25°C (soluția (1), conform Manualului EMEP și soluția C, conform standardului ISO 10523, anexa B). Pentru prepararea acestui standard, se dizolvă 10,21 g ftalat acid de potasiu,  $C_6H_4(COOH)(COOK)$ , uscat în prealabil timp de 2 ore la 120°C, în apă distilată, la 25°C și se diluează până la semn într-un balon cotate de un litru.

Soluția tampon standard de concentrații 0,025 M fosfat acid de potasiu ( $KH_2PO_4$ ) și 0,025 M fosfat acid de sodiu ( $Na_2HPO_4$ ) are pH-ul 6,88 la 20°C și 6,86 la 25°C. Aceasta este soluția (2) conform Manualului EMEP și soluția D, conform Standardului ISO 10523, anexa B se prepară dizolvând 4,45 g  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  (sau 3,55 g  $Na_2HPO_4$ ) și 3,40 g  $KH_2PO_4$  în apă distilată la 25°C și diluând până la semn într-un balon cotate de un litru. Sărurile anhidre se usucă în etuvă la 120°C timp de 2 ore (conform standard ISO 10523).

O altă soluție standard de pH cunoscut este cea de concentrații 0,026 M fosfat acid de potasiu ( $KH_2PO_4$ ) și 0,041M fosfat acid de sodiu ( $Na_2HPO_4$ ). Această soluție are pH-ul 7,00 la 20°C și 6,98 la 25°C.

Pentru calibrare se folosesc două soluții, una de pH 4,01 și alta de pH 6,86 sau 6,98 măsurat la 25°C.

- Electrocul de referință (soluție KCl 3M)

Conform indicațiilor din prospectul electrocului N62, cu care este prevăzut sistemul TitroLine easy, dacă nivelul soluției de umplere scade, se completează cu soluție de clorură de potasiu 3M. Aceasta se prepară dizolvând 224 g KCl în

apă și diluând la un litru. Între măsurători, electrodul se păstrează tot în soluție KCl 3M.

#### 5.2.4. Modul de lucru

Calibrarea pH-metrului se face la temperatura de 25°C, ca și măsurarea pH-ului probelor de analizat (conform standardului ISO 10523).

Se spală electrodul cu apă și se introduce în soluția tampon D, de pH 6,86. Se agită soluția ușor în jurul electrodului și se lasă apoi în repaus. Se setează punctul zero al instrumentului la pH-ul citit al soluției D. Se spală apoi electrodul cu apă și se introduce în soluția C, de pH 4,01. Se agită soluția în jurul electrodului și se lasă în repaus. Se citește pH-ul, fără agitare. Sistemul de măsură format din electrozii de sticlă trebuie să aibă o tensiune zero la un pH cuprins între 6,5 și 7,5. Un electrod ideal are tensiunea zero când se introduce într-o soluție tampon de pH=7. Compensarea punctului zero trebuie să fie  $\Delta\text{pH} \leq 0,5$ . De exemplu, dacă după calibrare se afișează punctul zero pentru pH=6,9, înseamnă că  $\Delta\text{pH}=0,1$  și calibrarea este corectă. Calibrarea se repetă până când nu se mai obține nici o îmbunătățire.

Se spală electrodul cu apă și cu probă și se introduce în probă. Se agită proba în jurul electrodului și apoi se citește pH-ul, fără agitare.

Calibrarea se verifică înainte și după fiecare set de probe analizate.

#### 5.2.5. Calcule și unități de măsură

Nu este cazul.

### 5.3. Determinarea conductivității soluției solului

#### 5.3.1. Caracterizarea parametrului

Conductanța specifică sau conductivitatea electrică a unei soluții apoase reprezintă rezistența reciprocă, măsurată în condiții specifice, dintre două suprafețe opuse, între care se află unitatea de volum din acea soluție apoasă (definiție conform ISO 6107/2, citat de ISO 7888-1985 (E)). Poate fi folosită ca o măsură a concentrațiilor diferitelor specii ionice prezente în soluție [Norwegian Institute for Air Research, 1996].

#### 5.3.2. Principiul metodei

Valoarea conductivității electrice a unei soluții apoase se determină prin măsurare directă, folosind un instrument adecvat. Conductivitatea electrică este o măsură a curentului condus de ionii prezenți în apă și depinde de:

- concentrația ionilor



- natura ionilor
- temperatura soluției
- vâscozitatea soluției.

Apa pură, ca rezultat al propriei disocieri, are o conductivitate electrică la 25°C de 0,05483  $\mu\text{S/cm}$  (standard ISO 7888-1985(E)).

Constanta celulei, exprimată în  $\text{cm}^{-1}$ , se obține din ecuația:

$$K = \frac{l}{A} \quad (5.1)$$

în care: -  $l$  este lungimea, în cm, a unui conductor electric;

-  $A$  este suprafața efectivă, în  $\text{cm}^2$ , a unui conductor electric.

Constanta celulei rezultă din geometria celulei și se poate determina empiric.

Pentru a putea face comparații, este esențial ca măsurătorile să fie corectate în funcție de o temperatură de referință, de obicei 25°C, chiar dacă temperatura diferă foarte puțin față de aceasta.

Conversia la conductivitatea electrică la 25°C se poate face cu ecuația:

$$\gamma_{25} = \frac{\gamma_{\theta}}{1 + (\alpha/100)(\theta - 25)} \quad (5.2)$$

unde:

- $\alpha$  este coeficientul de temperatură al conductivității electrice. Pentru soluții apoase, are valoarea de aproximativ 2 % per grad, conform Manualului EMEP( [Norwegian Institute for Air Research, 1996];
- $\gamma_{\theta}$  este conductivitatea electrică la temperatura măsurată,  $\theta$ ;
- $\theta$  este temperatura măsurată, în grade Celsius, a probei.

### 5.3.3. Aparatura și reactivii folosiți

#### APARATURĂ

- Conductometru de laborator WTW InoLab, 730 P Set, echipat cu celulă de conductivitate cu 4 electrozi și senzor de temperatură încorporat (fig. 5.3). Constanta celulei este de 0,475  $\text{cm}^{-1}$ . Domeniul de măsură este cuprins între 1  $\mu\text{S/cm}$  și 2 S/cm. Acuratețea este de  $\pm 0,5\%$  pentru conductivitate și  $\pm 0,1\%$  pentru temperatură.

În perioada 1996-2009, în laboratorul ICAS Câmpulung Moldovenesc s-a folosit conductometrul Jenway Model 4010, prevăzut cu cinci intervale selectabile de măsurare, cuprinse între 0,01  $\mu\text{S/cm}$  și 200  $\text{ms/cm}$ . Acuratețea este de  $\pm 0,5\%$  pentru conductivitate și  $\pm 0,5\%$  pentru temperatură. Constanta celulei este setabilă digital, între 0,75 și 1,5.



Fig. 5.3. Conductometru de laborator WTW InoLab, 730 P Set

Pentru intervalul de conductivitate  $1 \div 200$  mS/cm (adică  $10 \div 2000$   $\mu$ S/cm), ISO 7888-1985 recomandă utilizarea unei celule cu o constantă de  $100$  m<sup>-1</sup>, adică  $1$  cm<sup>-1</sup>. Manualul EMEP (Norwegian Institute for Air Research, 1996) recomandă un domeniu de măsură cuprins între  $0$  și  $1000$   $\mu$ S/cm, o precizie în acest domeniu de  $0,5$  % și o acuratețe de  $\pm 1$ %.

Utilizarea termometrului, recomandată de ISO 7888-1985, nu este necesară, deoarece celula de conductivitate are încorporat senzor de temperatură. Pentru măsurătorile efectuate în cadrul ICP Forests, nu s-a utilizat baia termostată. Menținerea la o temperatură constantă a probelor s-a realizat prin imersarea paharului cu proba într-un vas cu apă caldă sau rece, în funcție de temperatura mai mică sau mai mare a probei, comparativ cu temperatura de referință.

#### REACTIVI

- Apa folosită pentru prepararea soluțiilor și diluții trebuie să fie apă dublu distilată sau deionizată, cu o conductivitate la  $25^{\circ}\text{C}$  mai mică decât  $1$   $\mu$ S/cm (conform standard ISO 7888-1965).

- Soluție standard de clorură de potasiu A de concentrație  $0,1$  mol/L. Se usucă câteva grame de clorură de potasiu la  $105^{\circ}\text{C}$  timp de două ore și se dizolvă  $7,456$  g în apă dublu distilată sau deionizată. Se diluează la  $1000$  ml. Această soluție se folosește pentru prepararea soluțiilor de calibrare a conductometrului. Se păstrează bine închisă în flacon din plastic, la temperatura camerei. Este stabilă cel mult  $6$  luni (conform Manualului EMEP (Norwegian Institute for Air Research, 1996)).

- Soluție standard de clorură de potasiu B, de concentrație 0,01 mol/L. Conductivitatea acestei soluții la 25°C este de 1410 $\mu$ S/cm, conform standard ISO 7888-1965.

- Soluție standard de clorură de potasiu C, de concentrație 0,001 mol/L. Se diluează 100 ml soluție B cu apă dublu distilată sau deionizată la 1000 ml. Imediat, înainte de preparare din apa utilizată se va îndepărta dioxidul de carbon prin fierbere și răcire într-un recipient închis. În timpul preparării acestor soluții, orice contact cu atmosfera va fi evitat. Soluția C se prepară cu puțin timp înainte de utilizare. Conductivitatea soluției C la 25°C este de 147 $\mu$ S/cm, conform standard ISO 7888-1965 și Manualului EMEP (Norwegian Institute for Air Research, 1996).

#### 5.3.4. Modul de lucru

Se pregătește echipamentul conform instrucțiunilor din manualul producătorului și se verifică celula de conductivitate, care trebuie să aibă constanta cunoscută și să corespundă intervalului în care se estimează că se vor încadra valorile conductivității pentru probele ce urmează a fi măsurate. Dacă nu se cunoaște cu precizie constanta celulei, aceasta se determină folosind soluțiile standard A, B și C sau alte soluții standard de clorură de potasiu (tabelul 5.3). Constanta celulei se verifică la un interval de cel puțin 6 luni.

**Tabelul 5.3.** Conductivitatea electrică a soluțiilor de clorură de potasiu, la 25°C

Concentrația KCl mol/L	Conductivitatea electrică (1) $\mu$ S/cm	Conductivitatea electrică (2) mS/m	Limita superioară (1) $\mu$ S/cm	Limita inferioară (1) $\mu$ S/cm
0,0005	73,9	7,4	77,8	70,2
0,0010	147,0	14,7	149	145
0,0050	717,8	72	735	700
0,0100	1413	141	1441	1395
0,0200	2767	277	2822	2711
0,0500	6668	670	6801	6535

1- conform Manualului EMEP(Norwegian Institute for Air Research, 1996)

2- conform ISO 7888-1985

Celula de măsurare se clătește cu apă dublu distilată sau deionizată, se usucă și se clătește de câteva ori cu soluția de măsurat, înainte de citirea valorii corecte. Conductometrul include corecția constantei celulei ca funcție integrală și de aceea conductivitatea se citește direct pe display-ul aparatului. Pentru o precizie ridicată, măsurătorile se realizează la 25 $\pm$ 0,1°C, deoarece astfel toate erorile datorate compensării temperaturii sau corecțiilor matematice sunt eliminate.

### 5.3.5. Calcule și unități de măsură

Rezultatul este citit direct pe aparat și se exprimă în  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , la  $25^\circ\text{C}$ .

## 5.4. Determinarea alcalinității soluției solului

### 5.4.1. Caracterizarea parametrului

Alcalinitatea apei depinde de concentrațiile carbonaților acizi, ale carbonaților și hidroxizilor (ISO 9963-1:1994(E)).

Metoda titrimetrică de determinare a alcalinității totale trebuie evitată în prezența acizilor humici, fosfaților, citraților, tartraților, care, tamponând ionii de hidrogen la pH 4,5 și 8,3, întârzie virajul indicatorilor. Metoda potențiometrică este recomandată în cazul apelor tulburi și/sau colorate și în prezența materiilor în suspensie (Rodier 1984).

### 5.4.2. Principiul metodei

Această determinare se bazează pe neutralizarea unui anumit volum de apă cu un acid mineral diluat, între două puncte de echivalență de pH 4,5 și respectiv 4,2.

### 5.4.3. Aparatura și reactivii folosiți

#### APARATURĂ

- pH-metru cu capacitatea de a decela cu o acuratețe de 0,01 unități pH. Impedanța de intrare trebuie să fie mai mare decât  $10^{12} \Omega$ . Domeniul de măsură este între 0 și 14 unități pH.

În perioada 1996-2009, în laborator s-a folosit pH-metrul WTW model 537A, echipat cu electrod de pH cu gel SENTIX 41, cu senzor de temperatură inclus.

- Agitator magnetic cu încălzire

- Pahare de 150 sau 250 ml pentru soluția care se testează, fabricate din borosilicat sau polietilenă.

Începând cu anul 2010, s-a folosit sistemul TitroLine easy, de la SCHOTT Instruments. Instrumentul este în conformitate cu standardul DIN EN ISO 8655, Teil 3. Electrocul este tip DIN 19262, iar electrocul de referință este cu mufă 1x4 mm. Senzorul de temperatură (Resistance Thermometer Pt1000) este separat, cu domeniul de măsură cuprins între  $-30$  și  $115^\circ\text{C}$ .

## REACTIVI

- Apa folosită pentru prepararea soluțiilor și diluții trebuie să fie dublu distilată sau deionizată, lipsită de acizi și baze, cu o conductivitate la 25°C mai mică decât 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (conform standard ISO 3696).

- Soluție standard de carbonat de sodiu, de concentrație 0,025 mol/l. Se usucă 3-5 g carbonat de sodiu la 250±10°C timp de 4 ore (conform standard ISO 9963-1:1994 (E)). Se lasă să se răcească într-un exsicator. Se dizolvă 2,65±0,2 g ( $m$ , cântărite cu o precizie de 0,001 g) în apă și se diluează la un litru într-un balon cotat. Soluția este stabilă cel puțin o lună dacă se păstrează în frigider la 4-8°C.

- Acid clorhidric 0,1N. Se poate folosi o soluție standardizată, preparată din fiolă titrisol. Dacă acest lucru nu este posibil, se prepară în laborator o soluție de acid clorhidric de concentrație aproximativ 0,1 mol/L. Se diluează 8,6±0,1 ml acid clorhidric concentrat ( $d = 1,18 \text{ g/L}$ ) până la 1000 ml, cu apă dublu distilată. Soluția obținută se standardizează pe baza punctului final determinat potențiomtric. În acest scop, se pipetează 25,0±0,1 ml ( $V_1$ ) din soluția de carbonat de sodiu de concentrație 0,025 mol/L într-un vas de titrare și se adaugă 75±5 ml de apă dublu distilată sau deionizată. Se așează vasul de titrare pe agitatorul magnetic și se introduc în vas bara magnetică și electrodul conectat anterior la un pH-metru calibrat sau titrator. Se pornește agitatorul și se agită proba astfel încât să nu apară vârtej. Se titrează cu soluția de acid clorhidric 0,1N până la pH 4,5±0,05. Se notează volumul  $V_2$ , în mililitri, de acid consumat. Pentru determinarea matorului, se titrează similar 100±5 ml apă dublu distilată sau deionizată și se notează cu  $V_3$ , exprimat în mililitri, volumul de acid consumat. Calcularea concentrației exacte a acidului clorhidric se realizează folosind formula:

$$c(\text{HCl},1) = \frac{mV_1}{53,00 \times (V_2 - V_3)} \quad (5.3)$$

în care:

- $c(\text{HCl},1)$  este concentrația actuală, exprimată în moli/L, a soluției de acid clorhidric 0,1 moli/L;
- $m$  este masa, exprimată în grame, de carbonat de sodiu cântărit pentru prepararea soluției standard;
- $V_1$  este volumul, în mililitri, de soluție de carbonat de sodiu folosit la titrare (de obicei, 25 ml);
- $V_2$  este volumul, în mililitri, de soluție de acid clorhidric consumat la titrarea soluției standard de carbonat de sodiu;

-  $V_3$  este volumul, în mililitri, de soluție de acid clorhidric consumat la titrarea matorului.

- Soluție de acid clorhidric 0,01 mol/L. Se pipetează  $100 \pm 1$  ml soluție de acid clorhidric 0,1 mol/L într-un balon cotat de 1000 ml. Se diluează până la semn cu apă și se agită bine. Se prepară soluția proaspătă cu puțin timp înainte de utilizare.

Concentrația soluției obținute este:

$$c(HCl,2) = 0.1 \times c(HCl,1) \quad (5.4)$$

în care:

$c(HCl,1)$  este concentrația actuală, exprimată în moli/L, a soluției nominale de acid clorhidric 0,1 mol/L;

$c(HCl,2)$  este concentrația, exprimată în moli/L, a soluției nominale de acid clorhidric 0,01 mol/L.

#### 5.4.4. Modul de lucru

Se calibrează pH-metrul după modul de lucru descris la determinarea pH-ului.

În funcție de volumul de probă disponibil, se măsoară cu pipeta cu bulă 50 ml sau 100 ml probă ( $V_4$ ) și se introduc într-un pahar Berzelius formă înaltă de 150 ml. Folosind titratorul automat TitroLine easy se titrează proba cu HCl 0,01 M până la pH 4,5 și se notează volumul consumat ( $V_5$ ), afișat pe ecranul aparatului. Se continuă apoi titrarea până la pH 4,2 și se notează volumul de acid consumat ( $V_6$ ).

#### 5.4.5. Calcule și unități de măsură

Alcalinitatea se poate exprima în miliechivalenți la litru (meq/L) sau microechivalenți la litru ( $\mu$ eq/L).

Pentru calcularea alcalinității se folosește ecuația:

$$A = \frac{(V_5 - V_6) \times c(HCl,2) \times 1000 \times 1000}{V_4} \quad (5.5)$$

unde: A este alcalinitatea probei de apă, exprimată în  $\mu$ eq/L;

$V_4$  este volumul, în mililitri, de probă analizată;

$V_5$  este volumul, în mililitri, de acid clorhidric 0,01 moli/L consumat pentru titrarea probei până la pH 4,5;

$V_6$  este volumul, în mililitri, de acid clorhidric 0,01 moli/L consumat pentru titrarea probei până la pH 4,2.

## 5.5. Determinarea concentrațiilor anionilor din soluția solului

### 5.5.1. Definiție. Caracterizare generală

Cromatografia ionică se folosește pentru determinarea concentrațiilor ionilor din apele de precipitații, dar și din soluția solului. Metoda folosită pentru dozarea anionilor este cea pentru probe de apă cu nivel redus de contaminare, conform (ISO 10304-1:1992(E)) și Manualului EMEP (Norwegian Institute for Air Research, 1996).

Standardul ISO specificat conține metoda de determinare a fluorurilor, clorurilor, nitriților, ortofosfaților, bromurilor, nitraților și sulfataților în ape cu contaminare redusă (de exemplu apa potabilă, apa de precipitații, apa din sol și apa de suprafață), pentru următoarele domenii de concentrații:

Fluoruri (F):	0,01mg/L până la 10 mg/L
Cloruri (Cl):	0,1 mg/L până la 50 mg/L
Nitriți ( $\text{NO}_2$ ):	0,05 mg/L până la 20 mg/L
Ortofosfați ( $\text{PO}_4$ )	0,1 mg/L până la 20 mg/L
Bromuri (Br):	0,05 mg/L până la 20 mg/L
Nitrați ( $\text{NO}_3$ ):	0,1 mg/L până la 50 mg/L
Sulfatați ( $\text{SO}_4$ ):	0,1mg/L până la 100 mg/L

*Notă:* simbolurile anionilor se folosesc în text fără sarcina ionică.

În anumite cazuri, domeniul de concentrații poate fi modificat utilizând condiții de lucru diferite (de exemplu volumul probei, diluție, coloana de separare, tehnici de preconcentrare, domeniul de sensibilitate al detectorilor, etc.).

În cadrul programului de monitoring forestier intensiv, pentru probele de soluție a solului s-au analizat clorurile, nitriții, nitrații, ortofosfații și sulfatații.

Interferențe sau limitări ale metodei care pot să apară în cazul determinării anionilor prin cromatografie ionică:

- acizi organici, cum sunt acidul malonic, acidul maleic și acidul malic pot interfera în determinarea anionilor anorganici, dacă sunt prezenți în concentrații ridicate;

- lipsa unei rezoluții corespunzătoare se poate înregistra în cazul unor diferențe mari între concentrațiile anionilor determinați (F, Cl,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PO}_4$ , Br,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ );

- când se folosește ca eluent amestecul carbonat/bicarbonat de sodiu, deter-

minarea nu va fi influențată de pH-ul probei, în intervalul pH 2 până la pH 9;

- pentru domeniile de concentrații precizate, nu s-au constatat interferențe în diferite condiții experimentale, dacă s-a lucrat cu volume de 50 $\mu$ l de probă pentru analiza cromatografică;
- informațiile de mai sus sunt valabile doar dacă sunt îndeplinite condițiile de calitate ale coloanei de separare și conductivitatea probei este mai mică de 1000  $\mu$ S/cm;
- materialele solide și compușii organici (uleiurile minerale, detergenții și acizii humici) scurtează perioada de valabilitate a coloanei de separare. Aceștia trebuie îndepărtați din probă înainte de analiză.

### 5.5.2. Principiu

Cromatografia în fază lichidă separă ionii cu ajutorul coloanei de separare. Folosește un schimbător de anioni cu capacitate redusă ca fază staționară și, de obicei, soluții apoase ale unor săruri monobazice și dibazice ale unor acizi slabi, ca fază mobilă (eluent). Detectarea se realizează cu ajutorul unui detector de conductivitate, folosit uneori în combinație cu un supresor, care reduce conductivitatea eluentului și transformă anionii separați în acizii corespunzători.

Schema de principiu a unui ion cromatograf este prezentată în figura 5.4.

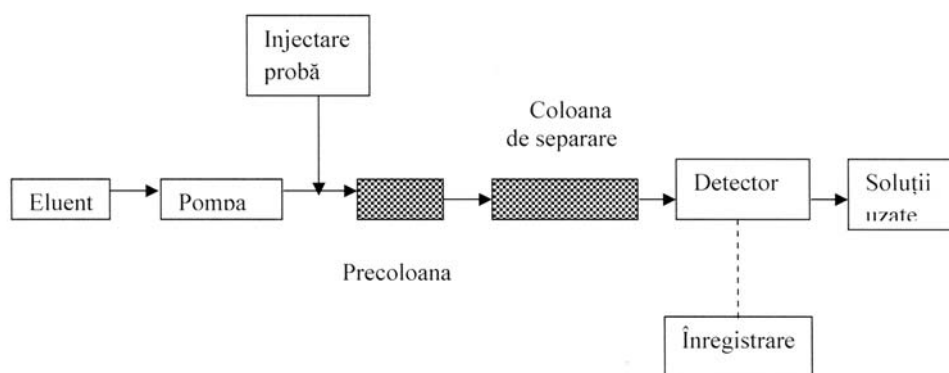


Fig. 5.4. Schema de principiu a unui sistem pentru cromatografie ionică

### 5.5.3. Aparatura și reactivii folosiți

#### APARATURĂ

Aparatul utilizat în laborator este un ion cromatograf Dionex ICS3000 (fig. 5.5), care permite analiza simultană a anionilor și cationilor.





Fig. 5.5. Sistem pentru ion cromatografie ICS3000

Instrumentul este prevăzut cu două linii analitice, una pentru anioni și una pentru cationi, fiind echipat cu:

- rezervoare pentru eluenți, localizate deasupra aparatului;
- pompe izocratice cu gradient cuaternar, situate în fig. 5.1 în compartimentul din dreapta aparatului, lângă calculator;
- un autosampler cu două căi de injectare automată a probelor. În fig. 5.1 este primul corp din stânga imaginii;
- precoloane, coloane de separare, detectori de conductivitate cu supresori, situate în compartimentul central;
- sistemul de înregistrare automată a cromatogramelor, folosind semnalul de la două conductometre și software-ul Chromeleon 6.8.

Echipamentele auxiliare necesare sunt:

- etuvă;
- exsicator;
- baloane cotate cu capacități de 100, 1000 și 2000 ml;
- pipete gradate cu capacități de la 1 la 10 ml și microbiuretă;
- sistem de filtrare cu membrane filtrante având dimensiunea medie a porilor de 0,45  $\mu\text{m}$  (sistem Sartorius, conectat la pompa de vid, ca în fig. 5.1).

Partea esențială a sistemului pentru ion cromatografie o constituie coloana de separare. Performanțele acesteia depind de tipul de coloană (materialul din care este fabricată) și de tipul de eluent. O cerință minimă de performanță a coloanei este ca rezoluția picului (R) să nu fie mai mică decât 1,3.

Formula de calcul pentru retenția picului este următoarea:

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W1 + W2} \quad (5.6)$$

în care:

$t_{R1}$ - este timpul de retenție pentru picul (componentul) 1, în secunde;

$t_{R2}$  - este timpul de retenție pentru picul (componentul) 2, în secunde;

$W1$  - este lărgimea picului 1, în secunde;

$W2$  - este lărgimea picului 2, în secunde.

Semnificația mărimilor din formulă se regăsește în figura 5.6.

Pentru analiza anionilor din soluția solului, în laborator se folosesc pre-coloana AG22, coloana IonPac® AS22 Analytical (4 x 250 mm) și supresorul pentru anioni cu regenerare proprie ASRS® 300 4mm.

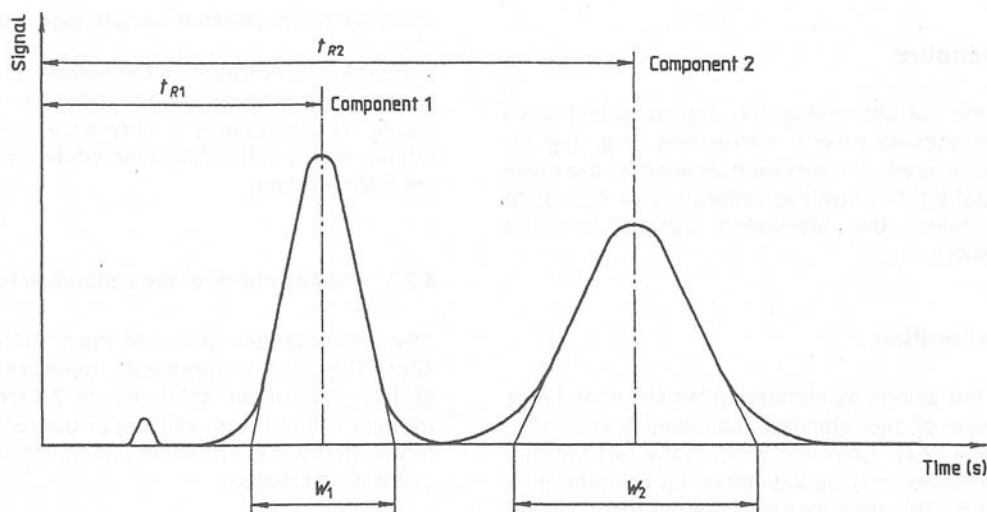


Fig. 5.6. Reprezentarea idealizată a separării cromatografice (după ISO 10304-1:1992(E))

#### REACTIVI

Se folosesc numai reactivi de puritate analitică recunoscută. Apa trebuie să aibă o conductivitate electrică  $< 0,1 \mu\text{S/cm}$  și să fie lipsită de particule cu diametrul  $> 0,45 \mu\text{m}$ . Creșterea conductivității datorită preluării dioxidului de carbon din atmosferă nu interferează cu determinările.

Eluentul se alege în funcție de tipul de coloană de separare și detector. Din această cauză, se respectă indicațiile producătorului privind compoziția exactă a

eluentului. Pentru a evita apariția bacteriilor sau a algelor, eluentul se păstrează la întuneric și se înlocuiește la fiecare 2 sau 3 zile.

Soluția concentrată de carbonat de sodiu/bicarbonat de sodiu se prepară din 9,6 g carbonat de sodiu ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) și 2,4 g bicarbonat de sodiu ( $\text{NaHCO}_3$ ), care se aduc într-un balon cotat de 200 ml și se diluează cu apă, până la semn. Soluția obținută conține 0,45 mol/L carbonat de sodiu și 0,14 mol/L bicarbonat de sodiu și este stabilă timp de câteva luni, dacă se păstrează la o temperatură de 4°C până la 6°C.

Eluentul care se obține din soluția concentrată de carbonat de sodiu/bicarbonat de sodiu este adecvat pentru determinarea simultană a F, Cl,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PO}_4$ , Br,  $\text{NO}_3$  și  $\text{SO}_4$ . Se pipetează 20 ml de soluție concentrată într-un balon cotat de 2000 ml și se diluează la semn cu apă. Soluția conține 4,5 mmol/L carbonat de sodiu și 1,4 mmol/L bicarbonat de sodiu.

- Soluțiile stoc pentru anionii Cl, N- $\text{NO}_2$ , N- $\text{NO}_3$ , P- $\text{PO}_4$  și S- $\text{SO}_4$  trebuie să aibă concentrații de 1000 mg/L. Fiecare din soluțiile stoc se prepară cântărind cantitatea de substanță necesară (tabelul 5.4) și dizolvând-o într-o cantitate mică de apă, diluând apoi cu apă până la semn în balon cotat de 1000 ml

**Tabelul 5.4.** Cantitățile de substanțe cântărite și tratarea acestora înainte de cântărire (după tabelul 5.1, ISO 10304-1:1992(E))

Anion	Sare	Timp de uscare (h)	Temperatura °C	Cantitate cântărită după uscare (g)
Clorură	NaCl	2	105	1,6484
Nitrit	$\text{NaNO}_2$	1	105	4,9286
Nitrat	$\text{NaNO}_3$	24	105	6,0682
Ortofosfat	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	1	105	4,3940
Sulfat	$\text{K}_2\text{SO}_4$	1	105	5,4354

După uscare la 105°C, substanțele sunt lăsate să se răcească timp de 15-20 minute într-un exsicator, înainte de cântărire.

Soluțiile sunt stabile timp de câteva luni dacă se păstrează la o temperatură de 4°C până la 6°C. Nitritul se oxidează ușor la nitrat și de aceea trebuie verificată stabilitatea concentrațiilor acestor doi componenți. Se pot folosi și soluțiile stoc de la producător, de concentrații solicitate.

- Soluții standard I. Din soluțiile stoc de anioni se prepară soluții de concentrații 100 mg/L, pipetând câte 10 ml din soluțiile stoc în baloane cotate de 100 ml. Concentrațiile soluțiilor obținute vor fi de 100 mg/L. Acestea se păstrează în flacoane din polietilenă, pentru nitrat fiind mai indicată păstrarea în flacon din borosilicat. La temperaturi de 4°C până la 6°C, soluțiile sunt stabile pentru aproximativ o săptămână.

- Amestec de soluții standard pentru calibrarea aparatului. În baloane cotate de 100 ml se pipetează volume de soluții standard I egale cu valorile concentrațiilor corespunzătoare din tabelul 5.5. Astfel, pentru a prepara soluția etalon A2, se folosesc câte 0,2 ml din fiecare soluție standard I, care se aduc într-un balon cotate de 100 ml și se diluează la semn cu apă

**Tabelul 5.5.** Concentrațiile soluțiilor standard folosite pentru calibrarea aparatului

Anion	Concentrațiile soluțiilor de calibrare, în mg/L				
	A1	A2	A3	A4	A5
Cl	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
N-NO <sub>2</sub>	0,1	0,2	0,5	1,0	3,0
N-NO <sub>3</sub>	0,1	0,2	0,5	1,0	3,0
P-PO <sub>4</sub>	0,1	0,2	0,5	1,0	3,0
S-SO <sub>4</sub>	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0

- Soluțiile standard de calibrare sunt stabile doar pentru una sau două zile, chiar dacă sunt păstrate la 4 - 6°C. De aceea, se prepară la fiecare calibrare a aparatului.

#### 5.5.4. Mod de lucru

Recoltarea probelor din teren se face în recipiente din polietilenă, conform indicațiilor din standardul ISO 10304-1:1992(E). La sosirea în laborator, proba este filtrată prin sistem Sartorius cu membrană filtrantă de 0,45 μm (fig. 5.1) și păstrată într-un recipient nou din polietilenă. Recipientele în care au sosit probele din teren se spală foarte bine și se clătesc de mai multe ori cu apă distilată, după care se expediază prin poștă la punctele de recoltare. Pentru a evita riscul de contaminare a probei de către membrana filtrantă, se aruncă prima porțiune de probă filtrată.

Parametrii specifici utilizați în laborator pentru analiza anionilor sunt următorii:

- eluent: carbonat de sodiu 4,5 mM/bicarbonat de sodiu 1,4 mM;
- debitul de eluent: 1ml/minut;
- volumul de probă injectat pentru analiza anionilor (loop size): 100 μl
- curentul electric la supresor: 26 mA
- temperatura coloanei în regim normal de lucru: 30°C
- timpul de analiză pentru o probă: 16 minute.

Soluțiile de calibrare și probele se introduc în flacoane de 8 ml speciale și se așează în autosampler, care este prevăzut cu 49 de poziții.

Se pornește aparatul și se lasă să funcționeze numai cu eluent aproximativ 20 de minute, până când temperatura coloanei se stabilizează la 30°C.

Se analizează în primul rând un blank (o probă martor), constituită din apă ultrapură și apoi soluțiile standard de calibrare. Curbele de regresie pentru anioni sunt de obicei liniare.

Ecuția curbei de calibrare aplicată pentru determinarea concentrației anionului  $i$ :

$$y_i = b_i \cdot \rho_i + a_0 \quad (5.7)$$

în care:

$y_i$  - este valoarea măsurată (mărimea semnalului), de exemplu lărgimea picului sau aria picului, exprimată în mm sau în  $\mu V \cdot s$ ;

$b_i$  - este panta funcției de calibrare, exprimată în  $mm \cdot L/mg$  sau  $\mu V \cdot s \cdot L/mg$ ;

$\rho_i$  - este concentrația anionului  $i$ , exprimată în  $mg/L$ ;

$a_0$  - este intersecția funcției de calibrare cu ordonata (blank-ul calculat), exprimată în mm sau  $\mu V \cdot s$ .

După calibrare, se măsoară concentrațiile probelor tratate conform modului de lucru.

Probele cu concentrații prea ridicate, care depășesc domeniul de validitate a funcției de calibrare, se diluează. Uneori poate fi necesară o nouă funcție, pentru un domeniu mai redus de concentrații.

Un exemplu de cromatogramă, obținută pentru soluția de calibrare A4 (tabelul 5.5) este prezentat în figura 5.7.

După fiecare serie de 10 până la 20 de măsurători, se analizează minim două soluții de calibrare de concentrații diferite, din domeniul concentrațiilor reduse și al celor ridicate, astfel încât să se verifice continuu validitatea funcției de calibrare. Pentru asigurarea reproductibilității rezultatelor, se folosesc diagramele de control (control charts), care implică analiza în fiecare serie a unei probe cu concentrații constante cunoscute de anioni.

### 5.5.5. Calcule și unități de măsură

Concentrația  $\rho_i$  a ionului  $i$  în soluție se estimează folosind aria picului sau înălțimea picului și ecuația curbei de calibrare, după cum urmează:

$$\rho_i = \frac{y_i - a_0}{b_i} \quad (5.8)$$

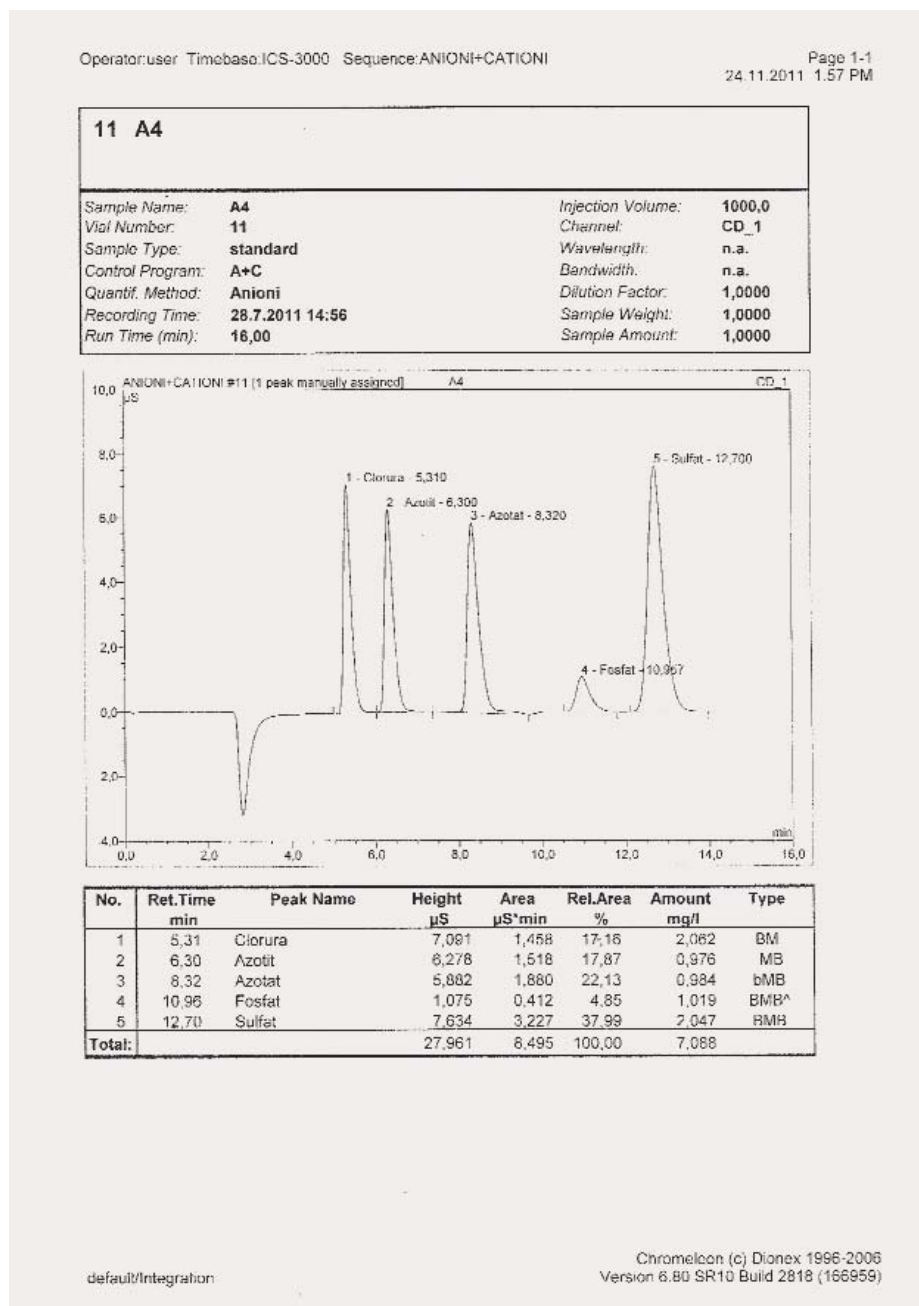


Fig. 5.7. Cromatograma obținută la analiza anionilor din soluția de calibrare A4

în care:

$y_i$  - este valoarea măsurată (valoarea semnalului), constând în înălțimea picului, în milimetri, sau aria picului, în milimetri pătrați;

$b_i$  - este panta funcției de calibrare, exprimată în  $\text{mm}\cdot\text{L}/\text{mg}$  sau  $\text{mm}^2\cdot\text{L}/\text{mg}$ ;

$a_0$  - este intersecția cu ordonata a funcției de calibrare, exprimată în milimetri sau milimetri pătrați

Rezultatele se exprimă în  $\text{mg}/\text{L}$ , cu două zecimale. Pentru azotat, azotit, fosfat și sulfat, rezultatele pot fi exprimate în două moduri:

- Azotat ( $\text{NO}_3$ ) sau azot-azotat ( $\text{N-NO}_3$ );
- Azotit ( $\text{NO}_2$ ) sau azot-azotit ( $\text{N-NO}_2$ );
- Fosfat ( $\text{PO}_4$ ) sau fosfor-fosfat ( $\text{P-PO}_4$ );
- Sulfat ( $\text{SO}_4$ ) sau sulf-sulfat ( $\text{S-SO}_4$ ).

În tabelul 5.6 se găsesc factorii de conversie pentru exprimarea diferită a rezultatelor.

**Tabelul 5.6.** Factori de conversie

Pentru a converti rezultatele, înmulțiți	
$\text{NO}_3$	cu 0,2259 pentru a obține $\text{N-NO}_3$
$\text{N-NO}_3$	cu 4,4267 pentru a obține $\text{NO}_3$
$\text{NO}_2$	cu 0,3043 pentru a obține $\text{N-NO}_2$
$\text{N-NO}_2$	cu 3,2882 pentru a obține $\text{NO}_2$
$\text{PO}_4$	cu 0,3261 pentru a obține $\text{P-PO}_4$
$\text{P-PO}_4$	cu 3,0665 pentru a obține $\text{PO}_4$
$\text{SO}_4$	cu 0,3338 pentru a obține $\text{S-SO}_4$
$\text{S-SO}_4$	cu 2,9959 pentru a obține $\text{SO}_4$

## 5.6. Determinarea concentrațiilor cationilor din soluția solului

### 5.6.1. Definiție. Caracterizare generală.

Cromatografia lichidă permite determinarea cationilor:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  și  $\text{Ba}^{2+}$ , dizolvați în ape potabile, ape de suprafață și ape uzate.

În cadrul programului ICP Forests, pentru probele de soluție a solului, s-au

analizat cationii  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$ . Domeniile de valabilitate ale metodei analitice pentru acești cationi, conform standardului ISO 14911:1998(E), sunt prezentate în tabelul 5.7.

**Tabelul 5.7.** Domenii de aplicabilitate ale metodei analitice

Cation	Domeniu de aplicabilitate pentru bucla de 10 $\mu\text{l}$ mg/L
Sodiu	0,1 la 10
Amoniu	0,1 la 10
Potasiu	0,1 la 10
Magneziu	0,5 la 50
Calciu	0,5 la 50

Domeniul de aplicabilitate este limitat de capacitatea de separare a coloanei. Dacă este necesar, proba poate fi diluată pentru a se încadra în domeniul de lucru sau se poate folosi un volum de 100  $\mu\text{l}$  probă, care să permită aplicarea la concentrații mai reduse.

În laboratorul ICAS Câmpulung, s-a lucrat cu un volum de 25  $\mu\text{l}$ , iar ulterior, cu 100  $\mu\text{l}$ . Probele prea concentrate pentru domeniul de lucru se diluează.

Interferențele care pot să apară în determinarea cationilor prin cromatografie ionică:

- compușii organici, cum sunt aminoacizii și aminele alifactice pot să interfereze în determinarea cationilor anorganici;
- dacă un agent de complexare puternic, ca acidul 2-piridin 6 dicarboxilic nu este prezent în faza mobilă și nu se folosește metoda cu supresor, pot să se înregistreze interferențe cu cationii de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ;
- alți cationi, ca manganul, de exemplu, pot interfera în determinare, funcție de selectivitatea coloanei de separare. Dacă aceasta nu îndeplinește criteriile de calitate, proba trebuie diluată;
- la diferențe mari de concentrații între cationii  $\text{NH}_4^+$  și  $\text{Na}^+$ , pot să apară interferențe și probleme în separarea picurilor;
- materialele solide și compușii organici (cum ar fi uleiurile minerale, detergenții și acizii humici) scurtează durata de valabilitate a coloanei de separare. De aceea trebuie eliminate din probe.

### 5.6.2. Principiu

Cromatografia în fază lichidă permite separarea  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$  cu ajutorul unei coloane de separare. Un schimbător de cationi de capacitate



redușă este folosit ca fază staționară și soluții apoase ale unor acizi mono și dibazici, ca faze mobile. Determinarea se bazează pe conductivitate. Este esențial ca eluentul să aibă o conductivitate destul de redusă. De aceea, detectorul de conductivitate se combină cu un dispozitiv supresor (de exemplu un schimbător de cationi), care va reduce conductivitatea eluentului și va transforma cationii separați în sărurile lor corespunzătoare.

### 5.6.3. Aparatură și reactivi

#### APARATURĂ

Aparatul utilizat în laborator pentru analiza cationilor este un ion cromatograf Dionex ICS3000 (fig. 5.5), care a fost prezentat la analiza anionilor.

Linia analitică pentru cationi este la fel ca cea pentru anioni. Echipamentele auxiliare sunt identice cu cele de la determinarea anionilor.

Performanțele minime esențiale pentru coloana de separare a cationilor sunt următoarele:

- rezoluția picurilor coloanei trebuie să nu fie mai mică decât 1,3, pentru oricare pereche de picuri. Calculul rezoluției picurilor se realizează ca la paragraful 5.5.3.(formula 5.6);

- metoda de detecție se bazează pe măsurarea conductivității cu supresor;
- metoda este aplicabilă în domeniul de concentrații precizat în tabelul 5.7;
- calibrarea se realizează pe domeniul de aplicabilitate, care poate fi linear (conform ISO 8466-1) sau cvadratic (conform ISO 8466-2);

- asigurarea calității se realizează prin verificarea validității curbei de calibrare și repetarea determinărilor, dacă este necesar.

Pentru analiza cationilor din soluția solului, în laborator se folosesc precoloana CG12, coloana IonPac® CS12 Analytical (4 x 250 mm) și supresorul pentru cationi cu regenerare proprie CSRS® 300 4mm.

#### REACTIVI

Se folosesc numai reactivi de puritate analitică recunoscută. Apa trebuie să îndeplinească aceleași condiții menționate la determinarea anionilor.

Ca eluent se utilizează acidul metansulfonic, care se prepară astfel:

- se cântăresc 96,1 g acid metansulfonic într-un pahar Berzelius de 150 ml, se aduc într-un balon cotat de 500 ml peste aproximativ 200 ml apă și se diluează până la semn cu apă. Concentrația soluției I astfel obținute este de 2 mol/L. Soluția I este stabilă dacă se păstrează într-un flacon brun, la temperatura camerei.

- din soluția I se prepară prin diluare soluția II. Într-un balon cotat de 2000 ml se aduc 20 ml soluție I și se diluează până la semn cu apă. Concentrația acestei

soluții este de 0,02 mol/L sau 20 mM acid metansulfonic. Se poate utiliza timp de 3 zile după preparare.

Soluțiile standard de calibrare pentru  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$  se obțin în laborator pornind de la soluții stoc standard I produse de firma Merk, care au concentrații de 1000 mg/L. Aceste soluții conțin fiecare din cationii ce urmează a fi determinați dizolvați în acid azotic 0,5 mol/L. Soluția de lucru II se prepară aducând câte 5 ml din soluțiile stoc de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  și  $\text{Mg}^{2+}$  și 25 ml din soluția stoc de  $\text{Ca}^{2+}$  într-un balon cotate de 500 ml, care se aduce la semn cu apă. Soluția astfel obținută va conține 10 mg/L  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  și respectiv  $\text{Mg}^{2+}$  și 50 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ . Este stabilă dacă se păstrează la 4-6°C timp de maxim 4 luni.

Pentru prepararea soluției stoc I de  $\text{N-NH}_4^+$ , se usucă clorură de amoniu în etuvă la 105°C timp de o oră, se lasă să se răcească în exsicator și se cântăresc 0,7638 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , care se aduc într-un balon cotate de 1000 ml și se diluează până la semn cu apă. Concentrația soluției stoc obținute este de 200 mg  $\text{N-NH}_4^+$ /L. Este stabilă dacă se păstrează la 4-6°C timp de maxim o săptămână. Soluția de lucru II se prepară diluând cu apă 10 ml soluție stoc I într-un balon cotate de 200 ml până la semn. Concentrația este de 10 mg  $\text{N-NH}_4^+$ /L.

Soluțiile standard de calibrare se prepară conform indicațiilor din tabelul 5.8.

**Tabelul 5.8.** Volumele de soluții de lucru necesare în ml și concentrațiile soluțiilor standard de calibrare, în mg/L

Cation	Volume soluții de lucru II (ml) și concentrații soluții standard de calibrare (mg/L)									
	V1	C1	V2	C2	V3	C3	V4	C4	V5	C5
$\text{Na}^+$	1	0,1	3	0,3	10	1,0	20	2,0	50	5,0
$\text{K}^+$		0,1		0,3		1,0		2,0		5,0
$\text{Mg}^{2+}$		0,1		0,3		1,0		2,0		5,0
$\text{Ca}^{2+}$		0,5		1,5		5,0		10,0		25,0
$\text{N-NH}_4^+$		2		0,2		4		0,4		10

Soluțiile standard se prepară în ziua utilizării.

Proba martor (blank-ul) se prepară adăugând într-un balon cotate adus cu apă la semn 1 ml de acid azotic de concentrație 1mol/L.

#### 5.6.4. Mod de lucru

După filtrarea probei prin membrană filtrantă cu mărimea porilor de 0,45 $\mu\text{m}$ , o cotă parte se acidulează cu acid azotic 1M, care permite ajustarea pH-ului la valori de 3 $\pm$ 0,5, prevenind astfel precipitarea sau transformarea cationilor ca urmare a creșterii bacteriilor. Probele astfel tratate sunt păstrate în recipiente din polietilenă. Analiza se face cât mai repede posibil. Dacă acest lucru nu este posibil, proba se stabilizează prin răcire la 2-6°C. Pentru determinarea amoniului,

proba se păstrează la întuneric și la rece (2-6°C) și se analizează în decurs de maxim 24 de ore. Riscul contaminării probei de către membrana filtrantă se evită clătind-o cu probă și aruncând prima porțiune de filtrat. Probele cu un conținut ridicat de substanțe organice pot afecta coloana de separare, de aceea se recomandă diluarea lor.

Parametrii specifici utilizați în laborator pentru analiza cationilor sunt următorii:

- eluent: acid metansulfonic 20 mM;
- debitul de eluent: 1ml/minut;
- volumul de probă injectat pentru analiza anionilor (loop size): 100 μl
- curentul electric la supresor: 53 mA
- temperatura coloanei în regim normal de lucru: 30°C
- timpul de analiză simultană (cationi și anioni) pentru o probă: 16 minute.

Calibrarea se realizează în mai multe etape:

- prepararea soluțiilor standard de calibrare, conform indicațiilor din tabelul 5.8;
- analiza soluțiilor de calibrare prin cromatografie ionică;
- folosirea rezultatelor obținute la calcularea funcției de regresie;
- ulterior, verificarea continuă a validității funcției de calibrare, prin analiza în seria de probe a unui etalon de concentrație redusă și a unuia de concentrație ridicată, la fiecare 15-20 de probe.

a) Calibrarea folosind funcția de calibrare de ordinul I

Dacă funcția nu este liniară, nu se folosește și se calculează funcția de gradul II.

Următoarea ecuație de gradul I se aplică pentru determinarea ionului i:

$$Y_i = b_i \cdot \rho_i + a_{0,i} \quad (5.9)$$

în care:

$Y_i$  - este valoarea măsurată (mărimea semnalului), exprimată în înălțimea picului sau aria picului, în milimetri sau microvolt secundă;

$b_i$  - este panta ecuației de calibrare, exprimată în mm\* $\cdot$ L/mg sau  $\mu$ V\* $\cdot$ s\* $\cdot$ L/mg;

$\rho_i$  - este concentrația ionului i, exprimată în miligrame pe litru;

$a_{0,i}$  - este intersecția ecuației de calibrare cu ordonata (blank-ul calculat), exprimată în mm sau  $\mu$ V $\cdot$ s.

De obicei, funcțiile de calibrare pentru cationii Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> și Ca<sup>2+</sup> sunt de ordinul I, iar cea pentru cationul NH<sub>4</sub><sup>+</sup> este întotdeauna de ordinul II.

b) Calibrarea folosind funcția de calibrare de gradul II

Ecuația care se folosește pentru determinarea ionului i este următoarea

$$Y_i = c_i \cdot \rho_i^2 + b_i \cdot \rho_i + a_{0,i} \quad (5.10)$$

în care:

$c_i$  - este coeficientul de ordinul II al funcției de calibrare, exprimat în  $\text{mm} \cdot \text{L}^2/\text{mg}^2$  sau  $\mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{L}^2/\text{mg}^2$ ;

$b_i$  - este coeficientul de ordinul I al funcției de calibrare, exprimat în  $\text{mm} \cdot \text{L}/\text{mg}$  sau  $\mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{L}/\text{mg}$ .

Pentru celelalte mărimi, vezi semnificația în ecuația anterioară.

Măsurarea concentrațiilor probelor se realizează după stabilirea funcției de calibrare, pe baza dimensiunilor picurilor specifice fiecărui cation. O cromatogramă care conține inclusiv valorile concentrațiilor cationilor pentru o probă de soluție a solului recoltată din suprafața experimentală Predeal este prezentată în fig. 5.8. Dacă valorile concentrațiilor depășesc intervalul de calibrare, probele sunt diluate și reanalizate. Proba martor (blank-ul) se analizează în aceleași condiții.

#### 5.6.5. Calcule și unități de măsură

Aparatul permite estimarea, cu ajutorul soft-ului, a concentrației cationului  $i$  ( $\rho_i$ ) exprimată în  $\text{mg}/\text{L}$ , folosind aria picului sau înălțimea picului, aplicând inversul ecuației de ordinul I sau a celei ordinul II.

Astfel vom avea:

$$\rho_i = \frac{Y_i - a_{0,i}}{b_i} \quad (5.11)$$

sau

$$\rho_i = -\frac{b_i}{2c_i} - \sqrt{\left(\frac{b_i}{2c_i}\right)^2 - \frac{a_{0,i} - Y_i}{c_i}} \quad (5.12)$$

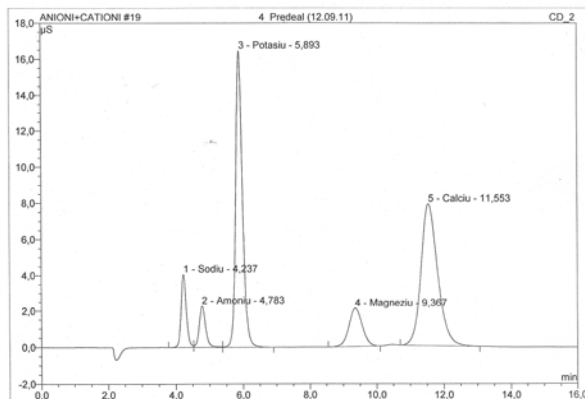
Semnificațiile variabilelor sunt cele de la paragraful anterior. În calcul se va ține cont de factorii de diluție utilizați.

Pentru ionul amoniu, concentrația poate fi exprimată în  $\text{mg NH}_4^+/\text{L}$  sau în  $\text{mg N-NH}_4^+/\text{L}$ . Factorul de conversie este 0,7765.

Operator:user Timebase:ICS-3000 Sequence:ANIONI+CATIONI

Page 1-1  
13.12.2011 2:32 PM**19 4 Predeal (12.09.11)**

Sample Name:	4 Predeal (12.09.11)	Injection Volume:	1000,0
Vial Number:	19	Channel:	CD_2
Sample Type:	unknown	Wavelength:	n.a.
Control Program:	A+C	Bandwidth:	n.a.
Quantif. Method:	Cationi	Dilution Factor:	1,0000
Recording Time:	21.9.2011 22:00	Sample Weight:	1,0000
Run Time (min):	16,00	Sample Amount:	1,0000



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height $\mu\text{S}$	Area $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	4,24	Sodiu	4,054	0,721	6,81	0,533	BM
2	4,78	Amoniu	2,285	0,500	4,72	0,442	M
3	5,89	Potasiu	16,459	3,878	36,64	5,204	MB
4	9,37	Magneziu	2,123	0,973	9,19	0,426	BMB
5	11,55	Calciu	7,875	4,512	42,63	2,720	BMB
<b>Total:</b>			32,796	10,584	100,00	9,325	

Fig. 5.8. Cromatograma obținută la analiza cationilor dintr-o probă de soluție a solului



## 6. ASIGURAREA CALITĂȚII ȘI CONTROLULUI REZULTATELOR

### 6.1. Asigurarea calității și a controlului rezultatelor în analiza solului

Asigurarea calității și a controlului rezultatelor obținute intră în responsabilitatea laboratoarelor. Acestea pot folosi propriile metode, echipamente și metode de referință atât pentru prepararea extractelor cât și pentru analiza chimică a probelor. De asemenea, au posibilitatea de a alege metoda optimă pentru controlul calității. Metodele pentru verificarea și controlul calității și a controlului analizelor sunt cele general valabile și aplicate, metode acceptate și de programul ICP Forests, (ICP Forest Google group on QA/QC in laboratoires, 2008, David, Radu 2006).

1. Folosirea materialelor de referință. Se cunosc două tipuri de materiale de referință:

- materiale de referință (RM) – materiale sau substanțe cu una sau mai multe proprietăți suficient de omogene, bine stabilite pentru a fi folosite la calibrarea unui aparat, la stabilirea unei metode de măsură sau pentru stabilirea valorilor caracteristice materialelor;

- materiale de referință certificate (CRM) – material de referință însoțit de un certificat, pentru care una sau mai multe proprietăți sunt certificate printr-o procedură, care stabilește trasabilitatea sa la o realizare exactă a unității în care sunt exprimate valorile proprietății și pentru care fiecare valoare certificată este însoțită de o incertitudine la un anumit nivel de încredere.

Datorită costurilor ridicate pe care le au materialele de referință RM sau CRM este mai utilă folosirea materialelor de referință locale (LRM), preparate în laborator pentru determinări de rutină și care pot fi obținute ușor și în cantități suficient de mari pentru a acoperi întreg domeniul de determinări și concentrații de interes.

2. Folosirea hărților de control – care sunt foarte utile în stabilirea acurateții rezultatelor și care au importanță practică pentru controlul intern al calității în cadrul unui laborator. Prin specificațiile metodelor se impun limite de control inferioară (LCI) și superioară (LCS) stabilite în jurul mediei, pe baza unor intervale de încredere valabile statistic. Sunt recunoscute și folosite diferite hărți de control:

- hărți de control pentru materialul de referință local sau pentru standardele de control – harta mediilor (harta – X) – se verifică periodic repetabilitatea

măsurătorilor la fiecare set de analize și se bazează pe media și abaterea standard a standardelor determinate în soluții, conținând una sau mai multe substanțe care sunt suficient de stabile pentru a păstra concentrațiile constante pe o perioadă de 2-4 luni;

- harta domeniului (harta R) – care se bazează pe prezentarea grafică a diferenței dintre două sau mai multe determinări pentru aceeași probă; fiind folosită pentru verificarea repetabilității analizelor, domeniul fiind proporțional cu concentrația probei;

- hărți de control pentru blank – blankul reprezintă soluția care conține toți reactivii folosiți în analiză dar fără substanța de analizat și a cărei analiză stabilește specificitatea metodei, adică semnalul acestuia indică cât din semnalul măsurat se datorează analitului și cât altor cauze, posibile contaminări ocazionale;

- limitele de detecție (LOD sau LD) și limita de cuantificare (LOQ sau LQ) – sunt performanțe fundamentale caracteristice oricărui proces de măsurare și pot fi determinate de fiecare laborator.

Limita de detecție reprezintă conținutul cel mai mic,  $x_L$  (concentrație de analit din probă) care poate fi măsurat cu o certitudine statistică rezonabilă și care se poate calcula cu ecuația:

$$x_L = x_{bi} + K_{Sbi}$$

unde:  $x_{bi}$  – media a  $n$  măsurători ale blank-ului;

$s_{bi}$  - deviația standard pentru  $n$  măsurători;

$K$  – factor numeric  $\geq 3$ .

LOD este concentrația până la care se poate determina prezența unui element

Limita de cuantificare sau limită de raportare reprezintă cantitatea (concentrația) cea mai mică de substanță dintr-o probă care poate fi determinată cantitativ cu o acuratețe și precizie adecvate în condițiile operaționale ale metodei sau conținutul egal sau mai mare decât punctul de pe curba de calibrare corespunzător celei mai mici concentrații. LOQ se exprimă ca și o concentrație care are un factor de multiplicare egal cu 10 stabilit de IUPAC, cu reciproca egală cu RSD de cuantificare stabilită. Se exprimă în termeni de valoare a semnalului sau substanței. Cantitativ, abaterea standard relativă (RSD) specificată pentru măsurători repetate este 10 % în cazul LOQ și 33 % în cazul LOD.

3. Verificarea rezultatelor analitice, (ICP Forest Google group on QA/QC in laboratoaries, 2008). Datorită faptului că parametrii determinați în analiza solului se autocorelează, se consideră că verificarea (validarea) încrucișată este



metoda optimă pentru detectarea eventualelor erori în rezultatele analitice. Verificarea încrucișată constă, în acest caz, în compararea parametrilor folosind două sau mai multe metode bioanalitice pentru furnizarea de date în cadrul aceluiași studiu sau în studii diferite sau corelând interdependența acestora. Astfel, spre exemplu, solurile cu conținut mare de materie organică conțin o cantitate mare de carbon și azot, solurile calcaroase se caracterizează prin valori crescute ale pH-ului, prin calciul de schimb și total la concentrații ridicate și prin valori scăzute ale acidității de schimb.

Verificarea pH-ului se bazează pe măsurarea potențiometrică a reacției solului organic și mineral în suspensie apoasă ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) sau în soluție de clorură de calciu 0,01 mol/L ( $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ ), raportul sol:lichid fiind 1:5. Între cele două tipuri de determinări,  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  numit și pH actual și  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$  numit pH potențial, există o bună corelație, abaterile fiind detectate cu ajutorul regresiei lineare simple. Teoretic, diferența dintre cele două determinări nu trebuie să fie mai mare de o unitate pH, dar în practică diferențele măsurătorilor sunt în majoritate mai mici de 1,2 unități pH,  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} \leq \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ . Pentru solurile cu turbă diferența celor două tipuri de pH poate să ajungă până la 1,5 unități pH.

Metoda recomandată pentru determinarea carbonului este combustia uscată folosind analiza totală. Carbonul organic total (TOC) se determină prin scăderea valorii carbonului anorganic (TIC) din valoarea carbonului total (TC). Carbonul anorganic poate fi estimat prin determinarea carbonaților cu ajutorul calcimetrului. Astfel, se poate considera:

$$[\text{C}_{\text{CaCO}_3} + \text{TOC}] \leq \text{TC}$$

$$\text{C}_{\text{CaCO}_3} = \text{CaCO}_3 \times 0,12$$

considerând  $\text{C}_{\text{CaCO}_3} \approx \text{TIC}$

Aprecierea egalității aproximative a conținutului de carbonați cu conținutul de carbon anorganic nu mai poate fi verificată dacă concentrația carbonaților este mai mică decât limita de cuantificare, LOQ, 3 g/kg carbonați sau 0,36 g/kg TIC.

Din valoarea determinată a pH-ului solului se poate constata existența carbonaților în sol și necesitatea determinării acestora. Astfel:

- pentru solurile organice cu un conținut de TOC > 200 g/kg  
dacă:  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} < 6$  atunci  $\text{CaCO}_3 < 3$  g/kg sub LOQ;
- pentru solurile minerale  
dacă:  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < 5$  atunci  $\text{CaCO}_3 < 3$  g/kg sub LOQ;

$$\text{pH}_{\text{CaCl}_2} < 5,5 \text{ atunci } \text{CaCO}_3 < 3 \text{ g/kg sub LOQ};$$

La valoarea  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} > 6$  se semnalează o cantitate cuantificabilă de carbonați în proba de sol.

Raportul C/N reprezintă raportul materiei organice din sol specific diferitelor tipuri de sol. Pentru solurile organice cu un conținut de TOC > 200 g/kg raportul C/N se situează între 5-100, în timp ce pentru solurile minerale este cuprins între 3 și 75.

Similar cu C/N poate fi analizat și raportul C/P:

- pentru soluri organice cu un conținut de TOC > 200 g/kg:  $100 < C/P < 2500$ ;
- pentru solurile minerale:  $8 < C/P < 750$ ;
- la solurile cu turbă acest raport poate să fie mai mare de 2500.

Raportul C/S este specific doar pentru solurile organice cu TOC > 200 g/kg:  
 $20 < C/S < 1000$

Valorile concentrațiilor elementelor extrase cu apă regală K, Ca, Mg, Na, Al, Fe, Mn sunt mai mici sau cel mult egale cu valorile concentrațiilor obținute în cazul elementelor totale.

Similar și valorile concentrațiilor obținute pentru Fe și Al extrase cu soluție acidă de oxalat de amoniu sunt mai mici decât cele obținute pentru elementele totale. În cazul solurilor minerale Fe reactiv este în general mai mic cu 25 % decât Fe total, iar Al reactiv cu 10 % decât Al total.

Pentru stabilirea unei corelații între elementele extractibile și cele extrase cu apă regală obținute din aceeași probă de sol este necesar folosirea unui factor de conversie specific fiecărui element, pentru obținerea acelorași unități de măsură,  $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$  în  $\text{mg}/\text{kg}$ :

$$\begin{aligned} (\text{K}_{\text{exch}} \times 391) &\leq \text{K extras} \\ (\text{Ca}_{\text{exch}} \times 200) &\leq \text{Ca extras} \\ (\text{Mg}_{\text{exch}} \times 122) &\leq \text{Mg extras} \\ (\text{Na}_{\text{exch}} \times 230) &\leq \text{Na extras} \\ (\text{Al}_{\text{exch}} \times 89) &\leq \text{Al extras} \\ (\text{Fe}_{\text{exch}} \times 186) &\leq \text{Fe extras} \\ (\text{Mn}_{\text{exch}} \times 274) &\leq \text{Mn extras} \end{aligned}$$

Atât elementele extractibile cât și cele extrase cu apă regală se găsesc în concentrație mai mare în solurile organice față de cele minerale.

Pentru verificarea  $\text{H}^+$  liber și a acidității de schimb (EA) trebuie verificate condițiile:

$$\begin{aligned} \text{H}^+ \text{ liber} &< \text{EA și} \\ \text{EA} &\approx \text{Al}_{\text{exch}} + \text{Fe}_{\text{exch}} + \text{Mn}_{\text{exch}} + \text{H}^+ \text{ liber} \end{aligned}$$

La solurile minerale în general  $\text{H}^+$  liber < 60 % decât EA.

Rezultatele obținute în determinarea compoziției granulometrice, în urma corecției pentru agentul de dispersie, suma celor trei fracțiuni, argilă, praf, nisip trebuie să fie egală cu 100 %:

$$\sum [\text{argilă (\%)}, \text{praf (\%)}, \text{nisip (\%)}] = 100 \%$$

## 6.2. Asigurarea și controlul calității rezultatelor pentru probele de soluție a solului

Substanțele dizolvate prezente în soluția solului sunt mai ales sub formă ionică. Aceasta permite utilizarea a două modalități de verificare a rezultatelor obținute pentru probe individuale: calcularea balanței ionice și compararea conductivității măsurate cu conductivitatea calculată pe baza sumei contribuției la conductivitate a fiecărui ion. Se poate folosi de asemenea o modalitate de depistare a erorilor analitice, pornind de la relația care trebuie să existe între diferitele forme de azot analizate. Informații suplimentare privind asigurarea calității rezultatelor analizelor fizico – chimice de laborator se găsesc la adresa [www.icp-forests.org/WGqual\\_lab.htm](http://www.icp-forests.org/WGqual_lab.htm)

- BALANȚA IONICĂ FĂRĂ CARBON ORGANIC DIZOLVAT (DOC).

După cum se precizează în Manualul ICP Forests (UN ECE, 2004, Ulrich et al. 2006), fiecare laborator își verifică rezultatele analizelor chimice calculând balanța ionică (pentru precipitații recoltate în teren liber și depuneri umede) și comparând conductivitatea măsurată cu cea calculată (pentru precipitații recoltate în teren liber, depuneri umede, precipitații recoltate sub coronament și scurgeri de pe trunchi), asigurându-se astfel validarea datelor obținute. Aceste modalități de verificare nu sunt întotdeauna aplicabile pentru probe de soluția solului. Dacă intervalele de validitate sunt depășite, analiza trebuie repetată. Dacă rezultatele se confirmă, dar intervalele sunt totuși depășite, rezultatele sunt acceptate.

Balanța ionică se bazează pe compararea concentrațiilor cationilor și anionilor, exprimate în microechivalenți la litru ( $\mu\text{eq/L}$ ). Suma cationilor și suma anionilor se calculează cu formulele:

$$\sum cat = [Ca^{++}] + [Mg^{++}] + [K^+] + [Na^+] + [H^+] + [NH_4^+]$$

$$\sum An = [HCO_3^-] + [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-] + [Org^-]$$

Dacă nu se măsoară concentrația acizilor organici dizolvați, aceasta se consideră neglijabilă.

Limita erorilor acceptabile depinde de concentrația ionică totală și tipul de soluție. Diferența procentuală (PD) se definește ca:

$$PD = \frac{\sum Cat - \sum An}{0.5 \times (\sum Cat + \sum An)} \cdot 100$$

Limitele acceptabile adoptate de ICP Forests/EU Forest Focus programmes sunt prezentate în tabelul 6.1.

**Tabelul 6.1.** Intervalele acceptate pentru validarea datelor bazată pe balanța ionică și conductivitate (vezi semnificațiile pentru PD și CD în text)

Conductivitate (25°C)	PD	CD
<10 $\mu\text{S cm}^{-1}$	$\pm 20\%$	$\pm 30\%$
<20 $\mu\text{S cm}^{-1}$	$\pm 20\%$	$\pm 20\%$
>20 $\mu\text{S cm}^{-1}$	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$

Factorii de conversie a concentrațiilor din mg/L în  $\mu\text{eq/L}$  au fost publicați de Mosello et al., 2008.

Bicarbonatul se calculează din alcalinitatea totală, funcție de pH, considerând că alcalinitatea totală depinde numai de speciile de carbon anorganic, protoni și hidroxil:

$$TAlk = -[H^+] + [OH^-] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

Această definiție nu este în întregime corectă pentru concentrații ridicate în carbon organic (DOC > 5 mg/L) și în prezența metalelor (Al, Fe, Mn etc), care pot contribui la alcalinitate sau la suma concentrațiilor cationilor.

#### VERIFICAREA CONDUCTIVITĂȚII

Conductivitatea electrică este o măsură a abilității unei soluții apoase de a conduce curentul electric. În afară de temperatură, această abilitate depinde de tipul și concentrația (activitatea) ionilor din soluție, conform formulei:

$$CE = \sum_i \lambda_i \times f_i \times c_i$$

în care:

CE - este conductivitatea electrică ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

$\lambda_i$  - este conductanța ionică echivalentă, reprezentând capacitatea unui singur ion de a transporta curentul electric în condiții ideale de diluție infinită la 20°C ( $\text{kS}\cdot\text{cm}^2/\text{eq}$ )

$c_i$  - este concentrația ionului  $i$ , în care  $i$  poate fi H, Ca, Mg, Na, Al,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ , Cl, alcalinitate ( $\text{mmol}/\text{m}^3$ )

$f_i$  - coeficientul de activitate al ionului  $i$ .

Valorile  $\lambda_i$  pentru diferiții ioni au fost publicate de Mosello et al. (1997). Diferența procentuală între conductivitatea calculată și conductivitatea măsurată s-a calculat astfel:

$$CD = 100 \times \frac{CE_{calc} - CE_{mas}}{CE_{mas}}$$

#### VERIFICAREA BALANȚEI AZOTULUI

Testul se bazează pe faptul că, concentrația azotului total dizolvat (DTN) trebuie să fie mai mare decât suma concentrațiilor azotatului, amoniului și azotitului. Deși măsurarea concentrației azotitului nu este obligatorie în cadrul programului ICP Forests, următoarea relație trebuie verificată:

$$[N - \text{NO}_3] + [N - \text{NH}_4] < [\text{DTN}]$$

în care DTN este concentrația azotului total dizolvat



## Bibliografie

Adams W.A. 1973. The effect of organic matter and true densities of some uncultivated podzolic soils. *Journal of Soil Science*, 24, 10-17.

Anderson JM (1973) Breakdown and decomposition of sweet chestnut (*Castanea sativa* Mill) and beech (*Fagus sylvatica* L) leaf litter in 2 deciduous woodland soils.1. Breakdown, leaching and decomposition . *Oecologia* 12 : 251 – 274.

Borlan Z., Răuță C., 1981. Metodologie de analiză agrochimică a solurilor în vederea stabilirii necesarului de amendamente și de îngrășăminte, București, vol I- partea I.

Canarache A., Florea N., Rîșnoveanu A. L., Latiș L., 1986. Metodologia elaborării studiilor pedologice – indicatori ecopedologici; Ministerul Agriculturii, Academia de științe Agricole și Silvicultură- ICPA;

Chiriță C.D., 1974. Ecopedologie cu baze de pedologie generală; Ed. Ceres.

Davidson E.A. , Savage K., Bolstad P., Clark D.A., Curtis P.S., Ellsworth D.S., Hanson P.J., Law B.E., Luo Y., Pregitzer K.S., Randolph J.C., Zak D., 2002a. Belowground carbon allocation in forests estimated from litterfall and IRGA-based soil respiration measurements. *Agricultural and Forest Meteorology* 113 : 39 – 51.

Delecour F., 1980. Essai de classification pratique des humus. *Pedologie* XXX: 225-241. Gand, Belgique.

Derome et al., 2002. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests. MANUAL on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part III Sampling and Analysis of Soil Solution. Submanual. 61 pg.

de Vries W, Reinds G.J., van der Salm C., Bleeker A., Erisman J.W., Auée J., Gundersen P., Kristensen H.L., van Dobben H., de Zwart D., Derome J., Voogd J.C.H., Vel E.M., 2001. Intensive Monitoring of Forest Ecosystems in Europe, Technical Report 2001, 111p.

De Vos B., Van Meirvenne M., Quataert P., Deckers J., Muys B., 2005. Predictive quality of pedotransfer functions for estimating bulk density of forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69: 500-510.

Englisch M., Katsensteiner K., Jabiol B., Zanella A., de Waal R., Wresowar M. and the European Humus Research Group, 2005. An attempt to create a classification key for BioSoil.

Drăghici C. D., Perniu D., 2002. Poluarea și monitorizarea mediului; Ed. Universității Transilvania Brașov.

FAO. 1990a. Guidelines for soil description, 3rd (revised) edition.

FAO. 1990b. FAO - Unesco Soil Map of the World. World Soil Resources Report 60. FAO, Rome, Italy.

FAO, ISRIC, ISSS. 1998. World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Report 84. FAO, Rome, Italy.

Florea N., Rizea N., 2008. Însușirile chimice ale solului, București;

Gianfrani L., Rocco A., Battipaglia G., Castrillo A., Gagliardi G., Peressotti A., Cotrufo M.F., 2004. Assessing soil respiration by means of near-infrared diode laser spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 58 : 1051 – 1056.

Giardina C.P., Ryan M.G., 2002. Total belowground carbon allocation in a fast-growing eucalyptus plantation estimated using a carbon balance approach . *Ecosystems* 5: 487 – 499.

Green R.N., Townbridge R.L., Klinka K., 1993. Towards a taxonomic classification of humus forms. *Forest Science, Monograph* 29. Society of American Foresters. 50 pp.

Hibbard K.A., Law B.E., Reichstein M., Sulzman J., 2005. An analysis of soil respiration across northern hemisphere temperate ecosystems. *Biogeochemistry* 73: 29 – 70.

Hoover C.M., 2008. Field measurements for forest carbon monitoring. A landscape-scale approach. 240 p. Springer. ISBN: 978-1-4020-8505-5.

ISO 8258. Shewart control charts. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 29 p.

ISO 10390. Soil Quality – Determination of pH. International Organization for Standardization. Geneva, Elveția, p. 5.

ISO 10693. Soil Quality – Determination of carbonate content – Volumetric method.. International Organization for Standardization. Geneva, Elveția, 1994, p. 7.

ISO 11272. Soil Quality – Determination of bulk density. International Organization for Standardization. Geneva, Elveția, 1993, p. 10.

ISO 11274. Soil Quality – Determination of the water-retention characteristic – Laboratory methods. International Organization for Standardization. Geneva, Elveția, p. 20.

ISO 11277. Soil Quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation. International Organization for Standardization. Geneva, Elveția, p. 35.

ISO 11464. 1994. Soil Quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analysis. International Organization for Standardization. Geneva,



Switzerland. 9 p.

ISO 11465. 1993. Soil Quality –Determination of dry matter and water content on a mass basis – Gravimetric method. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 9 p.

ISO 11260. 1994. Soil Qualitz – Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 10 p.

ISO 14254. 1994. Soil Qualitz – Determination of exchangeable acidity in barium chloride extracts. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 5 p.

ISO 11466. 1993. Soil Quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 6.

ISO 14869-1. 2001. Soil Quality – Dissolution for the determination of total element content - Part 1:Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 5 p.

ISRIC, FAO. 1995. Procedures for soil analysis. Fifth ed. ISRIC Technical Paper 9. L.P. Van Reeuwijk (ed). Wageningen, The Netherlands.

IUSS Working Group WRB. 2006. World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome.

Jabiol B., Brêthes A., Ponge J.-F., Toutain F., Brun J.J., 1995. L'Humus sous toutes ses formes. ENGREF - Nancy. 63 pp.

Jabiol B., Zanella A., Englisch M., Hager H., Katsensteiner K., De Waal R.W., 2004. Towards an European Classification of Terrestrial Humus Forms. Paper presented at the EuroSoil Congress, 4-12 September 2004, Freiburg, Germany.

Kirkham M. B., 1979. The Encyclopedie of Soil Science.

Klinka K., Green R.N., Townbridge R.L., Lowe L.E., 1981. Taxonomic classification of humus forms in ecosystems in British Columbia. First approximation. Prov. of British Columbia. Ministry of Forests. 53 pp.

Kutsch W., Bahn M., Heinemeyer A., 2009. Soil carbon dynamics. An integrated methodology. Cambridge University Press. ISBN-13 978-0-521-86561-6. 286 pp.

Law B. E., Baldocchi D. D., Anthoni P. M., 1999. Below-canopy and soil CO<sub>2</sub> fluxes in a ponderosa pine forest. Agricultural and Forest Meteorology, 94, 171–88.

Le Maitre R.W. (Ed.), Bateman P., Dudek A., Keller J., Lameyre J., Le Bas M.J., Sabine P.A., Schmid R., Sørensen, Streickeisen A., Woolley A.R., Zannettin B., 1989. A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Blackwell Scientific

Publications, Oxford.

Mikkelsen J., Cools N., Langohr R., 2006. Guidelines for Forest Soil Profile Description, adapted for optimal field observations within the framework of the EU Forest Focus Demonstration Project. BIOSOIL. Partly based on the 4th edition of the Guidelines for Soil Profile Description and Classification (FAO, In Press).

Nelson D.W., Sommers L.E., 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Page AL, Miller RH, Kenney DR (Eds.) ASA Monograph 9. American Society of Agronomy - Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 539 – 579.

Ngao J., Longdoz B., Perrin D. et al. 2006. Cross-calibration functions for soil CO<sub>2</sub> efflux measurement systems. *Annals of Forest Science*, 63,477–84.

Nieminen T., (ed.) 2011. Soil Solution Collection and Analysis. Manual Part XI, 30pp. In: ICP Forests (2011). Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. UNECE ICP Forests Programme Co-ordinating Centre, Hamburg. [<http://www.icp-forests.org/Manual.htm>]

Norman J.M., Garcia R., Verma S.B. 1992. Soil surface CO<sub>2</sub> fluxes and the carbon budget of a grassland. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 97: 18845 – 18853.

Norman J. M., Kucharik C. J., Gower S. T. et al., 1997. A comparison of six methods for measuring soil-surface carbon dioxide fluxes. *Journal of Geophysical Research –Atmospheres*, 102, 28771–7.

Norwegian Institute for Air Research, 1996. EMEP Manual for sampling and chemical analysis. EMEP/CCC-Report 1/95.

Obrejanu Gr., Vintilă I., Moțoc E., Teodoru O.I., Trandafirescu T., Thaler R., Canarache A., Florescu C.I., Blănaru V., Stîngă N., Gîță Gh., Pașa V., Măianu Al., Aksenova I., Daniliuc D., Salzman S., Șerbănescu I., Chiriac A., Manucă O., Nastea St., 1964. *Metode de cercetare a solului*; Ed. Academiei R. P.Române.

Popa Gr., Paralescu I.A., 1977. *Chimie analitică*; Ed. Didactică și Pedagogică; București.

Parkinson K.J., 1981. An improved method for measuring soil respiration in the field. *Journal of Applied Ecology* 18: 221 – 228.

Pumpanen J., Ilvesniemi, H., Peramaki M., Hari P., 2003. Seasonal patterns of soil CO<sub>2</sub> efflux and soil air CO<sub>2</sub> concentration in a Scots pine forest: comparison of two chamber techniques. *Global Change Biology*, 9,371–82.

Pumpanen J., Kolari P., Ilvesniemi H. et al., 2004. Comparison of different

chamber techniques for measuring soil CO<sub>2</sub> efflux. *Agricultural and Forest Meteorology*, 123, 159–76.

Raich J.W., Potter C.S., Bhagawati D., 2002. Interannual variability in global soil respiration, 1980–94. *Global Change Biology* 8: 800 – 812.

Rawls W.J., Brakensiek D.L., 1985. Prediction of soil water properties for hydrologic modeling, in *Proceedings of Symposium on Watershed Management*, ASCE, pp. 293-299.

Rodier J., 1984. *L'analyse de l'eau*. Edit. Dunod, Orleans. 1365 pp.

Spârchez Gh., Târziu D.R., Dincă L., 2011. *Pedologie*. Ed. Lux Librex, Braşov.

Stoica E., Răuță C., Florea N., 1986. *Metode de analiză chimică a solului*; ICPA; Bucureşti.

Târziu D.R., 2006. *Pedologie și stațiuni Forestiere*. Ed. Silvodel, Braşov.

Târziu D., Spârchez Gh., 1987. *Pedologie. Îndrumar pentru lucrări practice*. Universitatea Transilvania din Braşov.

U.S. Dept. of Agriculture. Soil Conservation Service. Soil Survey Staff. 1951. *Soil Survey Manual*. U.S. Dept. of Agric. Handb. 18. U.S. Govt. Print. Off. Washington, DC. 503 pp., illus.

Vanmechelen L., Groenemans R., Van Ranst E. 1997. *Forest Soil Condition in Europe*. Brussels and Geneva, 261 pp.

U.S. Environmental Protection Agency, Acid Deposition and Atmospheric Research Division, Office of Acid deposition, Environmental Monitoring, and Quality Assurance, Office of Research and Development, Washington D.C. 20460, 1987. *Handbook of Methods for Acid Deposition Studies. Laboratory Analysis for Surface Water Chemistry. A contribution to the National Precipitation Assessment Program*. 376 p.

UNITED NATIONS ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE CONVENTION ON LONG-RANGE TRANSBOUNDARY AIR POLLUTION. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests: *MANUAL on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part IIIa Sampling and Analysis of Soil*. 117 pg. 2010. Elaborated by: Expert Panel on Soil Forest Soil Co-ordinating Centre, Research Institute for Nature and Forest, Belgium.

Vel E., 2001. FIMCI – Data Quality obtained and needed. In: Rembges D., Geiss O. (eds.). *Quality Assurance and Quality Control in Laboratories performing the Deposition Analyses of the Pan European Programme of Intensive Monitoring of Forest Ecosystems*. Joint Research Centre Ispra, 14 - 16 May 2001, pp. 33 - 34.



## **ANEXE**



Anexa 1. Exemple de analize pentru sol (ȘTEFĂNEȘTI, PREDEAL, FUNDATA, MIHĂEȘTI)

Nr crt	Suprafața	Orizontul	Repetitia	Limita sup oriz (cm)	Limita inf oriz (cm)	Data analizei	Umiditate (%)	Argila (%)	Praf (%)	Nisip (%)	Textura	Da (kg/mc)	Vol schelet (%)
1	Stefanesti stejar A1	OFH	1			140609							
2		M01	1	0	10	10309	26,8	40,4	58,3	1,3	SiC	1303	0
3		M12	1	10	20	100309	22,2	40,5	58,1	1,4	SiC	1383	2
4		M24	1	20	40	10309	22,8	41,3	57,3	1,4	SiC	1535	5
5		M48	1	40	80	100309	22,1	41,3	57,5	1,2	SiC	1585	7

Nr crt	Greutate litiera (kg/m2)	pH (CaCl2)	pH (H2O)	C <sup>org</sup> (g/kg)	N total (g/kg)	Carbonati (g/kg)	Acid schimb (cmol/kg)	Al schimbabil (cmol/kg)	Ca schimbabil (cmol/kg)	Fe schimbabil (cmol/kg)
1	3,36	6,48	6,81	19,05	11	0	1,44	0,45	44,99	0,03
2		5,91	6,47	30,11	3,2	0	1,19	0,38	20,8	0,03
3		5,27	6,17	21,03	2,1	0	1,25	0,33	18,97	0,02
4		5,61	6,17	22,42	2,5	0	0,9	0,15	18,51	0,01
5		5,43	6,05	21,31	1,9	0	0,96	0,16	18,14	0,01

Nr crt	K schimbabil (cmol/kg)	Mg schimbabil (cmol/kg)	Mn schimbabil (cmol/kg)	Na schimbabil (cmol/kg)	Aciditate H+ (cmol/kg)	Ca extractabil (mg/kg)	Cd extractabil (mg/kg)	Cu extractabil (mg/kg)
1	0,26	2,1	0,09	1,14		11013	0,000127	25,5
2	0,6	4,61	0,59	0,7	0,72	4334,4	0,0001268	25,1
3	0,51	4,09	0,53	0,58	0,86			
4	0,49	3,73	0,5	0,54	0,72			
5	0,46	3,2	0,47	0,49	0,72			

Nr crt	Fe extractabil (mg/kg)	K extractabil (mg/kg)	Mg extractabil (mg/kg)	Mn extractabil (mg/kg)	Na extractabil (mg/kg)	P extractabil (mg/kg)	Pb extractabil (mg/kg)	Zn extractabil (mg/kg)
1	23863,3	2526	4697,7	986,5	18,2	1222,2	29,1	69,3
2	29218,9	2884,4	5536,9	914,9	441,1	854,7	43,4	61,9
3								
4								
5								

Anexa 1. (continuare)

Nr crt	Suprafata	Orizontul	Repetitia	Limita sup oriz (cm)	Limita inf oriz (cm)	Data analizei	Umiditate (%)	Argila (%)	Praf (%)	Nisip (%)	Textura	Da (kg/mc)	Vol schelet (%)
6	Predeal molid A2	OFH	2			170509							
7		M01	2	0	10	41209	42,5	27,9	56,9	15,2	SiL	994	0
8		M12	2	10	20	41209	33,6	23,8	58,6	17,6	SiL	1174	2
9		M24	2	20	40	41209	28,2	21,6	59,2	19,2	SiL	1429	8
10		M48	2	40	80	41209	23,8	20,4	56,8	22,8	SiL	1671	10

Nr crt	Greutate litiera (kg/m2)	pH (CaCl2)	pH (H2O)	C org (g/kg)	N total (g/kg)	Carbonati (g/kg)	Acid schimb (cmol/kg)	Al schimbabil (cmol/kg)	Ca schimbabil (cmol/kg)	Fe schimbabil (cmol/kg)
6	2,361	5,06	5,51	47,04	16,5	0	1,26	0,36	26,52	0,14
7		5,06	5,63	36,35	3,5	0	1,62	0,81	24,58	0,1
8		5,35	6,11	22,29	2	0	0,97	0,37	20,66	0,08
9		5,35	6,16	17,31	1,4	0	1,6	0,4	19,03	0,06
10		5,7	6,51	13,13	1	0	0,88	0,35	17,85	0,05

Nr crt	K schimbabil (cmol/kg)	Mg schimbabil (cmol/kg)	Mn schimbabil (cmol/kg)	Na schimbabil (cmol/kg)	Aciditate H+ (cmol/kg)	Ca extractabil (mg/kg)	Cd extractabil (mg/kg)	Cu extractabil (mg/kg)
6	0,79	6,47	2,38	0,32	1,08	8561,8	0,4848	15,6
7	0,18	14,4	0,55	1,01	0,89	3099,9	0,0001425	24,6
8	0,13	11,69	0,44	0,8	0,67			
9	0,14	11,43	0,38	0,76	0,87			
10	0,12	10,49	0,32	0,74	0,62			

Nr crt	Fe extractabil (mg/kg)	K extractabil (mg/kg)	Mg extractabil (mg/kg)	Mn extractabil (mg/kg)	Na extractabil (mg/kg)	P extractabil (mg/kg)	Pb extractabil (mg/kg)	Zn extractabil (mg/kg)
6	17587,2	1894,1	2944,8	744,9	128,8	1216	58,3	75,1
7	40697,3	3001,5	6647,3	799,5	493,2	622	58,6	93,4
8								
9								
10								



Anexa 1. (continuare)

Nr crt	Suprafata	Orizon-tul	Repe-titia	Limita sup oriz (cm)	Limita inf oriz (cm)	Data analizei	Umidi-tate (%)	Argila (%)	Praf (%)	Nisip (%)	Tex-tura	Da (kg/mc)	Vol sche-let (%)
11	Fundata fag A1	OFH	1			240509							
12		M01	1	0	10	11109	42,9	18,1	30,5	51,4	SL	1142	10
13		M12	1	10	20	11109	37,1	16,8	27	56,2	SL	1149	20
14		M24	1	20	40	11109	31,5	15,9	31,4	52,7	SL	1266	20
15		M48	1	40	80	11109	26,9	18,5	30,7	50,8	L	1450	40

Nr crt	Greutate litiera (kg/m2)	pH (CaCl2)	pH (H2O)	C org (g/kg)	N total (g/kg)	Carbonati (g/kg)	Acid schimb (cmol/kg)	Al schimbabil (cmol/kg)	Ca schimbabil (cmol/kg)	Fe schimbabil (cmol/kg)
11	1,695	5,67	6,13	30,07	13,9	0	1,2	0,26	16,47	0,05
12		4,76	5,36	33,66	3,4	0	2,83	1,17	23,55	0,1
13		4,99	5,69	23,65	2,3	0	2,41	0,73	18,36	0,06
14		4,96	5,69	22,39	2,1	0	2,16	1,01	15,6	0,04
15		5,25	6	16,75	1,4	0	1,3	0,43	14,5	0,05

Nr crt	K schimbabil (cmol/kg)	Mg schimbabil (cmol/kg)	Mn schimbabil (cmol/kg)	Na schimbabil (cmol/kg)	Aciditate H+ (cmol/kg)	Ca extractabil (mg/kg)	Cd extractabil (mg/kg)	Cu extractabil (mg/kg)
11	0,53	2,97	1,59	2,1		7655	0,5413	16,6
12	0,2	4,26	0,4	0,19	1,45	4372,1	0,0001429	14,8
13	0,17	3,04	0,31	0,16	1,09			
14	0,16	2,12	0,26	0,1	1,02			
15	0,13	2,18	0,21	0,1	0,83			

Nr crt	Fe extractabil (mg/kg)	K extractabil (mg/kg)	Mg extractabil (mg/kg)	Mn extractabil (mg/kg)	Na extractabil (mg/kg)	P extractabil (mg/kg)	Pb extractabil (mg/kg)	Zn extractabil (mg/kg)
11	16648,9	1059,2	2207,9	470,1	31,1	1408,2	3,6	75,1
12	38399,4	1938,8	5398,2	928	220,4	1058,5	55,1	72,2
13								
14								
15								



**Anexa 2.** Exemple de analize pentru soluția solului

Suprafața	Data de începere	Data de finalizare	Adâncimea (cm)	Pp (mm)	pH	Cond (uS/cm)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	N-NH4 (mg/l)	S-SO4 (mg/l)	N-NO3 (mg/l)	Cl (mg/l)	Alk (ueq/l)
Mihăești	24.05.2010	07.06.2010	20	12,4	5,39	61,6	5,53	0,97	1,20	3,08	1,68	2,57	0,056	0,51	220
Ștefănești	01.07.2009	15.07.2009	20	2,4	6,39	1045,0	149,22	18,91	10,70	32,80	3,42	18,26	74,050	14,49	472
Fundata	20.07.2010	03.08.2010	20	30,9	5,03	52,7	7,45	0,48	0,46	1,28	1,58	1,18	0,777	1,03	10
Predeal	24.05.2010	07.06.2010	10	0,7	7,2	348,0	17,73	1,95	9,62	26,37	7,03	2,34	0,167	4,46	1708

