

KUUMUTUSKADU MULLA ANALÜÜTILISE KARAKTERISTIKUNA

R. Kask, H. Niine

Kuumutuskadu on muldade iseloomustamisel sageli kasutatav näitaja. $100 - \text{kuumutuskadu} = \text{kuumutusjääk}$ ehk tuhasus. Muldade uurimisel on kasutusel mõlemad väljendusviisid: kuumutuskadu (enamasti mineraal- ja soostunud mineraalmuldade uurimisel), kuumutusjääk e. tuhk soomuldade uurimisel ja analüüsiandmete töötlemisel.

Kuumutuskao kui analüütilise karakteristiku arvuline väärtus sõltub põhiliselt mulla orgaanilise aine ja karbonaatide sisaldusest ning mulla lõimisest. Oluline on see, millise temperatuuri juures kuumutatakse. Turvasmuldade uurimisel määratakse (Eesti Maaviljeluse Instituudis) tuhasus kuumutamiseks 525 °C juures. Mineraalmuldade uurimisel (samas kollektiivis) on kuumutuskadu muldade üldiseloomustuse puhul määratud 700 °C juures. Muldade geneesi uurimisel on tavaks esitada mulla keemilise koostise näitajad 900 °C ja mõnel juhul ka 1100 °C juures kuumutatud mulla kohta.

On loomulik, et mida kõrgema temperatuuri juures ja mida kauem kuumutatakse, seda enam mulla mass kahaneb, ehk teisiti, seda suurem on kuumutuskadu. Väljendades näiteks tuhaelementide üldsisaldust kuiva ja 900 °C juures kuumutatud mulla kohta, võivad erinevused arvulistes näitajates (suhtelistes) olla mitmekümne protsendi piires.

Seni ei ole Eesti muldade kuumutuskao kui analüütilise karakteristiku kohta ülevaatlikku uurimust. Ometi on seda vaja eeskätt nende analüüsiandmete võrdlemisel, mis on antud erinevalt töödeldud (kuivatatud, kuumutatud) muldade kohta. Käesolev uurimus pakub ülevaadet just sellest seisukohast.

Metoodika

Uurimiseks võeti mullaproovid, mis palju aastaid (kuni 10 a.) seisid hoiul keskküttega laoruumis. Mulla hügroskoopsus määrati 105 °C juures kuumutatud tiiglitel, kaalutist (4 g) kuivatati 105 °C juures 3 tundi. Samast proovist määrati kuumutuskadu 500 , 700 , 900 ja 1100 °C juures. Tiigli (tühja) massiks võeti kõikidel nendel juhtudel 500 °C juures kuumutatud tiiglite mass (kuumutamisel sellest kõrgemal temperatuuril tiiglite mass ei muutunud). Proove kuivatati 3 tundi. C_{org} määrati süsiniku (C) hapendamise menetlusel.

Uurimise tulemused

Kuumutuskao määramise menetluse seisukohalt väärib tähelepanu fakt, et korduval kuumutamisel (üle ööpäeva) ei jää kaalutise mass alati püsima samale näitajale (sama kehtib ka mulla kuivatamisel 105 °C juures). Muutused võivad olla erisuunalised. Karbonaadivabade automorfsete muldade mineraalhorisontidest (B, BC, C) pärinevate proovipalade mass korduval kuumutamisel, näiteks 700 °C juures, üldiselt suureneb. Esimese ja viienda määramise vahe ilmneb sajandikes või tuhandikes protsentides. A_{org} -horisontidest pärinevate proovipalade kuumutuskadu suurenes samas katses kümnendike protsentide ulatuses, halli karbonaatse moreeni kuumutuskadu aga suurenes $8,6\%$ võrra (tabel 1). Raske lõimisega gleistunud ja gleimulla mineraalhorisontidest pärinevate proovipalade kuumutuskadu korduvatel määramistel hoopis vähenes. Toodu viitab sellele, et alahapendiliste ühendite hapendumisega kaasnev massi suurenemine ületas ühendite lagunemise ja lendumise ga kaasneva.

Eeltoodu väärib arvestamist kuumutuskao määramisel (konstantse kaaluni püüdlemisel ja uurimistulemuste täpsuse hindamisel).

Mulla karakteristikuna on kuumutuskadu väga erineva arvulise suurusega näitaja (tabel 2). Selle määrajana etendavad juhtivat osa kord ühed, kord teised mulla spetsiifilised omadused. **Karbonaadivabadest mineraalhorisontidest** pärinevate proovide kuumutuskadu (ka hügroskoopses) seostub mulla granulomeetrilise koostise ühe kesksema näitaja, füüsikalise savi (fraktsioon $< 0,01\text{ mm}$) osakaaluga mullas (pinnases). Üldistaval kujul on seosed nimetatud näitajate vahel väljendatavad võrranditena (joon. 1).

Organo-akumulatiivsetest (*in situ*) horisontidest (A_{org}) pärinevate proovide kuumutuskao erinevuste peamiseks põhjuseks on orgaanilise aine erinev osakaal. Madala orgaanilise aine sisaldusega muldades võib selle mõju kuumutuskao määrajana olla väiksem granulomeetrilise koostise omast. Turvasjates ja turvasmuldades on põhiline osa kuumutuskao tingitud orgaanilisest aine, mis kuumutamisel põleb.

Seos kuumutuskao ja C_{org} vahel ei ole lineaarne (joon. 2, 3). See on seletatav tõsiasjaga, et orgaanilise aine osakaalu suurenemisega mullas (amplituudis $1..98\%$) muutub ka selle koostis. Kõrge orgaanilise aine sisaldusega muldade, s.o. soostunud ja soomuldade orgaaniline aine on normaalsest madalama hapendumisastmega (Ponomareva, 1967). C_{org} määramisel märgpõletamise (hapendamise) teel saadakse tegelikust suuremad näitajad.

Vaatamata menetluse nimetatud puudusele kehtib igal juhul seaduspärasus: mida suurem on orgaanilise aine sisaldus mullas, seda suurem on kuumutuskadu. Samas suunas muutub ka suhe $1,72C_{org}$: kuumutuskadu (joon. 4). Toodu osutab sellele, et mida suurem on orgaanilise aine sisaldus ja sellega koos kuumutuskadu (turvasjad ja turvasmullad), seda enam alahindab kordaja 1,72 orgaanilise aine tõelist sisaldust mullas.

Tabel 1. Näiteid kuumutuskao muutumisest korduvatel määramistel 700 °C juures
Table 1. Examples of ignition loss changes in repeated measurements at 700 °C

| Proovi nr. <i>No of sample</i> | Iseloomustus <i>Character of soil</i> | Vahe esimese ja viienda määramise tulemustes %* <i>Difference in the results of the first and the fifth measurements, in percentage*</i> |
|-----------------------------------|---|---|
| 20399 | kambriumi savi; Cg / <i>Cambrian clay</i> ; Cg | -0,043 |
| 18714 | viirsavi; CG / <i>Claciolacustrine clay</i> ; CG | -0,137 |
| 18721 | viirsavi; G / <i>Claciolacustrine clay</i> ; G | -0,178 |
| 18803 | punakas pruun moreen, B / <i>reddish brown morain</i> ; B | +0,005 |
| 20400 | kambriumi liivakivi / <i>Cambrian sandstone</i> | +0,010 |
| 19872 | devoni liiv, G / <i>Devonian sand</i> ; G | +0,015 |
| 19873 | devoni savi; D / <i>Devonian clay</i> ; D | +0,183 |
| 20669 | turvas; 0...25 cm / <i>Peat</i> ; 0...25 cm | +0,330 |
| 20458 | moreen; A1 1...10 cm / <i>Morain</i> ; A2 1...10 cm | +0,643 |
| 20462 | hall moreen; C _{karb} / <i>Grey morain</i> ; C _{carb} | +8,586 |

* Arvanded on ümardatud tuhandikule protsendile. / *Numerical data are rounded to a thousandth percent.*

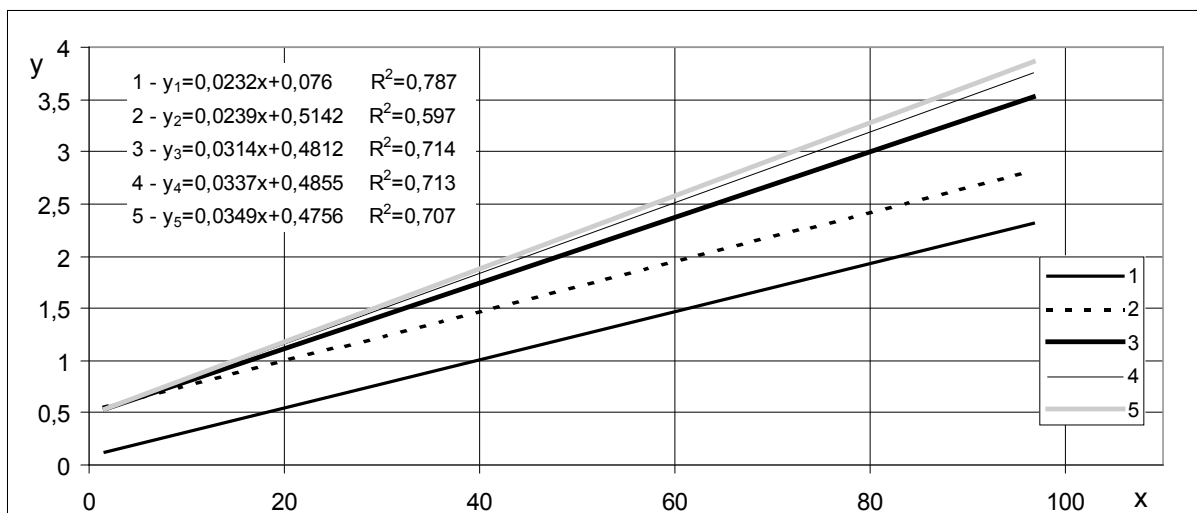
Tabel 2. Näiteid mitmesuguste muldade hügrokoopsusest ja kuumutuskao
Table 2. Examples of the hygroscopy and ignition loss of various soils

| Proovi nr. <i>No. of sample</i> | Horisont ja sügavus m <i>Horizon and depth, m</i> | Frakts. <0,01, % <i>Fraction <0,01, %</i> | pH _{KCl} <i>pH_{KCl}</i> | C _{karb} % <i>C_{carb}, %</i> | C _{org} % <i>C_{org}, %</i> | Hügrokoopsus % <i>Hygroscopy, %</i> | Kuumutuskadu temperatuuril °C <i>Ignition loss at temperature, °C</i> | | | |
|------------------------------------|--|---|--|---|---|--|--|------|------|------|
| | | | | | | | 500 | 700 | 900 | 1100 |
| 20401 | D; >10 | 2,5 | 6,2 | 0,0 | 0,0 | 0,03 | 0,17 | 0,18 | 0,18 | 0,19 |
| 18316 | B; 0,5 | 6,4 | 4,8 | 0,0 | <0,2 | 0,38 | 0,19 | 0,21 | 0,22 | 0,22 |
| 18809 | A ₂ ; 0,4 | 14,7 | 4,6 | 0,0 | <0,3 | 0,25 | 0,83 | 0,86 | 0,89 | 0,90 |
| 20063 | B; 0,5 | 23,5 | 6,0 | 0,0 | <0,3 | 0,55 | 1,05 | 1,11 | 1,15 | 1,17 |
| 18027 | A ₁ ; 0,25 | 40,7 | 5,9 | 0,0 | <0,3 | 1,00 | 1,52 | 1,75 | 1,85 | 1,86 |
| 18711 | G; 0,9 | 52,7 | 5,2 | 0,0 | <0,3 | 2,22 | 2,89 | 2,99 | 3,13 | 3,15 |
| 18721 | G; 0,65 | 83,7 | 5,7 | 0,0 | <0,3 | 3,17 | 3,91 | 4,06 | 4,11 | 4,15 |
| 20448 | A ₁ ; 0,25 | 32,7 | 6,5 | 0,0 | 1,32 | 1,75 | 4,81 | 5,40 | 5,72 | 5,78 |
| 20447 | A ₁ ; 0,15 | 33,2 | 6,6 | 0,0 | 2,36 | 2,12 | 6,67 | 7,13 | 7,44 | 7,75 |
| 20446 | A ₁ ; 0,05 | 31,1 | 6,2 | 0,0 | 3,32 | 2,23 | 9,02 | 9,35 | 9,63 | 9,77 |
| 20457 | AT; 0,25 | 76,4 | 5,8 | 0,0 | 3,75 | 4,40 | 12,9 | 13,9 | 14,4 | 14,6 |
| 20456 | AT; 0,15 | 73,8 | 5,9 | 0,0 | 6,06 | 4,96 | 20,1 | 20,2 | 20,7 | 20,9 |
| 20455 | AT; 0,05 | 66,9 | 6,1 | 0,0 | 8,65 | 5,40 | 24,4 | 25,0 | 26,3 | 26,6 |
| 20668 | T; 0,15 | T | 6,0 | 0,0 | 27,6 | 6,56 | 39,5 | 41,1 | 41,3 | 41,5 |
| 20669 | T; 0,15 | T | 5,7 | 0,0 | 37,1 | 7,96 | 50,1 | 51,8 | 52,0 | 52,3 |
| 20458 | A ₁ ; 0,1 | ls ₁ | 6,9 | <1,0 | 3,5 | 0,96 | 9,64 | 9,77 | 9,80 | 9,80 |
| 20462 | Cg; 0,9 | ls ₂ | 7,4 | 8,6 | <0,2 | 0,25 | 0,88 | 1,12 | 10,2 | 10,3 |

T – turvas; ls₁ – kerge liivsavi; ls₂ – keskmine liivsavi. / *T – peat; ls₁ – sandy loam; ls₂ – sandy silt loam.*

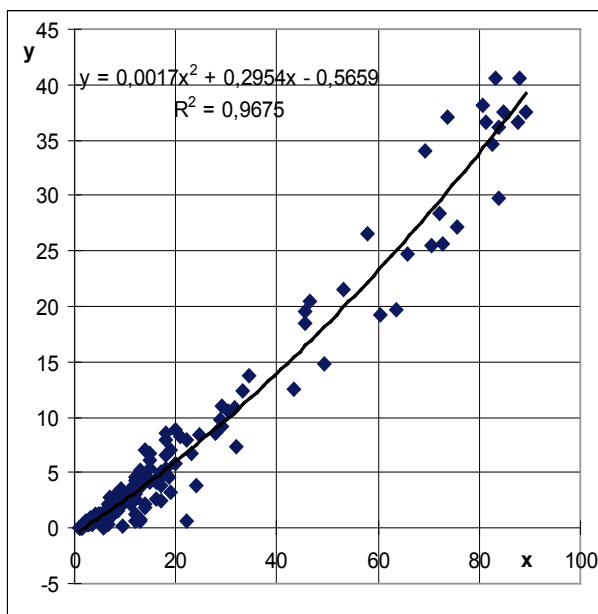
Karbonaatsete muldade kuumutuskadu võib moodustada kuni 50% (karbonaatide lagunemisel lenduv CO₂) kuiva mulla massist. Lubjakivis võib see teoreetiliselt olla kuni 60%.

Kuivatamisel ja kuumutamisel esiletulevad muutused mullaproovis on üldiselt teada. Kuivatamisel kuni 105-kraadisel temperatuuril eraldub hügrokoopsusvesi. Selliselt kuivatatud mulda on õige nimetada kuivaks mullaks (mitte absoluutkuivaks mullaks). Temperatuuri tõustes üle 105 °C jätkub vee eraldumine: vahemikus 105...300 °C eraldub mineraalide kristallisatsioonivesi, 300...800...850 °C vahemikus mineraalide konstitutsioonivesi (Arinuškina, 1970). Pärast nende veekategooriate eemaldumist võib proovipala nimetada absoluutkuivaks prooviks.



Joonis 1. Mullamassi kadu (y) kuumutamisel erinevatel temperatuuridel. 1 – 105 °C juures (hügrooskoopsus y_1); 2 – 500 °C (y_2); 3 – 700 °C (y_3); 4 – 900 °C (y_4); 5 – 1100 °C (y_5); x – füüsikalise savi (<math><0,01\text{ mm}</math>) protsent mulla peeneses (<math><1,0\text{ mm}</math>)

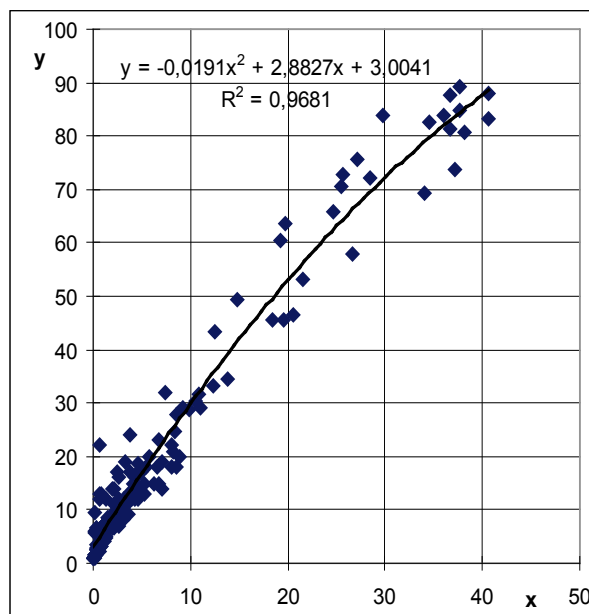
Figure 1. The loss of soils mass (y) in ignition at different temperatures. 1 at 105 °C (hygroscopicity, y_1); 2 at 500 °C (y_2); 3 at 700 °C (y_3); 4 at 900 °C (y_4); 5 at 1100 °C (y_5) x – percentage of clay (<math><0,01\text{ mm}</math>) in fine earth (<math><1,0\text{ mm}</math>)



Joonis 2. C_{org} protsent (y) kuumutuskao (700 °C) suhtes mittekarbonaatsetes muldades

$y = C_{org} \%$; x – kuumutuskadu %

Figure 2. Percentage C_{org} (y) in relation to ignition loss (x) in non-carbonated soils



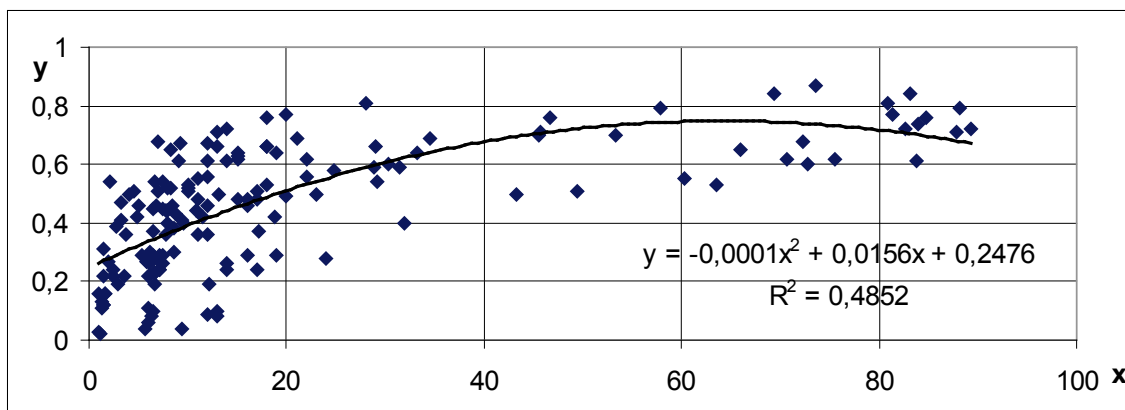
Joonis 3. Kuumutuskadu (y) C_{org} (x) suhtes mittekarbonaatsetes muldades

Figure 3. Ignition loss (y) in relation to C_{org} (x) in non-carbonated soils

Magneesiumkarbonaadi lagunemine algab temperatuuril 350 °C, kaltsiumkarbonaadi lagunemine temperatuuril 825 °C (Handbook..., 1955). Orgaanilise aine lagunemine algab temperatuuri tõustes üle 105 °C, põhiline osa sellest põleb ära kuumutamisel kuni 500 °C juures. Orgaanilise aine täieliku põlemise kindlustab kuumutamine temperatuuril 950 °C.

Vaadeldud on kuumutuskao põhilised komponendid. Peale nende kätkeb kuumutuskadu endas mulla massi vähenemise (kuumutamisel) teiste mineraalsete ja orgaanilises aines sisalduvate mineraalainete täieliku või osalise lendumise arvel, mis algab kuumutamisel erinevatel temperatuuridel.

Eeltooduga on seletatav kuumutuskao erinevused ja selle muutumine kuumutamisel järjepanu tõstetud temperatuuridel (500, 700, 900, 1100 °C) või korduval kuumutamisel sama temperatuuri juures.



Joonis 4. Suhe humus ($1,72 C_{org}$) : kuumutuskadu (y) sõltuvalt kuumutuskao (x) mittekarbonaateses muldades
Figure 4. The humus ($1,72 C_{org}$) : ignition loss (y) ratio as a function of ignition loss (x) in non-carbonated soils

Kokkuvõte ja järeldused

1. Orgaanilise aine poolest vaestes muldades on kuumutuskao erinevused tingitud peamiselt mulla mineraalosa kuumutamisel esiletulevatest muutustest. Karbonaadivabades muldades seostub kuumutuskadu (0,2...4,0%) kõige tihedamalt füüsikalise savi osakaaluga mulla peeneses (joon. 1). Karbonaateses orgaanilise aine poolest vaestes muldades moodustab kuumutuskao põhilise osa karbonaatide lagunemisel lenduv CO_2 , mille osakaal mullas võib Eestis olla kuni 40% mulla massist.

2. Orgaanilise aine poolest rikastes karbonaadivabades muldades seostub kuumutuskadu (kuni 98%) peamiselt orgaanilise aine osakaaluga mullamassis, väljendatuna C_{org} -na või humusena ($1,72 C_{org}$) (joon. 2 ja 3).

3. Suhe $1,72 C_{org}$: kuumutuskadu (joon. 4) osutab sellele, et mida suurem on orgaanilise aine sisaldus mullas, seda enam alahindab kordaja 1,72 orgaanilise aine tegelikku osakaalu mullas.

4. Karbonaadivabade liiv-, turvastunud ja turvasmuldade kuumutuskadu väljendab orgaanilise aine osakaalu (sisaldust) tõepärasemalt kui C_{org} või humus ($1,72 C_{org}$).

Kirjandus

Аринушкина: Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. – Москва, 1970. – 407 с.

Gedroits: Гедроитц К. К. Избранные сочинения 2. – Москва, 1955. – 605 с.

Handbook of Chemistry and physics. – USA, 1955. – 1500 p.

Ронюмарева: Пономарева В. В., Плотникова Т. А. Некоторые данные о степени внутримолекулярной окисленности гумуса различных типов почв. – Почвоведение, № 7, с. 85...95, 1967.

Ignition Loss as an Analytical Characteristic of Soil

R. Kask, H. Niine

Summary

1. In soils poor of organic matter differences of ignition loss are caused mainly by changes taking place during heating the mineral part of the soil. In non-carbonated soils ignition loss (0.2...4.0%) is closely connected with the percentage of clay in their fine earth content (<0.01) (Figure 1). In carbonated soils of low organic matter content ignition loss is mainly due to CO_2 that evaporates when carbonates disintegrate. CO_2 may form up to 40% of the total soil mass.

2. Ignition loss in non-carbonated soils of high organic matter content is mainly related to the organic matter content in soil mass, expressed as C_{org} (Figure 2, 3) or as humus ($1.72 C_{org}$).

3. The ratio $1.72 C_{org}$: ignition loss (Figure 4) indicates that the larger the proportion of organic matter in the soil the more the coefficient 1.72 underestimates the actual matter content.

4. In non-carbonated sand, peaty and peaty-bog soils ignition loss is a better indicator of the organic matter content than C_{org} or humus.