

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ОЦЕНОК ЗАПАСОВ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В МАСШТАБАХ УГОДИЙ

© 2023 г. В. П. Самсонова<sup>a, \*</sup>, Ю. Л. Мешалкина<sup>a, b</sup>, В. А. Добровольская<sup>a</sup>,  
М. И. Кондрашкина<sup>a</sup>, С. Е. Дядькина<sup>a</sup>, О. И. Филиппова<sup>a</sup>,  
Д. Г. Кротов<sup>c</sup>, Т. М. Морозова<sup>c</sup>, П. В. Красильников<sup>a</sup>

<sup>a</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, ул. Тимирязевская, 49, Москва, 127434 Россия

<sup>c</sup>Брянский государственный аграрный университет,  
ул. Советская, 2а, Кокино, Брянская область, 243365 Россия

\*e-mail: vkbun@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 21.06.2023 г.

Проведено исследование источников неопределенности оценки запасов органического углерода в слое 0–30 см в масштабах площадки опробования (100 × 100 м), заложенной на дерново-подзолистой окультуренной почве (Albic Glossic Retisol (Aric, Loamic, Ochric)). В эксперименте использовали два способа отбора проб: классический по 10-сантиметровым слоям из прикопок и буром на глубину 0–30 см. Плотность почвы определяли методом Качинского, содержание углерода – методом Тюрина. Часть проб дополнительно проанализировали в Брянском государственном аграрном университете. Оценены неопределенности, связанные с природным варьированием, пробоподготовкой и собственно аналитическим процессом. Аналитическая неопределенность измерения плотности в условиях проведенного эксперимента не зависела от глубины опробования и составляла около 6%. Аналитическая погрешность по методу Тюрина не отличалась в разных лабораториях. Ее вклад составлял 5–9% от общей дисперсии содержания органического углерода почвы на участке. Неопределенность пробоподготовки обусловливала от 11 до 26%, природное варьирование – от 49 до 68% от общей дисперсии соответственно. Определение содержания углерода в пробах, отобранных буром, когда образец отбирается сразу на 0–30 см, выигрывает в уменьшении промежуточных операций и дает сопоставимые результаты по сравнению с послойным отбором почвенных проб.

**Ключевые слова:** аналитическая погрешность, вклад пробоподготовки, запасы гумуса в условиях воспроизводимости, точность при расчете запасов, доверительный интервал содержания гумуса, дерново-подзолистые почвы

**DOI:** 10.31857/S0032180X23600725, **EDN:** YIXGMW

### ВВЕДЕНИЕ

**Неопределенность данных при проведении долгосрочного мониторинга запасов органического углерода.** В настоящее время мониторинг запасов почвенного углерода является одним из приоритетных направлений почвенных и экологических исследований, поскольку почва выступает как резервуар, который может как консервировать углерод, так и освобождать его в виде парниковых газов, наличие которых в атмосфере способствует, как считается, глобальному потеплению. Для информационной поддержки стратегических решений на национальном уровне необходим качественный мониторинг бюджета углерода в региональном и локальном масштабах. Проблемы мониторинга углерода в природных средах, и, в частности, в почвах, за последние 20 лет рас-

сматривались на нескольких совещаниях европейского и мирового уровня. В обзоре о состоянии мониторинга почвенного углерода в Европе [30] авторы показали, что минимальные обнаруживаемые изменения концентрации углерода значительно различаются между сетями почвенного мониторинга в разных странах.

Информация о потенциальной и фактической способности почв секвестрировать углерод требует понятных протоколов по оценке запасов органического углерода в почве [26]. Это было подтверждено на Глобальном симпозиуме по почвенному органическому углероду, проходившего в Риме в 2017, где одна из основных тем формулировалась как “Измерение, картографирование, мониторинг и отчетность почвенного органического

углерода” (сайт ФАО <https://www.fao.org/about/meetings/soil-organic-carbon-symposium/about/ru/>).

Любым данным о свойствах окружающей среды, в том числе и почвах, присуща *неопределенность*, обусловленная как неоднородностью значений ее свойств на разных масштабных уровнях, так и способами получения информации [7, 9, 23]. Зачастую число, полученное в результате анализа, приписывается объектам, размеры которых на несколько порядков больше анализируемой пробы. Для мониторинга природной среды информация о степени неопределенности данных становится особенно важной в современных условиях, поскольку от результата наблюдений зависят действия, направленные на предотвращение тех или иных возможных негативных явлений.

Изменчивость показателя принято характеризовать его дисперсией, которая может быть представлена в виде суммы генеральных дисперсий  $\sigma_i^2$ , обусловленных разными источниками изменчивости [6, 12, 28].

При конкретном исследовании генеральные дисперсии  $\sigma_i^2$  заменяются на оценки

$$s_{\text{общ}}^2 = s_{\text{анал}}^2 + s_{\text{природн}}^2, \quad (1)$$

где  $s_{\text{общ}}^2$ ,  $s_{\text{анал}}^2$ ,  $s_{\text{природн}}^2$  – это оценки общей, аналитической и природной дисперсии.

Вклады каждой из оценок дисперсий, в свою очередь, могут быть учтены путем постановки специальных экспериментов. В обоих оценках есть, как случайная, так и систематическая составляющая. Оценка случайной составляющей требует постоянства условий эксперимента (объекта исследования, схемы опробования, способа опробования (размер и форма образцов), одинаковой пробоподготовки и метода анализа [6, 13]. Исследование систематической составляющей должно проводиться при разных диапазонах влияющих факторов, например, для разных размеров проб, разных территорий, разных методов анализа и т.п.

**Анализ источников неопределенности запасов органического вещества почвы. Общая формула.** Содержание органического углерода в пахотном слое угодий варьирует в пределах от 7 до 27% [1, 2, 5, 14], поэтому мониторинг его запасов требует знания причин варьирования.

Стандартный метод расчета запаса почвенного органического углерода  $M$  (т/га) в слое учитывает  $C$  – содержание почвенного углерода, %;  $dv$  – плотность сложения почвы, г/см<sup>3</sup>;  $h$  – мощность слоя, см (2):

$$M = C dv h. \quad (2)$$

Для каменистых почв нужно учитывать объем, занимаемый крупными фрагментами, в которых

не содержится углерод [27, 32] поэтому итоговое уравнение выглядит как (3):

$$M = C dv h f, \quad (3)$$

где  $f$  – доля мелкозема в соответствующем объеме почвы. Поскольку каждая из переменных – величина случайная, ее изменчивость в каждой точке почвенного пространства вносит свой вклад в общую неопределенность конечного результата. Стандартная неопределенность измеряется в стандартных отклонениях. В работе [25] приводится пример расчета стандартной неопределенности запаса органического углерода в слое 0–30 см, на основе стандартной неопределенности содержания органического углерода, плотности и каменистости. При содержании углерода 5%, плотности 1.5 г/см<sup>3</sup>, каменистости 10% и соответствующих стандартных отклонениях показателей: 1%, 0.1 г/см<sup>3</sup>, 5%, – запас углерода составил  $203 \pm 44$  т/га, т.е. относительная неопределенность составляет  $44/203 \times 100 \approx 22\%$ . Понятно, что столь большая неопределенность приводит к необходимости увеличения временных промежутков между повторными наблюдениями мониторинга, а также подтверждает необходимость исследования *источников* неопределенностей с целью их уменьшения. Рассмотрим источники неопределенностей при определении запасов органического углерода в почве.

**Неопределенность измерения содержания почвенного органического углерода методом Тюрина.** Многие авторы рекомендуют использовать для определения содержания почвенного углерода сухое сжигание с использованием автоматического С–Н-анализатора согласно ISO 10694-1995 [21, 29]. Однако используются и другие методы: например, метод мокрого озоления, который применяется в двух модификациях, различающихся временем и длительностью обработки почвы раствором дихромата калия. В англоязычных странах – это метод Уолкли–Блэка [21]. В России – это метод Тюрина, регламентированный в ГОСТ 26213-2021 и рекомендованный ФАО [17]. В работе [29] провели сравнение четырех методов определения содержания почвенного углерода, в результате которого выяснилось, что не только разные методы дают неодинаковые результаты на разных почвах, но и соответствие между ними, оцениваемое при помощи коэффициентов корреляции, оказывается неустойчивым для одной той же почвы. Сравнение методов сухого сжигания и двух методов мокрого озоления для почв РФ было проведено в серии экспериментов авторов [31], в результате которых была показана их хорошая сопоставимость и возможность пересчета результатов.

**Роль пробоподготовки.** Аналитическая дисперсия долгое время рассматривалась как дисперсия аналитического процесса, т.е. лабораторного

определения показателя. Однако во второй половине XX в. положение стало изменяться. Работы Пьера Ги и его последователей показали [11, 12, 24, 28], что существенный вклад в общее варьирование вносит пробоподготовка, т.е. из природной изменчивости нужно выделить долю, соответствующую способу опробования и предварительной подготовке проб к анализу.

Таким образом, уравнение (2) переходит в уравнение (4):

$$s_{\text{общ}}^2 = s_{\text{анал}}^2 + s_{\text{пробопод}}^2 + s_{\text{природн.}}^2 \quad (4)$$

Получается, что аналитическая неопределенность измерения складывается из аналитической погрешности и неопределенности пробоподготовки. Например, в работе [33] показано, что при мониторинге общего содержания почвенного углерода в пределах одного сельскохозяйственного выдела предварительная обработка образца (просеивание, измельчение), объем исследуемой навески и выбор аналитического метода являются основными факторами, влияющими на общую неопределенность мониторинга углерода. Расширенная неопределенность мониторинга, то есть 95% доверительный интервал для содержания органического углерода, полученный в результате межлабораторных испытаний (включая отбор проб), составил  $\pm 20\%$ .

**Неопределенность измерения плотности почвы.** Плотность почвы определяется путем отбора проб фиксированного объема [20]. Известно, что точность определений зависит от значений плотности – в пахотном горизонте предлагается использовать буры большего объема, в подпахотных слоях наиболее часто используются почвенные буры объемом 100 см<sup>3</sup>. Рекомендуемая повторность определения – до 10 повторностей в пахотных горизонтах, 2–3 повторности в нижележащих [4, 18]. Локализация повторных отборов проб не указывается в исходной методике. Качественные данные о масштабах неопределенности значений плотности почвы немногочисленны и ограничиваются, как правило, средними значениями и относятся чаще всего к необрабатываемым почвам. Например, в работе [15] показано, что пространственная изменчивость объемной плотности в лесном биогеоценозе составляет около 9% от общего варьирования плотности на глубине 10–14 см, а в статье [3] коэффициент вариации плотности пахотной почвы в пределах угодья не превышает 5%. В другом исследовании [10] приводится значение коэффициента вариации в 7% для агрозема структурно-метаморфического.

**Неопределенность измерения мощности слоя почвы.** Величина погрешности определения мощности слоя будет зависеть от схемы и вида опробования. Если содержание углерода и плотность определяются в отдельных слоях, а размеры этих

слоев фиксируются заранее, то этой погрешностью можно пренебречь, поскольку значения показателей приписываются к центру заранее определенного слоя. Все варьирование, обусловленное неодинакостью глубин опробования, учитывается в вариабельности показателей.

Однако если опробование производится на всю мощность характеризуемого слоя, то здесь определение мощности слоя может давать заметный вклад в неопределенность результата, поскольку неточности пробоотбора будут приводить к тому, что проба может характеризовать разные слои. Особенно заметно влияние мощности отбираемого слоя на почвах с контрастными горизонтами, такими, в частности, как подзолистые и дерново-подзолистые. В этих почвах при отборе проб буром, например, на глубину 30 см изменение мощности горизонта на 1 см может приводить к добавлению до 3% почвенной массы с существенно более низким содержанием органического вещества. Это приведет к снижению содержания органического углерода и, следовательно, потребует более тщательного усреднения первичной почвенной пробы.

Наконец, влияние размеров отбираемых проб может зависеть от состояния увлажнения почв. Для набухающих почв это влияние будет еще более заметным.

**Неопределенность, связанная с долей мелкозема.** Этот источник неопределенности актуален для почв, в которых встречаются крупные фрагменты скальных пород или морены. Для таких почв нужны специальные методы опробования, поскольку размеры фрагментов могут быть сопоставимы с размерами обычных почвенных пробоотборников, предназначенных для отбора проб без каменистости. Погрешность в определении доли мелкозема в конкретной точке может быть невелика, однако на суммарной неопределенности будет сильно сказываться закономерность пространственного распределения крупных фрагментов. Пространственное варьирование такого показателя, как каменистость, практически не исследовано, хотя оно с некоторых случаях может быть главным фактором, обуславливающим неопределенность оценок почвенного углерода.

**Расчет неопределенности запаса углерода.** Поскольку запас почвенного углерода представляет собой многократное косвенное измерение, объединяющее несколько прямых измерений, его неопределенность должна учитывать неопределенности каждого из этих измерений. Формула конечного результата представляет собой произведение, также можно предположить, что свойства имеют нормальное распределение и некоррелированы друг с другом. Стандартная неопределенность может быть найдена по достаточно сложной формуле, основанной на разложении

рядов Тейлора [25]. Приведем упрощенный вариант, для случая, когда не учитывается неопределенность измерения слоя  $h$  (5):

$$\Delta_m = h \sqrt{s_c^2 dv^2 f^2 + C^2 s_{dv}^2 f^2 + C^2 dv^2 s_f^2}, \quad (5)$$

где  $\Delta_m$  (т/га) – стандартная неопределенность в слое  $h$ ,  $C$  – содержание почвенного углерода, %;  $dv$  – плотность сложения почвы, г/см<sup>3</sup>;  $h$  – мощность слоя, см,  $s_c$ ,  $s_{dv}$ ,  $s_f$  – соответствующие стандартные отклонения.

Проще рассчитывается относительная неопределенность запаса углерода  $\varepsilon_M$ , выраженная в %, которая по сути является аналогом коэффициента вариации (5):

$$\varepsilon_M = \sqrt{\varepsilon_c^2 + \varepsilon_{dv}^2 + \varepsilon_h^2 + \varepsilon_f^2}, \quad (6)$$

где  $\varepsilon_c$ ,  $\varepsilon_{dv}$ ,  $\varepsilon_h$ ,  $\varepsilon_f$  – относительные неопределенности измерения (%), соответственно, содержания углерода, плотности, мощности слоя и каменистости. Тогда стандартная неопределенность ( $\Delta_m$ ) может быть найдена согласно уравнению (7):

$$\Delta_m = M \varepsilon_M, \quad (7)$$

где  $M$  – среднее значение запаса углерода.

Для примера из [25] расчеты выглядят следующим образом. Запасы могут быть найдены согласно уравнению (3), стандартную и относительные неопределенности согласно формулам (5–7),

$$M = 5[\%] \times 1.5 \left[ \text{г/см}^3 \right] \times 30 [\text{см}] \times (100 - 10)/100 = 202.5 [\text{т/га}],$$

$$\begin{aligned} \Delta_m &= \\ &= 30 \times \sqrt{0.1^2 1.5^2 0.9^2 + 5^2 0.1^2 0.9^2 + 5^2 1.5^2 0.05^2} = \\ &= 44.1 [\text{т/га}], \end{aligned}$$

$$\varepsilon_Z = \sqrt{\left(\frac{5}{1}\right)^2 + \left(\frac{1.5}{0.1}\right)^2 + \left(\frac{(100 - 10)}{5}\right)^2} = 21.8[\%],$$

$$\Delta_m = 202.5 \times 21.8 = 44.1 [\text{т/га}].$$

Цель настоящего исследования – на конкретном примере оценить точность определения запасов органического вещества почвы на экспериментальной площадке в условиях повторяемости, с максимальным возможным постоянством условий определения, и межлабораторной воспроизводимости, когда происходит смена аналитической лаборатории и оператора.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

**Экспериментальный участок.** Общая характеристика. Экспериментальный участок располагался на одном из полей Учебно-опытного почвенно-экологического центра МГУ им. М.В. Ломоносова (56.0400° N, 37.1662° E). Отбор проб

производили в сентябре 2022 г. Последние три года (2019–2022) поле находилось под паром и регулярно пахалось, до этого много лет поле находилось в залежном состоянии. Рельеф холмисто-волнистый, микрорельеф – борозды вспашки. Согласно классификации 1977 г., почвы относятся к дерново-подзолистым окультуренным почвам (Albic Glossic Retisol (Aric, Loamic, Cutanic, Ochric)).

**Схема отбора образцов.** Пробы почвы отбирались на площадке размером 100 × 100 м в пяти точках (рис. 1). Использовались две схемы опробования: из прикопок и буром. В первой схеме был совмещен отбор проб для определения плотности почвы и содержания органического углерода. Определение плотности почвы проводилось из прикопок в двух параллельных колонках (20 см между пробами) в центрах слоев 0–10, 10–20 и 20–30 см при помощи кольцевого бура объемом 100 см<sup>3</sup>. Высота кольца составляла 5 см. После взвешивания и отбора проб для определения влажности почвенная масса использовалась для определения содержания почвенного углерода. Содержание углерода и плотность, определенные в таком образце, относили ко всему слою мощностью 10 см.

Пробы буром (диаметр бура 4 см, длина 30 см) отбирались рядом с прикопками на всю глубину как единый образец в 3-кратной повторности. Расположение проб из прикопок и образцов, отобранных буром, относительно почвенных горизонтов показаны на рис. 1.

**Пробоподготовка и анализ содержания углерода.** Для всех образцов пробоподготовку проводили одинаково. Почвенную массу доводили до воздушно-сухого состояния, измельчали и просеивали через сито 2 мм, крупные корни удаляли, а мелкие корни отбирали наэлектризованной стеклянной палочкой.

Содержание органического углерода в образцах определяли методом Тюрина в модификации Никитина (нагревали не в водяной бане, а в сушильном шкафу при 140°C) и Орлова-Гриндель (спектрофотометрическое окончание вместо титрования).

Анализ проводился из проб, отобранных для определения плотности с трех глубин (30 проб); и из проб, отобранных буром (15 проб) по схеме двойных проб [12, 22]. Для исключения систематических ошибок при определении содержания углерода пробы исследовали в случайном порядке. Для контроля воспроизводимости образцы из трех прикопок (18 штук) были проанализированы в испытательной лаборатории Брянского государственного аграрного университета (ГАУ). Для определения использована та же самая модификация метода Тюрина.

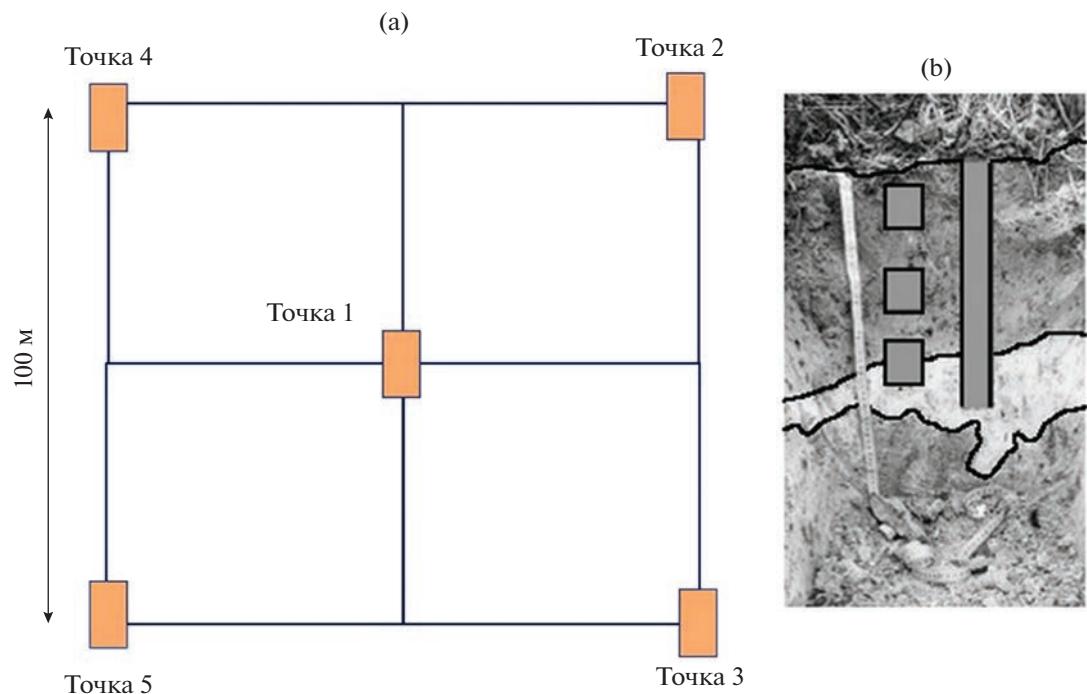


Рис. 1. Характеристика пробоотбора: расположение точек опробования на площадке (а); соотношение образцов из прикопок и образцов, отобранных буром 0–30 см, относительно почвенных горизонтов (б).

**Статистическая обработка данных и расчет запасов углерода.** Основное отличие расчетов запасов углерода в слое 0–30 см для проб из прикопок и проб, отобранных буром, состояло в том, что в первом случае запас почвенного углерода в слое 0–30 см определяли суммированием значений по слоям, а во втором случае – получаемое значение соответствовало почвенной массе, полученной физическим усреднением всего образца. Брали среднюю плотность для всего образца.

Результаты обрабатывали иерархическим дисперсионным анализом [6, 16]. Для плотности рассматривались уровни точка–глубина–повторность (случайность). Для содержания углерода число уровней было увеличено: точка – глубина – повторность полевой пробы – повторность на-вески – аналитическое определение. Уровень

значимости при проверке статистических гипотез был равен 0.05.

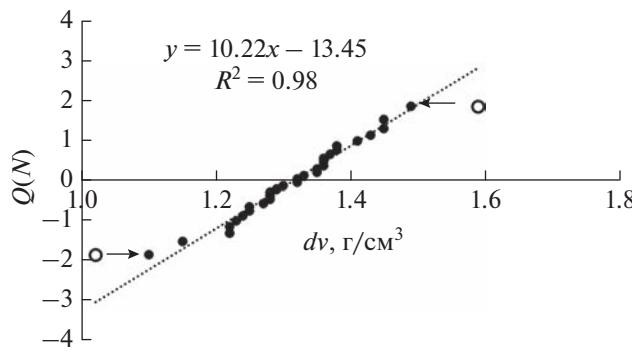
## РЕЗУЛЬТАТЫ

**Анализ неопределенности оценки плотности.** Поскольку пробы отбирались в сентябре, плотность сложения почвы достигла квазиравновесного состояния, так как после весенней вспашки уже прошло больше 3 мес. (табл. 1). С глубиной плотность увеличивалась, достигая сравнительно высоких значений на отметке 30 см. Степень вариабельности в пределах участка 100 на 100 м была невысокой. Однако, следует отметить, что наличие “отскоков” как в области низких, так и в области больших значений (табл. 1) заметно увеличивает коэффициенты вариации, относящиеся к разным глубинам.

Таблица 1. Плотность дерново-подзолистой почвы экспериментального участка

| Глубина, см | Повторность | Точка |                   |                   |      |      | Среднее исходное | Коэффициент вариации | Среднее винзорированное | Коэффициент вариации |
|-------------|-------------|-------|-------------------|-------------------|------|------|------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
|             |             | 1     | 2                 | 3                 | 4    | 5    |                  |                      |                         |                      |
| 0–10        | 1           | 1.28  | 1.28              | 1.27              | 1.43 | 1.25 | 1.26             | 8.0                  | 1.28                    | 6.4                  |
| 0–10        | 2           | 1.28  | <b>1.02*/1.10</b> | 1.25              | 1.22 | 1.23 |                  |                      |                         |                      |
| 10–20       | 1           | 1.15  | 1.36              | 1.35              | 1.32 | 1.41 | 1.31             | 5.8                  | 1.31                    | 5.8                  |
| 10–20       | 2           | 1.32  | 1.37              | 1.22              | 1.33 | 1.29 |                  |                      |                         |                      |
| 20–30       | 1           | 1.24  | 1.45              | 1.38              | 1.45 | 1.36 | 1.38             | 6.9                  | 1.36                    | 5.4                  |
| 20–30       | 2           | 1.3   | 1.36              | <b>1.59*/1.49</b> | 1.35 | 1.38 |                  |                      |                         |                      |

\* Выбивающиеся значения (“отскоки”) выделены жирным.



**Рис. 2.** Нормальный вероятностный график значений плотности почвы ( $dv$ ).  $Q(N)$  — квантили нормального распределения. Незакрашенные точки соответствуют исходным значениям, которые были винзоризованы.

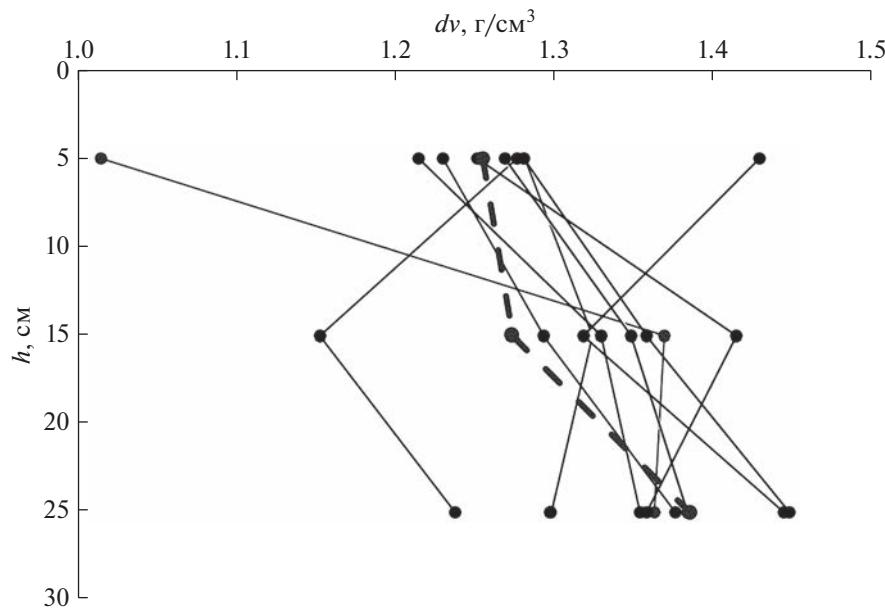
Появление “отскоков” в области низких значений плотности может объясняться попаданием пробы на дернину, а высокие значения в нижней части профиля могут быть отчасти обусловлены попаданием в образец частиц гравия, поскольку плащ покровных суглинков, перекрывающий моренные отложения, на территории УОПЭЦ Чашниково, имеет разную мощность, а на отдельных участках морена даже выходит на дневную поверхность.

Нормальный вероятностный график значений плотности показывает, что все данные, кроме двух экстремумов слева и справа, укладываются на прямую (рис. 2). Применив критерий Диксона [8] к этим данным, получим, что они не вписываются в общее распределение и могут быть удалены из выборки (уровень значимости  $\alpha < 0.05$ ).

Поскольку выборка была небольшой, удаление двух значений могло отразиться на конечных выводах. Поэтому для этих данных была проведена операция *винзорирования*, т.е. замена на значения, соответствующие минимальному и максимальному значению в нормальном распределении с соответствующими параметрами при данном объеме выборки.

Общее среднее для плотности сложения равнялось 1.31 г/см<sup>3</sup>, а коэффициент вариации — 5.8%. Как показывают результаты иерархического дисперсионного анализа влияние и точек опробования, и глубин оказывается незначимым, так как вероятность превышения (*p*-значения) составляет  $\alpha > 0.05$ . Однако средние значения с глубиной меняются, и, если не учитывать возможную пространственную изменчивость плотности, создается полная иллюзия закономерности этого изменения. Можно видеть (рис. 3), что существует некоторая общая тенденция изменения плотности с глубиной, но каждый отдельный профиль плотности отличается от других, и разнообразие этих “индивидуальностей” таково, что общее уравнение зависимости плотности от глубины не обнаруживается. В эту группу профилей укладываются расчетные данные, полученные по функции преобразования (педотрансферной функции), предложенной для дерново-подзолистых почв [19].

Поскольку дисперсионный анализ не позволил выявить влияние ни глубины, ни местоположения точки опробования, можно принять, что



**Рис. 3.** Изменение плотности сложения почвы ( $dv$ ) с глубиной ( $h$ ). Пунктиром выделены расчетные значения по [19].

**Таблица 2.** Результаты иерархического дисперсионного анализа определений плотности

| Источник варьирования | Число степеней свободы | Сумма квадратов | Средний квадрат | F-критерий  | p-значение |
|-----------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-------------|------------|
| Между точками         | 4                      | 0.025           | 0.0062          | 0.54        | 0.71       |
| Между глубинами       | 10                     | 0.115           | 0.0115          | <b>2.05</b> | 0.10       |
| Случайные причины     | 15                     | 0.084           | 0.0056          |             |            |
| Факторы в целом       | 29                     | 0.224           | 0.0077          |             |            |

**Таблица 3.** Результаты иерархического дисперсионного анализа содержания органического углерода для проб, отобранных из прикопок

| Источник варьирования       | Число степеней свободы | Сумма квадратов | Средний квадрат | Критерий Фишера | p-значение   | $\eta^2$ | Дисперсии |
|-----------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|----------|-----------|
| Местоположение точки отбора | 4                      | 2.032           | 0.508           | 8.3             | <b>0.003</b> | 54.4     | 0.018     |
| Глубина                     | 10                     | 0.612           | 0.061           | 4.3             | <b>0.006</b> | 16.4     | 0.006     |
| Повторность в точке отбора  | 15                     | 0.215           | 0.014           | 0.6             | 0.826        | 5.7      | 0.000     |
| Пробоподготовка             | 30                     | 0.681           | 0.023           | 6.9             | <b>0.000</b> | 18.2     | 0.010     |
| Случайность                 | 60                     | 2.032           | 0.508           | 8.3             | <b>0.003</b> | 54.4     | 0.018     |
| Факторы в целом             | 119                    | 0.612           | 0.061           | 4.3             | <b>0.006</b> | 16.4     | 0.006     |

Примечание.  $\eta^2$  – оценка степени влияния, %.

общее варьирование определяют случайные причины. Тогда наилучшей оценкой стандартной неопределенности (стандартное отклонение аналитической погрешности) для плотности будет корень из случайного среднего квадрата из таблицы дисперсионного анализа (табл. 2):

$$s_{\text{аналит}} = \sqrt{0.0056} = 0.075 \left( \text{г}/\text{см}^3 \right).$$

Таким образом, относительная неопределенность будет равна  $0.075/1.32 \times 100 = 5.7 \approx 6\%$ .

Сравнивая с результатами, которые были получены другими авторами [3, 10, 15] можно видеть, что эта величина сравнима с коэффициентами вариации, полученными при анализе различных почв.

**Анализ неопределенности содержания органического углерода почвы (лаборатория МГУ).** Статистические характеристики содержания органического вещества в слое 0–30 см, определенные на площадке  $100 \times 100$  м с использованием разных схем опробования, несколько различаются. Так, для проб из прикопок среднее и дисперсия равняются 1.48% и  $0.032(\%)^2$  соответственно, а для проб, отобранных буром, – 1.28% и  $0.038(\%)^2$ .

Результаты иерархического дисперсионного анализа для органического углерода в пробах, отобранных на плотность из прикопок, показывают, что все рассматриваемые факторы, кроме повторности в точке отбора, оказывают влияние на конечные результаты определения содержания

содержания органического углерода (табл. 3). Больше половины изменчивости значений обусловливает местоположение точки отбора на участке. Как и следовало ожидать, сильно влияет глубина отбора пробы. Повторность в точке отбора не влияет на конечный результат. А вот дисперсия пробоподготовки в три раза превышает дисперсию, обусловленную случайностью.

Результаты иерархического дисперсионного анализа для органического углерода в пробах, отобранных буром, показывают, что все рассматриваемые факторы, включая повторность в точке отбора, оказывают влияние на конечные результаты определения содержания органического вещества (табл. 4).

**Сопоставление результатов разных схем опробования.** Это сравнение (рис. 4) показывает, что вклад случайных факторов почти одинаков, а влияние пробоподготовки оказалось разным. Случайная дисперсия, которая оценивает аналитическую погрешность, в обоих случаях близка.

Используемые схемы анализа для проб в прикопках и проб, отобранных буром, отличаются уровнями агрегации вариабельности. В случае прикопок учитывается глубина слоя, соответствующая отбору пробы, а для образцов, отобранных буром, этот фактор неявным образом включен в повторность в точке отбора. Но если учесть, что фактор повторность в точке отбора для образцов из прикопок не значимый, то вероятно глуби-

**Таблица 4.** Результаты иерархического дисперсионного анализа содержания органического углерода для проб, отобранных буром

| Источник варьирования      | Число степеней свободы | Сумма квадратов | Средний квадрат | Критерий Фишера | p-значение   | $\eta^2$ | Дисперсии |
|----------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|----------|-----------|
| Местоположение             | 4                      | 1.664           | 0.416           | 10.0            | <b>0.002</b> | 72.6     | 0.031     |
| Повторность в точке отбора | 10                     | 0.417           | 0.042           | 3.2             | <b>0.020</b> | 18.2     | 0.008     |
| Пробоподготовка            | 15                     | 0.148           | 0.010           | 5.0             | <b>0.000</b> | 6.4      | 0.005     |
| Случайность                | 30                     | 0.063           | 0.002           |                 |              | 2.8      | 0.002     |
| Факторы в целом            | 59                     | 2.292           |                 |                 |              |          |           |

Примечание.  $\eta^2$  – оценка степени влияния, %.

на отбора пробы неявным образом учитывается в образцах, отобранных буром. Об это свидетельствует и близость дисперсий, соответствующих этим факторам.

Анализируя соотношение дисперсий, обусловленных лабораторной повторностью и случайными причинами для проб, отобранных буром, можно видеть, что оценки неопределенности, связанной с особенностями пробоподготовки, в 2 раза превышают аналитическую погрешность метода. Это подтверждает необходимость уделять особое внимание процессу стандартизации пробоподготовки, что способствует уменьшению общей неопределенности оценки.

Сравнение значений, соответствующих различным способам опробования (из прикопок и буром) в отдельных точках, показывает, что, в четырех точках из пяти, пробы, отобранные буром, дают более низкие значения (табл. 5). Вероятность получения такого исхода в силу случайных причин может быть рассчитана из биномиального распределения. Будем считать, что вероятность от-

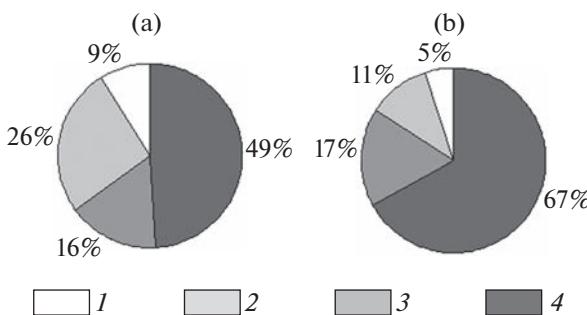
клонений разности результатов в положительную или отрицательную сторону одинакова и равна  $p = 0.5$ . Тогда вероятность получения четырех отрицательных результатов из пяти испытаний будет равна 16%:

$$P_4 = \frac{5!}{4!1!} 0.5^4 \times 0.5^1 = 0.1562,$$

что не дает оснований считать, что такие расхождения маловероятны, т.е. расхождения в одну сторону результатов при разном способе опробования получились чисто случайно. Отметим, что при подобном сопоставлении учитывается лишь знак отклонения, но не его абсолютная величина. Однако появление отрицательных значений весьма вероятно, поскольку образцы, отобранные буром, охватывали всю 30-сантиметровую толщу, а образцы из прикопок соответствовали центрам горизонтов. С одной стороны, отбор проб из центров, сопряженный с оценкой плотности, должен давать более правильные результаты, однако при этом не учитывается контрастность выше- и нижележащих горизонтов по содержанию органического углерода, что демонстрирует рис. 2. Это можно было бы учесть, определив содержание органического углерода в нижележащем горизонте и интерполировав значение на общую глубину.

Сопоставление результатов показывает, что влияние лабораторий на средний уровень значений может быть существенным, поскольку лаборатория Брянского ГАУ в среднем для трех точек дала завышенные результаты. Однако для однозначного утверждения число совместно проанализированных проб мало, поскольку вероятность случайного превышения составляет  $(0.5)^2 = 0.125$ . Тем не менее, возможность смещения оценок всегда нужно иметь в виду.

**Анализ неопределенности содержания органического углерода почвы (Брянский ГАУ).** Иерархический дисперсионный анализ части проб, пере-



**Рис. 4.** Соотношение вкладов факторов (1 – анализ; 2 – пробоподготовка; 3 – повторность в точке отбора; 4 – местоположение точки отбора) в общее варьирование содержания органического углерода в образцах, отобранных из прикопок (а) с глубины 0–10, 10–20 и 20–30 см и буром (б) на глубину 0–30 см.

**Таблица 5.** Средние значения содержания органического вещества в отдельных точках опробования для слоя 0–30 см

| Номер точки   | Пробы, отобранные из прикопок |                           | Пробы, отобранные буром |
|---------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------|
|               | лаборатория МГУ               | лаборатория Брянского ГАУ | лаборатория МГУ         |
| 1             | 1.48                          | 1.58                      | 1.50                    |
| 2             | 1.52                          | Не опр.                   | 1.16                    |
| 3             | 1.69                          | 1.76                      | 1.45                    |
| 4             | 1.31                          | Не опр.                   | 1.17                    |
| 5             | 1.37                          | 1.47                      | 1.10                    |
| Общее среднее | 1.48                          | 1.61                      | 1.28                    |

**Таблица 6.** Иерархический дисперсионный анализ для результатов повторного анализа проб

| Источник варьирования       | Число степеней свободы | Сумма квадратов | Средний квадрат | F   | p            | $\eta^2$ | Дисперсия |
|-----------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----|--------------|----------|-----------|
| Местоположение точки отбора | 2                      | 0.509           | 0.2547          | 3.8 | 0.084        | 46.0     | 0.016     |
| Глубина                     | 6                      | 0.397           | 0.0662          | 3.7 | <b>0.039</b> | 35.9     | 0.005     |
| Пробоподготовка             | 9                      | 0.162           | 0.0180          | 8.3 | <b>0.000</b> | 14.6     | 0.008     |
| Случайность                 | 18                     | 0.039           | 0.0022          |     |              | 3.51     | 0.002     |
| Факторы в целом             | 35                     | 1.107           | 0.0000          |     |              |          |           |

Примечание.  $\eta^2$  – оценка степени влияния, %.

данных в лабораторию Брянского ГАУ, показывает хорошее совпадение с результатами анализа проб из прикопок, что свидетельствует об устойчивости оценок неопределенности. Однако для определений содержания органического углерода в лаборатории Брянского ГАУ фактор “местоположение точки отбора” оказался незначимым (табл. 6). Остальные факторы, как и в ранее рас-

смотренных случаях, оказались значимыми и их дисперсии сравнимы с предыдущими случаями.

Для увеличения числа степеней свободы, с которыми оценивается аналитическая погрешность, можно усреднить дисперсии, соответствующие случайным факторам. Таким образом, средняя аналитическая погрешность  $s_{\text{аналит}}$  содержания органического вещества составляет:

$$s_{\text{аналит}} = \sqrt{(0.0033 \times 60 + 0.0021 \times 30 + 0.0022 \times 18) / (60 + 30 + 18)} = 0.052 (\%),$$

что меньше стандартной неопределенности в условиях межлабораторной воспроизводимости, ГОСТа 26213-2021, которая для разных диапазонов значений содержания составляет около 0.1%.

Суммарная дисперсия, обусловленная пробоподготовкой и случайностью, может быть оценена при помощи усреднения сумм аналитической дисперсии и пробоподготовки, а именно, 0.0130, 0.0070, 0.0099 (%<sup>2</sup>). Эта величина может быть усреднена с соответствующими числами степеней свободы:

$$s_{\text{пробоподг}} = \sqrt{(0.0130 \times 30 + 0.0070 \times 15 + 0.0099 \times 9) / (30 + 15 + 9)} = 0.089 (\%),$$

что так же соответствует стандартной неопределенности в условиях межлабораторной воспроизводимости.

**Сравнение расчетов запасов при разных схемах при условии одинаковой плотности почвы.** Если принять, что средняя плотность и относительная неопределенность плотности одинаковы для всей 30-сантиметровой толщи, то запасы органического углерода на площадке, рассчитанные по разным схемам, будут различаться (табл. 7). Если

пренебречь погрешностями определения мощности слоя и содержания крупных фрагментов, то относительная неопределенность запасов почвенного углерода может быть рассчитана по формуле (5).

Относительные неопределенности средних значений должны быть меньше в  $\sqrt{5}$ , поскольку число точек опробования было равно 5. Умножая средние на относительную неопределенность, получим стандартные неопределенности, а после

**Таблица 7.** Сопоставление результатов определения изменчивости запасов углерода при использовании разных способов опробования

| Показатель                                 | Пробы из прикопок | Пробы, отобранные буром |
|--|-------------------|-------------------------|
| Запас, т/га                                | 58.2              | 50.3                    |
| Относительная неопределенность, %          | 13.4              | 16.4                    |
| Относительная неопределенность среднего, % | 6.0               | 7.4                     |
| Стандартная неопределенность, т/га         | 3.5               | 3.7                     |
| Расширенная неопределенность, т/га         | $58.2 \pm 7.0$    | $50.3 \pm 7.4$          |

умножения на коэффициент 2, получаем относительные вероятностные неопределенности (расширенные неопределенности) с доверительной вероятностью 95%. Таким образом, окончательный результат расчетов средних запасов органического вещества на площадке будет равен  $58.1 \pm 7.0$  т/га для проб из прикопок и  $50.3 \pm 7.4$  т/га для проб, отобранных буром.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное исследование подтверждает, что источник “пробоподготовка”, куда входит высушивание проб, их измельчение и просеивание через сито 2 мм, отбор корней, растирание почвенной массы и отбор проб для анализа обуславливает 11–26% общей вариабельности содержания почвенного углерода (определение методом Тюрина), что превышает собственно аналитическую погрешность. Поэтому приемы, обеспечивающие более тщательную пробоподготовку, могут существенно уменьшить влияние этого источника неопределенности. По-видимому, ключевым моментом здесь является отбор мелких корней. Эта процедура часто пропускается, однако, нельзя не учитывать, что в процессе пробоподготовки хрупкие сухие корешки измельчаются и, становятся трудно заметными. Поэтому использование стеклянной (эбонитовой) палочки для отбора корней стабилизирует значения содержания органического углерода.

Если целью исследования является только оценка содержания углерода в некотором слое, то определение значений в более тонких слоях и последующее суммирование создает иллюзию точности, поскольку суммирование значений в результате сопровождается ростом неопределенности. Временные затраты отбора колонки из трех проб по глубинам из прикопок (если опробование ведется по схеме, изложенной в работе) превышают в 5–7 раз время, затрачиваемое на отбор одного образца буром. Аналитические неопределенности при использовании образцов разной формы оказываются сопоставимыми. То же самое можно сказать и относительно оценки общего варьирования содержания почвенного углерода на участке. Но если простое

определение интересующего показателя сопровождается дополнительными исследованиями, например, оценкой почвенного дыхания в разных почвенных слоях или исследованиями видового состава биоты, тогда затраты на закладку прикопок и отбор проб по слоям будут вполне оправданным.

Неопределенность значения плотности, коэффициент вариации которой не превышает 6% на площадках размером в 1 га, дает небольшой вклад в неопределенность оценки запаса углерода, так что с чисто практической точки зрения знание значений плотности в каждой точке отбора мало уменьшают неопределенность расчетов запаса углерода. Затраты на определение плотности в точках отбора проб для определения углерода несопоставимы со снижением ошибки запасов.

Аналитические погрешности метода Тюрина оказались практически одинаковыми в двух лабораториях, но средние значения содержания органического вещества, определенные в лаборатории Брянского ГАУ, были систематически выше, чем в лаборатории факультета почвоведения МГУ. Однако этот факт можно рассматривать лишь как направление для дальнейшего исследования, поскольку повторность для статистического заключения была недостаточной.

Непременным условием мониторинга почвенных показателей является определение содержания органического углерода в сертифицированных лабораториях, соблюдение случайного порядка анализируемых проб, обязательное наличие контрольных проб в аналитических партиях и контроль повторяемости для каждой партии проб путем добавления анонимных повторных проб.

Любое очень точное определение почвенного показателя в то же время может быть неправильным, если пробоотбор, метод (или лаборатория) вносят систематическое отклонение. Систематическая погрешность всегда трудно определима.

Структурирование неопределенностей позволяет оценить природное варьирование на экспериментальной площадке. Оказывается, что его оценивание при помощи разных схем опробования дает близкие результаты. Возможно, это позволит сравнивать разные ландшафты именно по

величине природного варьирования анализируемого показателя, вычленив эту часть общей изменчивости и тем самым лучше ориентироваться в процессах, обусловливающих это варьирование.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пространственное варьирование почвенного свойства на некоторой территории может быть структурировано в зависимости от факторов, его обуславливающих. Поскольку информация о почвенном теле получают в виде результата анализа почвенных образцов (единичных или смешанных), первый уровень факторов – это возможные ошибки, связанные с выполнением протокола конкретного анализа почвенной массы, которые в общем могут быть названы аналитической погрешностью. Максимальную относительную неопределенность для каждого анализа обычно можно найти в соответствующем ГОСТе. Ошибки этого уровня для обычных анализов не превышают 10–15% и часто учитываются при интерпретации результатов.

Второй уровень – это ошибки, связанные с пробоподготовкой. Этот фактор неопределенности может вносить большой вклад, но зачастую считается, что он уже учтен в блоке аналитических ошибок. Например, отбор корней при анализе содержания органического вещества, степень предварительного измельчения и способ отбора аналитической пробы из подготовленного для анализа образца может обуславливать большой разброс значений. Этот фактор обычно совсем не учитывается, хотя, как показано выше, может составлять 10% и более от общего варьирования.

Третий уровень – это отбор проб в поле. В зависимости от того, отбирались ли пробы из разрезов или почвенная пробы формировалась при смешивании нескольких проб, по фиксированым глубинам или по почвенным горизонтам и так далее, ошибки могут быть разными и, как следствие, получаемые результаты могут быть несопоставимыми. Так, сравнение данных, полученных в единичном разрезе, со смешанной пробой, полученной на угодье, может приводить к ошибочным выводам, поскольку отдельный разрез не может отражать всего многообразия свойств угодья.

Следующий уровень – уровень территориальный. Это может быть сельскохозяйственное угодье, несколько угодий, регион и так далее.

Степень влияния каждого фактора можно учесть путем иерархического дисперсионного анализа, однако его применимость ограничивается требованиями независимости наблюдений, одинаковости дисперсий по градациям факторов и соответием закону распределения свойства

нормальному распределению. По крайней мере, эти требования должны быть проверены перед проведением анализа или известны из предыдущих исследований.

Поскольку при расчетах запасов углерода используются такие величины, как мощность слоя, плотность и каменистость, они также вносят вклад в общую неопределенность результата. Поэтому суммарная неопределенность результата может быть большой. Использование смешанных проб и специальных схем опробования в ряде случаев позволяет существенно уменьшить эти неопределенные.

Таким образом, представление о почве зависит от способа получения информации об объекте. Однако этот факт не всегда учитывается в почвенных исследованиях. Для оценки влияния факторов разной природы необходимо четкое разделение масштабов возможных аналитических погрешностей и действительных изменений. Анализ источников неопределенностей, связанных с получением первичной информации, должен быть неотъемлемым этапом любых почвенных исследований.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках реализации важнейшего инновационного проекта государственного значения “Разработка системы наземного и дистанционного мониторинга пульв углерода и потоков парниковых газов на территории Российской Федерации, обеспечение создания системы учета данных о потоках климатически активных веществ и бюджете углерода в лесах и других наземных экологических системах” (рег. № 123030300031-6).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белобров В.П. Варьирование некоторых химических и морфологических свойств дерново-подзолистых почв в пределах элементарных почвенных ареалов и классификационных групп // Почвенные комбинации и их генезис. М.: Наука, 1972. С. 115–123.
2. Березовский В.А., Семенов В.А., Политанская В.В. Пространственная вариация содержания гумуса в почвах разной степени оккультуренности // Свойства почв, их изменение при оккультуривании и влияние на урожай в Северо-западной зоне РСФСР. Л.: СЗНИИСХ, 1984. С. 33–39.
3. Бурлакова Л.М., Морковкин Г.Г., Куврае В.А., Овчинов И.И., Тонких В.В. Варьирование влажности и плотности почвы в агроценозе пшеницы // Вестник Алтайского гос. аграрного ун-та. 2003. № 2. С. 39–41.

4. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы определения физических свойств почв и грунтов. М.: Высшая школа, 1961. 345 с.
5. Гомпа О.Н. Структура пространственной неоднородности содержания гумуса в пахотном слое дерново-подзолистой почвы в пределах одного поля. Дис. ... канд. биол. наук: 06.01.03. М., 2004. 120 с.
6. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 320 с.
7. Дмитриев Е.А. Теоретические и методологические проблемы почвоведения. М.: ГЕОС, 2001. 376 с.
8. Заляжный В.В. Статистические методы контроля и управления качеством. Архангельск: Архангел. гос. техн. ун-т, 2004. 87 с.
9. Козловский Ф.И., Роде А.А. Выбор участков для стационарных исследований, их первичное изучение и организация наблюдений на них // Принципы организации и методы стационарного изучения почв. М.: Наука, 1976. С. 62–94.
10. Липатов Д.Н., Щеглов А.И., Манахов Д.В., Завгородняя Ю.А., Брехов П.Т. Пространственное варьирование содержания бенз(а)пирена и свойств агрозема вблизи Южно-Сахалинской ТЭЦ // Почвоведение. 2015. № 5. С. 633–640.
11. Магнуссон Б., Эрнермарк У. Руководство Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC: Пригодность аналитических методов для конкретного применения. Руководство для лабораторий по валидации методов и смежным вопросам. Киев: ООО “Юрка Любченка”, 2016. 96 с.
12. Рэмзи М., Эллисон С. Руководство Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC: Неопределенность измерения, связанная с отбором пробы. Руководство по методам и подходам. Киев: ООО “Юрка Любченка”, 2015. 156 с.
13. Савкова Е.Н. Систематизация подходов к причинно-следственному моделированию неопределенности при отборе проб и пробоподготовке // Стандартизация. 2019. № 1. С. 33–44.
14. Самсонова В.П., Мешалкина Ю.Л., Дмитриев Е.А. Структура пространственной вариабельности агрохимических свойств пахотной дерново-подзолистой почвы // Почвоведение. 1999. № 11. С. 1359–1366.
15. Сибуль Р.А. Особенности пространственного варьирования некоторых физических свойств дерново-подзолистой почвы в лесном биогеоценозе. Автореф. дис. ... биол. наук. М., 1981. 28 с.
16. Сnedекор Дж.У. Статистические методы в применении к исследованиям в сельском хозяйстве и биологии / Пер. с англ. В.Н. Перегудова. М.: Сельхозиздат, 1961. 503 с.
17. Стандартная рабочая методика для органического углерода почвы. Спектрофотометрический метод Тюрина. Рим: ФАО, 2021. 26 с.
18. Учебное руководство к полевой практике по физике почв / Под ред. А.Д. Воронина. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 90 с.
19. Честных О.В., Замолотчиков Д.Г. Зависимость плотности почвенных горизонтов от глубины их залегания и содержания гумуса // Почвоведение. 2004. № 8. С. 937–844.
20. Шеин Е.В. Курс физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.
21. Arrouays D., Saby N.P.A., Hakima B., Jolivet C., Ratié C., Schrumpf M., Merbold L., Gielen B., Gogo S., Delpierre N., Vincent G., Klumpp K., Loustau D. Soil sampling and preparation for monitoring soil carbon // Int. Agrophys. 2018. 32. P. 633–643.  
<https://doi.org/10.1515/intag-2017-0047>
22. Ellison S.L.R., Williams A. Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM, 2012. 141 p.
23. FAO. Soil Organic Carbon Mapping Cookbook. 2nd Edition, Italy, Rome: FAO. 223 p.
24. Gy P. Sampling of heterogeneous and dynamic material systems. Theories of heterogeneity, sampling and homogenizing. Amsterdam: Elsevier, 1992. 654 p.
25. Hengl T., MacMillan R.A. Predictive soil mapping with R. Wageningen: OpenGeoHub foundation, 2019. 370 p.
26. Minasny B., Malone B.P., McBratney A.B., Angers D.A., Arrouays D., Chambers A., Chaplot V. et al. Soil carbon 4 per mille // Geoderma. 2017. V. 292. P. 59–86.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.01.002>
27. Poeplau Ch., Vos C., Don A. Soil organic carbon stocks are systematically overestimated by misuse of the parameters bulk density and rock fragment content // Soil. 2017. 3. P. 61–66.  
<https://doi.org/10.5194/soil-3-61-2017>
28. Ramsey M.H. Sampling the environment: twelve key questions that need answers // Geostandards and Geoanalytical Research. 2004. V. 28. P. 251–261.  
<https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2004.tb00741.x>
29. Roper W.R., Robarge W.P., Osmond D.L., Heitman J.L. Comparing four methods of measuring soil organic matter in North Carolina soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 2019. V. 83. P. 466–474.  
<https://doi.org/10.2136/sssaj2018.03.0105>
30. Saby N., Bellamy P., Morvan X., Arrouays D., Jones R.J.A., Verheijen F., Kibblewhite M., Verdoort A., Üveges J.B., Freudenschuss A., Simota C. Will European soil-monitoring networks be able to detect changes in topsoil organic carbon content? // Global Change Biology. 2008. V. 14. P. 2432–2442.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2008.01658.x>
31. Shamrikova E.V., Kondratenok B.M., Tumanova E.A., Vanchikova E.V., Lapteva E.M., Zonova T.V., Lu-Lyan-Min E.I., Davydova A.P., Libohova Z., Suvannang N. Transferability between soil organic matter measurement methods for database harmonization // Geoderma. 2022. V. 412. P. 115547.
32. Stolbovoy V., Montanarella L., Filippi N., Jones A., Gallego J., Grassi G. Soil sampling protocol to certify the changes of organic carbon stock in mineral soil of the European Union. Version 2. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2007. 56 p.
33. Tirez K., Vanhoof C., Siegfried H., Deprost P., Swerts M., Joost S. Estimating the Contribution of Sampling. Sample Pretreatment and Analysis in the Total Uncertainty Budget of Agricultural Soil pH and Organic Carbon Monitoring // Commun. Soil Sci. Plant Analysis. 2014. V. 45. P. 984–1002.  
<https://doi.org/10.1080/00103624.2013.867056>

## An Investigation of the Organic Carbon Stocks Estimates Uncertainty on a Fields Scale

V. P. Samsonova<sup>1,\*</sup>, J. L. Meshalkina<sup>1,2</sup>, V. A. Dobrovolskaya<sup>1</sup>, M. I. Kondrashkina<sup>1</sup>, S. E. Dyadkina<sup>1</sup>,  
O. I. Filippova<sup>1</sup>, D. G. Krotov<sup>3</sup>, T. M. Morozova<sup>3</sup>, and P. V. Krasilnikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup>Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy, Moscow, 127550 Russia

<sup>3</sup>Bryansk State Agrarian University, Kokino village, 243365 Russia

\*e-mail: vkbun@mail.ru

A study of the uncertainty sources in the assessment of organic carbon stocks in a layer of 0–30 cm at the scale of the sampling area ( $100 \times 100$  m) laid on soddy-podzolic cultivated soil (Albic Glossic Retisol (Aric, Loamic, Ochric)) was carried out. In the experiment, two sampling methods were used – the classic 10-cm layers from profiles and with an auger to the depth of 0–30 cm. The soil bulk density was determined by the Kachinsky method, the carbon content was determined by the Tyurin method. Some of the samples were additionally analyzed at the Bryansk State Agrarian University. The uncertainties associated with natural variation, sample preparation and the proper analytical process are estimated. The analytical uncertainty of the bulk density under the conditions of the experiment did not depend on the sampling depth and amounted to about 6%. The analytical uncertainty of Tyurin's method did not differ in two laboratories. Its contribution was 5–9% of the total variation of the soil organic carbon content in the area. The uncertainty of sample preparation determined from 11 to 26%, natural variation – from 49 to 68% of the total variance, respectively. Determination of the carbon content in the samples taken by the auger, when the sample is taken immediately at 0–30 cm, wins in reducing intermediate operations and gives comparable results compared to layer-by-layer sampling. The uncertainty of sample preparation determined from 11 to 26%, natural variation – from 49 to 68% of the total variance, respectively. Determination of carbon content in samples taken by auger, when the sample is taken immediately at 0–30 cm, wins in reducing intermediate operations and gives comparable results compared to layer-by-layer soil sampling.

**Keywords:** analytical error, contribution of sample preparation, humus stocks under reproducibility conditions, accuracy of stocks estimation, humus stock confidence interval