

**А.А. Сутягин, В.В. Меньшиков**

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ  
ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПОЧВ**

**МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ**  
**ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**А.А. Сутягин, В.В. Меньшиков**

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ**  
**ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПОЧВ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

Челябинск  
2022

**УДК 631.41 (076)(021)**

**ББК 28.081.2я73**

**С 90**

Сутягин, А.А. Лабораторные работы по химическому анализу почв: учебное пособие / А.А. Сутягин, В.В. Меньшиков. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2022. – 162 с. – Текст: непосредственный.

**ISBN 978-5-907611-28-3**

Пособие предназначено для методического обеспечения лабораторных занятий по дисциплине «Химия окружающей среды» и включает в себя описание лабораторных работ по разделу «Химия почв». Целью сборника является повышение эффективности самостоятельной подготовки студентов к выполнению лабораторных работ и анализу полученных экспериментальных результатов. Каждая работа сопровождается теоретическим введением и вопросами для предварительной подготовки, вопросами и задачами для самостоятельного решения, направленными на контроль за полнотой выполнения работы и усвоения изучаемого материала.

Издание предназначено как для организации аудиторной и внеаудиторной работы студентов педагогических вузов, обучающихся по профилям подготовки бакалавров «Биология. Химия» и «Природопользование», а также по профилю подготовки магистратуры «Естественно-географическое образование».

Пособие может быть полезно учителям школ и преподавателям учреждений дополнительного образования при организации внеурочной и исследовательской деятельности со школьниками, направленной на исследование объектов окружающей среды.

Рецензенты: Сыромолотов А.В., канд. хим. наук, доцент ЧелГУ  
Лисун Н.М., канд. пед. наук, доцент ЮУрГГПУ

**ISBN 978-5-907611-28-3**

© Сутягин А.А., 2022

© В.В. Меньшиков, 2022

© Издательство Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета, 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	5
<b>РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОТБОРУ ПРОБ ПОЧВ И ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА</b> .....	7
<b>ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ</b> .....	13
<b>Лабораторная работа 1</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ	13
<b>Лабораторная работа 2</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ В ПОЧВЕ .....	29
<b>Лабораторная работа 3</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ .....	39
<b>Лабораторная работа 4</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЧВЕННОГО ГУМУСА .....	45
<b>Лабораторная работа 5</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ ПОЧВ	60
<b>Лабораторная работа 6</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИИ СРЕДЫ ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖЕК ...	70
<b>Лабораторная работа 7</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ ПОЧВ .....	77
<b>Лабораторная работа 8</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ПОЧВЕ .....	82
<b>Лабораторная работа 9</b>	
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО АЛЮМИНИЯ В ПОЧВЕ .....	89

<b>Лабораторная работа 10</b>	
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ О-ФЕНАНТРОЛИНА .....	96
<b>Лабораторная работа 11</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММОНИЙНОГО АЗОТА С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА .....	103
<b>Лабораторная работа 12</b>	
ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НИТРИТОВ В ПОЧВЕ .....	110
<b>Лабораторная работа 13</b>	
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТНОГО АЗОТА В ПОЧВЕ .....	116
<b>Лабораторная работа 14</b>	
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ В ПОЧВЕННОЙ ВЫТЯЖКЕ А.Т. КИРСАНОВА .....	123
<b>Лабораторная работа 15</b>	
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТОВ В ПОЧВЕ АЦИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ .....	132
<b>Лабораторная работа 16</b>	
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ В ПОЧВЕ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ .....	139
<b>Лабораторная работа 17</b>	
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ В ПОЧВЕ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ .....	144
<b>РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА .....</b>	151
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....</b>	153
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b>	155
Приложение 1. СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ .....	155

## **ВВЕДЕНИЕ**

Учебное пособие является продолжением учебного пособия «Лабораторные работы по химии окружающей среды (химия воды)», выступая в качестве сопровождения лабораторного практикума «Химия окружающей среды». В данном пособии содержится описание приемов отбора проб для проведения аналитических исследований количественного химического состава почв, основных методик, применяемых при выполнении их химического анализа, а также теоретический материал и контрольные вопросы для подготовки и отчета при выполнении лабораторных работ.

Химический анализ почв выступает в качестве одного из популярных направлений исследования объектов окружающей среды, широко используемых в реализации научно-исследовательской и проектной деятельности обучающихся. Несмотря на то, что методы, используемые для проведения данного анализа, во многом совпадают с методами анализа воды, специфика почвенной системы требует особых подходов как к получению почвенных вытяжек (перевода элементов в доступные для анализа формы), так и для выполнения расчетов и интерпретации результатов анализа.

Химический анализ почв выступает одним из важнейших этапов при решении задач, направленных на изучение экологических проблем, возникающих при

взаимодействии человека и биосферы, и поиск путей их решения. При этом в особом ракурсе рассматриваются и конкретизируются представления о химическом составе природной среды и происходящих в ней химических процессах. Выполнение данного анализа позволяет студентам овладеть основными методами качественного и количественного анализа химического состава природных сред и контроля за его изменением на основе межпредметных представлений химии, физики, биологии и географии.

## **РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОТБОРУ ПРОБ ПОЧВ И ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

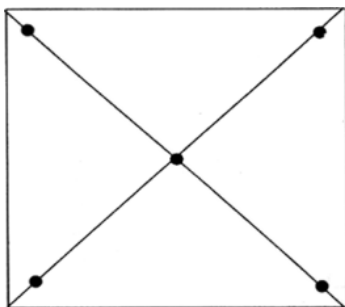
Целью отбора проб почв является получение дискретной пробы, наиболее объективно отражающей химическое состояние почв на определенной территории. Отбор проводится с элементарных участков – наименьшей площади, которую можно охарактеризовать одной объединенной пробой почвы. При выборе местоположения отбора проб необходимо выбрать участок, характеризующийся однородностью почвенного и растительного покрова (отбор смешанной пробы производится только на основе почв одного типа и подтипа). Если исследуемый участок характеризуется разнообразием почвенного покрова или рельефа, то для его исследования готовится несколько смешанных проб, отобранных на участках с идентичными характеристиками.

Для выполнения химического анализа с целью определения загрязнения почв от источников антропогенного воздействия пробные площадки располагают вдоль вектора «розы ветров». Для проведения контроля сельскохозяйственных почв закладывают не менее одной пробной площадки размером не менее  $10 \times 10$  м на каждые 0,5–20,0 га территории (в зависимости от задач исследования). При контроле загрязнения почв в зоне влияния промышленного объекта площадки закладывают на площади, равной 3-кратной величине санитарно-защитной зоны. Для контроля санитарного состояния небольших



площадей почв на территориях со специфичными видами использования (детские сады, игровые площадки, свалки мусора и т.д.) размер пробной площадки составляет не более  $5 \times 5$  м. При определении точек отбора необходимо избегать участков, резко отличающихся от средних характеристик всей территории (низины, бугры, овраги и т.д.), зон вблизи дорог, свалок мусора, костров, площадок для удобрений.

Схема расположения точек отбора образцов определяется конфигурацией исследуемой территории. На узком и вытянутом в длину пространстве, как правило, используют ленточное расположение точек отбора вдоль территории, желательно, посередине. В случае территории, ограниченной квадратом, применяют шахматное расположение точек отбора. На очень больших площадях отбор проб проводится по одной или двум диагоналям. На практике широко применяется метод конверта (рис. 1):



• – точки отбора индивидуальных образцов

Рисунок 1 – Расположение точек отбора проб с элементарного участка по методу конверта

Вокруг каждой из пяти точек делается по четыре прикопки или закладывается по 4 почвенных разреза.

На пробных площадках производится отбор точечных проб из одного или нескольких слоев (почвенных горизонтов).

Для этого на исследуемом участке закладывается почвенный разрез, внутри которого выделяются почвенные горизонты. Для его выполнения намечается прямоугольник 120–150 × 60–80 см. Лицевой стороной разреза, по которой проводится определение и описание горизонтов, является короткая сторона, обращенная к солнцу.

Закладка почвенного разреза выполняется с помощью чистой лопаты. Для обеспечения более быстрого восстановления почвы после отбора при подготовке разреза с отмеченной площади аккуратно снимается слой дернины. По мере заглубления почва выбрасывается из разреза на боковые стенки, при этом почву гумусового горизонта и почвы более глубоких горизонтов желательно размещать по разные стороны разреза. По окончании описания и отбора проб в разрез сбрасывают сначала почвы глубинных горизонтов, затем гумусовый слой, а закопанный разрез покрывают дерниной, которую притаптывают.

При наличии возможно выполнение отбора почвенного профиля, из которого затем возможен отбор отдельных проб, с помощью почвенного бура – почвенного пробоотборника, представляющего собой вытянутую металлическую трубку, один из концов которой заострен. Внутри трубки, вдоль её оси, размещён поворотный механизм, благодаря которому осуществляется забор почв на разную глубину. При отборе проб буром (диаметром 4,5–5,0 см) смешанный образец составляет из 20 кернов (уколов), отобранных через равные промежутки по диагонали пробной площадки (примерно через 7–10 м).

Перед проведением отбора проб проводится описание почвенного горизонта по морфологическим признакам: строение почвы (генетические горизонты), мощность (глубина) разреза и отдельных горизонтов, окраска, влажность, механи-

ческий состав, структура, сложение, новообразования и включения.

Отбор точечных проб после описания разреза выполняются ножом или шпателем. При этом, также как и при дальнейшем составлении объединенной пробы, необходимо исключить возможность вторичного или дополнительного загрязнения почв. Так, точечные пробы для определения тяжелых металлов, необходимо отбирать инструментом, не содержащим металлов (например, полиэтиленовым или полистирольным). Пробы для определения летучих химических веществ сразу помещают в закрывающуюся тару (стеклянные банки с притертыми пробками), заполняя ее полностью. Пробы для определения пестицидов не следует отбирать в полиэтиленовую или пластмассовую тару.

Глубина отбора проб может определяться типом почв и характером их использования:

- на пахотных почвах – на глубину пахотного слоя;
- на сенокосах и пастбищах – из гумусо-аккумулятивного горизонта, но не глубже 10 см;
- на болотных почвах – из верхнего торфяного слоя 0–20 см;
- на многолетней залежи – в поверхностных слоях 0–10 см.

Глубина отбора может определяться и задачами исследования:

- для исследования рН почвы, потребности в известковании, обеспеченности питательными элементами, в том числе органическим веществом, содержание цинка – с глубины 0–20 см;

– для изучения накопления питательных веществ в почвах, длительное время не используемых в сельском хозяйстве – с глубины 5–10 см;

– для точного определения содержания нитратного азота в корневой зоне растений – с глубины 90 см;

– для контроля загрязнения поверхностно распределяющимися веществами (нефть, нефтепродукты), тяжелыми металлами – из слоев 0–5 и 5–20 см, массой не более 200 г каждая;

– для контроля загрязнения легко мигрирующими веществами – по генетическим горизонтам на всю глубину почвенного профиля (в зависимости от мощности почвенных горизонтов они могут быть разделены на отдельные слои).

Из 5–8 точечных проб готовится одна смешанная проба (при высокой пестроте агрохимических показателей объединенная проба может состояться из 20–40 точечных проб). Если в пределах элементарного участка располагаются несколько почвенных контуров, то объединенные пробы отбирают с преобладающего контура. Масса объединенной пробы не должна быть менее 400 г (желательно, около 1 кг).

Для выполнения операций анализа пробы почв проходят предварительную подготовку для придания им качеств, обеспечивающих получение наиболее точных результатов. Пробы одного вида измельчаются методом истирания, и, после удаления посторонних примесей, просеиваются через сита с диаметром отверстий 1 мм. Прошедшие через сито фракции квартуют. Для этого измельченный материал тщательно перемешивают, рассыпают ровным тонким слоем в виде квадрата или круга, который делят на четыре сектора. Содержимое двух противоположных секторов отбрасывают, а две оставшиеся части перемешивают. Оставшаяся после

2–3-кратного квартования почва разравнивается на бумаге, условно делится на 6–9 квадратов, из центра которых берется одинаковый размер образца почвы массой около 500 г.

Полученную почву высушивают до суховоздушного состояния для предотвращения протекания биохимических процессов, искажающих химический состав, а также для получения однородной массы почвы в образцах разной степени увлажнения. Возможна осушка проб почв в шкафах с вентиляцией при температуре не выше 40 °С, так как температурный перегрев может сопровождаться изменением форм и растворимости химических соединений.

# ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ

## Лабораторная работа 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ

**Цель работы:** ознакомиться с полевыми и лабораторными методами определения гранулометрического состава почв.

### **Задачи работы**

1. Конкретизировать понятие о природных гетерогенных системах на примере почвы.
2. Изучить классификацию почвенных частиц с позиции гранулометрического состава.
3. Рассмотреть понятие о гранулометрическом составе как физической характеристике, определяющей химические свойства почв.
4. Рассмотреть роль гранулометрического состава в формировании почвенного плодородия.
5. Закрепить навыки седиментационного анализа.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Классификация механических элементов почвы.
2. Классификация почв по гранулометрическому составу. Состав отдельных гранулометрических фракций.
3. Роль гранулометрического состава в формировании физико-химических свойств почв и почвенного плодородия.

4. Понятие о первичных и вторичных почвенных минералах. Характеристика их важнейших представителей.

5. Общие принципы методов седиментационного анализа.

### **Теоретическое введение**

Твердая фаза почвы состоит из разнообразных по величине механических элементов различного происхождения – обломков минералов и горных пород, органического вещества и органоминеральных соединений. Основой их образования является материнская порода, постоянно преобразующаяся в процессе почвообразования за счет физических, физико-химических и химических процессов: дробление, растворение, гидролиз, осаждение, гумификация, перемещения тонких механических элементов.

Н.А. Качинский классифицировал механические элементы почвы по размеру (таблица 1):

Таблица 1 – Классификация механических элементов почвы (по Н.А. Качинскому)

Механические элементы	Диаметр частиц, мм
Скелет почвы	
Камни	Более 3
Гравий	1–3
Мелкозем почвы	
Песок	0,05–1
Пыль	0,001–0,05
Ил	менее 0,001

Совокупность частиц с диаметром менее 0,01 мм составляет физическую глину, а более 0,01 мм – физический песок.

На основе содержания в мелкоземе почвы механических фракций различных размеров происходит описание гранулометрического состава почвы. Классификация выполняется по содержанию фракций физического песка и физической глины (таблица 2):

Таблица 2 – Классификация почв по механическому составу (по Н.А. Качинскому)

Название почв по гранулометрическому составу	Содержание физической глины, %		
	Подзолистые почвы	Степные почвы, красноземы, желтоземы	Солонцы, солонцеватые почвы
Песок рыхлый	0–5		
Песок связный	5–10		
Супесь	10–20		10–15
Суглинок легкий	20–30		15–20
Суглинок средний	30–40	30–45	20–30
Суглинок тяжелый	40–50	45–60	30–40
Глина легкая	50–65	60–75	40–50
Глина средняя	65–80	75–85	50–65
Глина тяжелая	Более 80	Более 85	Более 65

Различные гранулометрические фракции отличаются по минералогическому составу. Так, песчаная фракция и фракция крупной пыли состоят из обломков горных пород и минералов, среди которых преобладает кварц и полевые шпаты. В составе средней пыли преобладает слюда. Тонкая пыль характеризуется отсутствием кусочков горных пород, резким уменьшением количества кварца, наличием как первичных, так и вторичных минералов. В данной фракции появляется органическое вещество. Фракция ила представлена преимущественно вторичными



глинистыми минералами, гумусовым и органо-минеральным веществом, наличием поглощенных оснований и почвенных карбонатов. В этой фракции сконцентрированы почвенный азот, фосфор и другие элементы питания растений.

Различия в минеральном составе обуславливают различия физических свойств гранулометрических фракций. Так, песчаная и крупнопылевая фракции имеют очень высокую водопроницаемость, свободно фильтруют воду, не набухают, не пластичны. Средняя пыль лучше удерживает влагу, обладает слабой водопроницаемостью. Ее частицы не способны к коагуляции и структурообразованию, а образованные ими почвы легко распыляются, склонны к уплотнению и образованию сплошной корки. Тонкая пыль характеризуется относительно высокой дисперсностью, в ней появляется способность к коагуляции и структурообразованию, развивается явление набухания, усадки, низкой водопроницаемости, липкости, трещиноватости, плотного сложения. Илистые частицы образованы почвенными коллоидами, обладают громадной удельной поверхностью (плазма почвы), обуславливая поглощательную способность почвы по отношению к ионам. Скоагулированные оструктуренные частицы ила придают почвам экологически оптимальные условия влаго- и воздухообеспеченности, а бесструктурный дезагрегированный ил превращается в твердую сплошную массу с ограниченным влаго- и воздухообменом. Это сплошная, вязкая, липкая, набухающая при увлажнении и сильно растрескивающаяся при высыхании глинистая масса.

Гранулометрический состав играет существенную роль при регулировании водного режима почв и скорости их просыхания, что учитывается при проведении оросительных и осушительных мелиораций. Он определяет различное

сопротивление почв воздействию почвообрабатывающих орудий в связи с неодинаковой липкостью и плотностью песчаных и глинистых почв. Песчаные и супесчаные почвы легко поддаются обработке, в связи с чем они называются легкими, а тяжелосуглинистые и глинистые почвы – тяжелыми.

Существенную роль играет гранулометрический состав в тепловых свойствах почв: легкие почвы относятся к более «теплым», т.е. быстрее оттаивают и прогреваются, а тяжелые почвы считаются «холодными».

С гранулометрическим составом связана обеспеченность почв питательными элементами. Обычно, чем легче гранулометрический состав, тем меньше в почвах гумуса и элементов питания растений. По мере возрастания количества илистых частиц увеличивается потенциальное плодородие. Очень тяжелые глинистые почвы могут содержать много гумуса и элементов питания, но снижают свое плодородие из-за ухудшения физических свойств (слитые почвы черноземной полосы и долин рек, серые и бурые лесные почвы, каштановые почвы сухих степей). Негативное влияние высокого содержания глинистых частиц может быть компенсировано их хорошей оструктуренностью (структурированные черноземы, сероземы с карбонатной микроагрегатностью).

Предварительное определение гранулометрического состава проводят полевыми методами. Использование сухого метода позволяет ориентировочно отнести почву к одной из категорий путем обычного растирания между пальцами. При этом для разных групп характерны следующие характеристики:

– песчаные почвы состоят только из песчаных зерен с небольшой примесью пылеватых и глинистых частиц, почва бесструктурная, не обладает связностью;

– супесчаные почвы легко растираются между пальцами, в растертом состоянии явно преобладают песчаные частицы, заметные даже на глаз;

– суглинистые почвы дают тонкий порошок, в котором прощупывается некоторое количество песчаных частиц;

– глинистые почвы с большим трудом растираются, но в растертом состоянии ощущается однородный тонкий порошок.

Вариантом сухого метода является метод «зеркала»: комки воздушно-сухой почвы размером с горошину растирают пальцами и высыпают на сухую ладонь. Почву втирают указательным пальцем в кожу, ладонь переворачивают и встряхивают, получая на ладони «зеркало» за счет оставшихся в бороздках и порах кожи мелких частиц физической глины. По «зеркалу» определяют гранулометрический состав почвы:

- рыхлые пески – отсутствует или очень слабое;
- связные пески – слабое, редкое, но ясно заметное;
- супеси – ясно заметное, прерывистое;
- легкие суглинки – хорошее, почти сплошное;
- средние суглинки – сплошное.

Данный метод не подходит при определении тяжелых почв, имеющих хорошо выраженную микроструктуру. Они могут дать прерывистое «зеркало», что ошибочно укажет на более легкий гранулометрический состав.

Простым приближенным методом является смачивание небольшой щепотки почвы водой с последующим растиранием на ладони. При этом рыхлые пески не оставляют почти никакого следа, связные – слегка ее загрязняют, а супеси загрязняют ладонь сильнее. Легкие и средние суглинки почти, а тяжелые – целиком замазывают кожу. Глины образуют однородную мажущуюся массу.

Распространенный вариант приближенного определения – мокрый способ «шнура». Для этого почву смачивают водой (сильнокарбонатные – 8–10 %-м раствором соляной кислоты) и разминают пальцами до консистенции теста, из которого раскатывают между ладонями шнур, сворачивая его в кольцо толщиной около 3 мм и диаметром около 3 см. По образованию шнура и виду кольца определяют механический состав:

- песок – шнур не образуется;
- супесь – зачатки шнура;
- легкий суглинок – шнур дробится при раскатывании;
- средний суглинок – шнур сплошной, кольцо при свертывании распадается;
- тяжелый суглинок – шнур сплошной, кольцо с трещинами;
- глина – шнур сплошной, кольцо цельное.

Более точное определение гранулометрического состава проводят в лаборатории, разделяя почвы на фракции. Песчаные и более крупные частицы отделяют ситовым методом. Разделение пылеватых и глинистых частиц проводят вариантами седиментационного анализа, в основе которого лежит закон Стокса, согласно которому скорость оседания (седиментации) частиц в воде пропорциональна их размеру и массе, что описывается формулой (1):

$$V = K \cdot r^2, \quad (1)$$

где  $V$  – скорость оседания частиц;

$K$  – константа, определяемая природой осаждаемых частиц и жидкой фазы;

$r$  – радиус осаждаемых частиц.

Значение константы К определяется по формуле (2):

$$K = \frac{0,222g(d-d_1)}{\eta}, \quad (2)$$

где g – ускорение силы тяжести;

d – плотность частицы;

d<sub>1</sub> – плотность жидкой среды;

η – коэффициент вязкости жидкости.

Вариантом седиментационного анализа является метод пипетки в варианте Н.А. Качинского, основанный на зависимости, существующей между скоростью падения частицы в столбе жидкости и ее диаметром. Из почвы ситовым методом (диаметр отверстий 1 мм) отбирают песчаную фракцию. После взмучивания пиррофосфатной суспензии почвы (5–20 см<sup>3</sup> пиррофосфата на 10 г почвы) в воде в мерном цилиндре через определенные промежутки времени с разной глубины отбирают пипеткой объемом 25 см<sup>3</sup> пробы почвенной суспензии (таблица 3).

Таблица 3 – Сроки и глубины взятия проб по методу Н.А. Качинского

Плотность С твердой фазы почвы, г/см <sup>3</sup>	№ пробы	Диаметр частиц, мм, менее	Глубина погружения пипетки, см	Время отстаивания при температурах		
				15°С	20°С	25°С
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
2,4	1	0,05	25	149 с	132 с	117 с
	2	0,01	10	24 мин 51 с	21 мин 59 с	19 мин 33 с
	3	0,005	10	1 ч 39 мин	1 ч 28 мин	1 ч 18 мин
	4	0,001	7	29 ч 00 мин	25 ч 28 мин	22 ч 49 мин

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
2,5	1	0,05	25	139 с	123 с	109 с
	2	0,01	10	23 мин 12 с	20 мин 31 с	18 мин 15 с
	3	0,005	10	1 ч 33 мин	1 ч 22 мин	1 ч 13 мин
	4	0,001	7	27 ч 04 мин	23 ч 56 мин	21 ч 17 мин
2,6	1	0,05	25	130 с	115 с	103 с
	2	0,01	10	21 мин 45 с	19 мин 44 с	17 мин 06 с
	3	0,005	10	1 ч 27 мин	1 ч 17 мин	1 ч 08 мин
	4	0,001	7	25 ч 22 мин	22 ч 26 мин	19 ч 57 мин
2,7	1	0,05	25	123 с	109 с	97 с
	2	0,01	10	20 мин 28 с	18 мин 06 с	16 мин 06 с
	3	0,005	10	1 ч 21 мин	1 ч 12 мин	1 ч 05 мин
	4	0,001	7	23 ч 53 мин	21 ч 07 мин	18 ч 48 мин

Определение плотности твердой фазы почвы проводится экспериментальными методами или используются средние значения, применяемые для отдельных типов почв (таблица 4):

Таблица 4 – Средние значения плотности твердой фазы для почв различных типов

Глубина, см	Тип почв				
	Легкие всех типов	Подзолистые и серые лесные	Черноземы обыкновенные	Черноземы южные	Каштановые
0–20	2,60–2,65	2,60	2,40	2,55	2,60
20–40	2,65	2,65	2,50	2,60	2,65
40–100	2,65	2,70	2,65	2,65	2,70
100	2,65	2,70	2,70	2,70	2,75

После упаривания проб и высушивания остатка проводят гравиметрическое определение массовой доли частиц каждой пробы по формуле (3):

$$n_i = \frac{100 \cdot K m_i \cdot V}{m \cdot V_i}, \quad (3)$$

где  $n_i$  – содержание частиц  $i$ -ой пробы, %;

$K$  – коэффициент пересчета на сухую почву;

$m_i$  – масса  $i$ -ой пробы, г;

$V$  – объем суспензии в цилиндре,  $\text{см}^3$ ;

$m$  – навеска почвы, взятая для анализа, г;

Содержание фракций находят по разности:

– для крупной пыли:  $n_1 - n_2$ ;

– для средней пыли:  $n_2 - n_3$ ;

– для мелкой пыли:  $n_3 - n_4$ .

Содержание ила равно содержанию частиц  $n_4$ .

Содержание частиц крупного песка ( $n_{\text{ПК}}$ ) находят по отношению массы фракции, задержанной на сите, к общей массе почвы, взятой для анализа. Остаток от суммы всех фракций представляет собой содержание фракции мелкого песка.

Определив содержание каждой фракции, находят общее содержание физической глины в почве и, используя данные табл. 2, дают ей название по гранулометрическому составу.

Данная методика требует больших затрат времени, в связи с чем, при выполнении лабораторных работ может быть использован более быстрый метод Б.И. Рутковского, основанный на способности глинистых частиц почв набухать в воде. Метод позволяет проводить определение без подсушивания почв и без последующего взвешивания фракций. Точность метода составляет  $\pm 5\%$ .

**Обеспечивающие средства:** 1) фарфоровая ступка; 2) пестик с резиновым наконечником; 3) сито с диаметром отверстий 0,5 мм; 4) мерные цилиндры  $V = 100; 25; 10 \text{ см}^3$ ; 5) деревянная палочка; 6) химические стаканы  $V = 150 \text{ см}^3$ ;  $V = 500 \text{ см}^3$ ; 7) секундомер; 8) линейка; 9) технические весы; 10) хлорид кальция, 5 % раствор; 11) дистиллированная вода.

**Задание:** определить гранулометрический состав исследуемого почвенного образца.

### **Содержание работы**

Методом квартования готовят почвенный образец массой примерно 30 г.

#### *Определение содержания фракции крупнее 0,5 мм*

Взятую на технических весах навеску воздушно-сухой почвы массой 30 г растирают в фарфоровой ступке пестиком с резиновым наконечником и просеивают через сито 0,5 мм до полного освобождения песчаных зерен.

Фракцию частиц крупнее 0,5 мм взвешивают и находят ее процентное содержание.

#### *Определение содержания песчаной фракции*

Просеянную массу высыпают в мерный цилиндр емкостью  $100 \text{ см}^3$ . Для уплотнения массы дном цилиндра



осторожно постукивают о мягкую подкладку или о ладонь. Объем уплотненной массы должен составить  $10 \text{ см}^3$ .

В цилиндр вносят  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и деревянной палочкой растирают частицы почвы до тех пор, пока на стенках цилиндра не перестанут образовываться мазки глины.

Дополняют объем воды до  $100 \text{ см}^3$ , содержимое размешивают палочкой и отстаивают 90 с, после чего  $70\text{--}75 \text{ см}^3$  суспензии сливают. В цилиндр снова доливают воды до  $100 \text{ см}^3$ , операция повторяется до тех пор, пока жидкость после отстаивания не станет почти прозрачной.

Суспензию сливают до отметки объема  $15 \text{ см}^3$ , содержимое взмучивают, доливают водой до  $30 \text{ см}^3$ , и смесь сливают через 30 с. Отмучивание производят до полного осветления жидкости, после чего воду доливают до объема  $100 \text{ см}^3$ , содержимое отстаивают и определяют объем песка, осевшего на дно цилиндра. Если нижняя часть цилиндра лишена делений, то объем измеряют при помощи линейки, предварительно определив ширину одного деления цилиндра в миллиметрах.

Находят процентное содержание фракции  $0,05\text{--}0,5 \text{ мм}$ , считая, что 100 % частиц соответствует объем  $10 \text{ см}^3$ .

#### *Определение содержания глинистой фракции*

В цилиндр переносят оставшуюся часть просеянной навески. Объем почвенной массы после уплотнения должен быть равным  $5 \text{ см}^3$ . Цилиндр заполняют дистиллированной водой до объема  $50 \text{ см}^3$ , анализируемый материал растирают палочкой.

К полученной суспензии добавляют  $3 \text{ см}^3$  раствора хлорида кальция. Суспензию размешивают, доводят водой до объема  $100 \text{ см}^3$  и оставляют отстаиваться в течение 24 ч. После отстаивания измеряют объем набухшей массы и

определяют прирост объема на 1 см<sup>3</sup> первоначального объема по формуле (4):

$$K_V = \frac{V_1 - V_0}{V_0}, \quad (4)$$

где  $K_V$  – прирост объема на 1 см<sup>3</sup>;

$V_0$  – начальный объем анализированного материала;

$V_1$  – объем набухшей массы после 24-часового отстаивания.

Содержание частиц глинистой фракции определяют по формуле (5):

$$x = 22,7 \cdot K_V, \quad (5)$$

где  $x$  – содержание глинистых частиц, %;

$K_V$  – прирост объема на 1 см<sup>3</sup>.

Оставшуюся часть от суммарного содержания всех фракций составляют частицы пылеватой фракции.

Наименование почвы по полученным результатам проводят на основе классификации В.В. Охотина (таблица 5).

Таблица 5 – Классификация почв по механическому составу (по В.В. Охотину)

Наименование	% частиц менее 0,005 мм (глина)	% частиц 0,005–0,05 мм (пыль)	% частиц 0,05–2 мм (песок)
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Тяжелая глина	>60	Не регламентируется	
Глина	30–60	–	Больше, чем пылеватых
Глина пылеватая	30–60	Больше, чем песчаных	–
Суглинок тяжелый	20–30	–	Больше, чем пылеватых
Суглинок пылеватый тяжелый	20–30	Больше, чем песчаных	–
Суглинок средний	15–20	–	Больше, чем пылеватых

Окончание таблицы 5

1	2	3	4
Суглинок пылеватый средний	15–20	Больше, чем песчаных	–
Суглинок легкий	10–15	–	Больше, чем пылеватых
Суглинок пылеватый легкий	10–15	Больше, чем песчаных	–
Супесь тяжелая	6–10	–	Больше, чем пылеватых
Супесь пылеватая тяжелая	6–10	Больше, чем песчаных	–
Супесь легкая	3–6	–	Больше, чем пылеватых
Супесь легкая пылеватая	3–6	Больше, чем песчаных	–
Песок пылеватый	<3	Больше, чем песчаных	–
Песок	<3	–	Больше, чем пылеватых

**Оформление результатов**

Приведите результаты экспериментально полученных определений и выполненные расчеты процентного содержания каждой из указанных в работе фракций. Полученные результаты определений заполните в виде таблицы 6.

Таблица 6 – Содержание механических элементов в исследуемой почве

Содержание фракций механических элементов, %			
крупнее 0,5 мм	песчаная (крупнее 0,05 мм)	глинистая (менее 0,005 мм)	пылеватая (0,05–0,005 мм)

По результатам определений назовите анализируемый образец почв по классификации В.В. Охотина.

### **Контрольные вопросы**

1. Дайте определение понятию о гранулометрическом составе, первичных и вторичных минералах и опишите роль почвообразующих пород в формировании механического состава почв.

2. Опишите роль гранулометрического фракционного состава в формировании физико-химических свойств почв.

3. Опишите варианты изменения гранулометрического состава по профилю почв.

4. Как изменяется время отбора частиц определенного диаметра при проведении анализа: а) в чистой воде; б) в 1 % растворе пиррофосфата натрия; в) в 1 % растворе ортофосфата натрия? Ответ поясните.

5. Опишите физико-химическую сущность методов, лежащих в основе определения гранулометрического состава почв.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. В таблице 7 приведены характеристики гранулометрического состава карбонатной почвы и содержание карбонатов в отдельных фракциях. Рассчитайте гранулометрический состав почвы (%) в ее начальном состоянии и после удаления карбонатов реакцией с соляной кислотой.

Таблица 7 – Гранулометрический состав и содержание карбонатов в гранулометрических фракциях карбонатной почвы

Содержание	Гранулометрическая фракция		
	песок	пыль	глина
Содержание в почве, % по массе	51	26	23
Содержание CaCO <sub>3</sub> , % по масса	5	10	20

2. Используя данные таблицы 8, определите массовые соотношения Si : Al : Fe : Mg : P в каждой из представленных гранулометрических фракций почвы. Объясните различия в распределении оксидов кремния, алюминия, железа, магния и фосфора по гранулометрическим фракциям.

Таблица 8 – Химический состав некоторых гранулометрических фракций светло-серой лесной почвы

Размер фракции	Содержание оксидов, % по массе на прокаленную навеску				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0,05–0,01 крупная пыль	85,91	5,92	2,45	0,57	Следы
0,01–0,005 средняя пыль	84,14	5,88	4,17	0,67	Следы
0,005–0,001 мелкая пыль	73,44	14,73	4,89	2,72	0,33
<0,001 ил	59,86	12,05	8,32	4,03	0,44

3. Используя данные таблицы 9, выделите зависимость между содержанием в почве микроэлементов и гранулометрическим составом. Укажите, какие свойства фракций механических элементов способствуют избирательному закреплению в почвах микроэлементов.

Таблица 9 – Содержание микроэлементов в почвах различного гранулометрического состава

Гранулометрический состав почв	Среднее содержание микроэлементов, мг/кг почвы					
	B	Cu	Zn	Mn	Co	Y
Песчаный	0,04	1,1	–	170,0	–	2,1
Супесчаный	0,09	1,8	43,4	267,0	2,1	3,6
Среднесуглинистый	0,30	3,0	36,2	660,0	3,2	5,9
Тяжелосуглинистый	0,38	5,6	32,0	720,0	3,9	7,3

4. Удельная поверхность песчаных и глинистых почв, измеренная в абсолютно сухих почвах, составляет  $7 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $70 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно. Рассчитать содержание воды для каждой из данных почв, взятых в воздушно-сухом состоянии, приняв, что в нем почва адсорбирует воду только поверхностью однородного слоя толщиной  $1 \text{ нм}$ .

5. Определите высоту, на которой после установления диффузионно-седиментационного равновесия концентрация частиц гидрозоля  $\text{SiO}_2$  уменьшится вдвое. Частицы золя сферические, дисперсность частиц: а)  $0,2 \text{ нм}^{-1}$ ; б)  $0,1 \text{ нм}^{-1}$ ; в)  $0,01 \text{ нм}^{-1}$ . Плотность  $\text{SiO}_2$   $2,7 \text{ г/см}^3$ , плотность воды  $1 \text{ г/см}^3$ , температура  $298 \text{ К}$ .

## **Лабораторная работа 2**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ В ПОЧВЕ**

**Цель работы:** ознакомиться с методами определения содержания гигроскопической воды в почве.

#### **Задачи работы**

1. Конкретизировать понятие о многообразии форм воды в природе.
2. Углубить и расширить представления о почве как многофазной гетерогенной системе.
3. Расширить представления о роли воды в природных системах.
4. Закрепить навыки гравиметрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Формы воды в почве.
2. Водные свойства почвы.
3. Основные гидрологические константы.
4. Водный режим почв.

## **Теоретическое введение**

Вода принадлежит важнейшая роль в большинстве почвенных процессов (выветривание, минералообразование, гумусообразование, реакции в почвенных растворах, терморегуляция и т.д.). Наземные растения постоянно расходуют воду, извлекаемую из почвы, как практически единственного источника влаги, на испарение, транспирацию, биосинтез, рост, образование тканей.

Вода в почве имеет разные физические свойства в зависимости от взаимного расположения и взаимодействия молекул воды между собой и с другими фазами почвы. Части воды, обладающие одинаковыми свойствами, называются формами почвенной воды.

Твердая вода (лед) появляется в почве при определенных климатических условиях, нося сезонный или многолетний характер. Так, многолетняя твердая влага приурочена к вечной мерзлоте. Для почвы она выступает как источник жидкой и парообразной воды.

Парообразная вода содержится в почвенном воздухе, который близок к насыщению парами воды, и незначительное понижение температуры приводит к конденсации влаги. Система «парообразная вода – жидкая вода» постоянно находится в движении, пары воды передвигаются в почвах и грунтах от теплых участков к холодным. Во многих случаях переход парообразной воды в жидкую становится важнейшим источником снабжения растений. В условиях умеренного климата типична закономерность: в теплые периоды года парообразная вода атмосферы мигрирует в холодные слои почв и почвообразующих пород с возможной ее конденсацией, а в зимнее время происходит обратный процесс – миграция пара из глубоких слоев и его конденсация в верхних почвенных

горизонтах. Эта форма воды не доступна растениям, но она препятствует пересыханию корней.

В почвенной среде вода постоянно находится под воздействием физических сил (гравитационных, молекулярного притяжения твердой фазы, межмолекулярных взаимодействий воды). В зависимости от преобладания определенных типов сил почвенная вода имеет различную подвижность и доступность для растений. В зависимости от прочности связи с твердой фазой и от степени подвижности различают химически связанную, физически связанную и свободную влагу.

*Химически связанная (гидратная, кристаллогидратная) вода* включена в почву в состав химических соединений. Ее максимальное содержание в почве достигает 5–12 % и связано с процессами выветривания силикатов и алюмосиликатов. Различают две формы химически связанной воды:

1) конституционная вода – входит в состав минералов, а также органических и органо-минеральных соединений в форме гидроксильных групп (глинистые минералы, лимонит, гиббсит, манганит). Данная вода выделяется из почвы только при сильном нагреве (выше 300 °С, а полностью удаляется из почвенных минералов при 800–850 °С), сопровождающемся разложением гидроксидов;

2) кристаллизационная вода – содержится в кристаллогидратах солей (гипс, мирабилит, битофит, гидрофилит). Ее выделение из почвы происходит при температуре 105–300 °С, вызывающей дегидратацию без распада соли.

Обе данные формы характеризуются высокой прочностью связи, неподвижностью (миграция только в составе молекул) и недоступностью растениям. Они практически не принимают участия в почвенных процессах.



*Физически связанная (сорбированная) вода* связана различными силами с поверхностью почвенных частиц. С увеличением общей площади поверхности частиц силы притяжения возрастают, что объясняет резкое увеличение содержания этих форм для почв с высоким содержанием почвенных коллоидов и илистых фракций. Молекулы воды контактируют с почвенными частицами за счет сорбционных сил, при этом силы взаимодействия тем выше, чем ближе молекулы находятся к поверхности. В зависимости от энергии связывания различают два типа физически связанной почвенной влаги:

1) прочносвязанная (гигроскопическая) вода – адсорбируется из водяных паров почвенного воздуха твердыми частицами почвы, главным образом, илистой фракцией (в глинистых почвах ее количество составляет 5–6 %, в песчаных и супесчаных – не превышает 1–2 % от массы почвы). Она прочно удерживается силами электростатического притяжения и для растений не доступна. Ее содержание в почвах зависит от механического состава;

2) рыхлосвязанная (пленочная) вода – многомoleкулярная пленка вокруг почвенных частиц, в углах их стыка и внутри тончайших пор. Эта вода находится в вязкожидкой форме, способна очень медленно (до нескольких десятков сантиметров в год) перемещаться от областей с толстыми пленками в области с тонкими пленками. В итоге она ограничено доступна для растений: осмотическое давление внутриклеточного сока позволяет корневым волоскам всасывать пленочную воду, но растения расходуют запас влаги быстрее, чем он восстанавливается за счет пленочной воды. При снижении влажности почвы до уровня рыхлосвязанной воды растения начинают увядать, и не в состоянии синтезировать органическое вещество.

*Свободная вода* – форма, не связанная силами притяжения с почвенными частицами и передвигающаяся под действием капиллярных и гравитационных сил. Различают две формы свободной воды:

1) капиллярная вода – находится в капиллярах или на стыках почвенных частиц в порах размерами 0,003–8 мм. Она удерживается в почве силами менискового сцепления: поровая вода испытывает одностороннее притяжение со стороны нижерасположенных молекул воды, втягивающих ее поверхность внутрь, образуя вогнутый мениск, создающий вакуум, что способствует подъему воды в капилляре. При полном заполнении капилляров данная форма воды высокоподвижна (капиллярно-подвижная влага) и способна переносить растворенные питательные вещества, являясь основной формой влаги, используемой растениями. В то же время при нарушении целостности капилляра возможно нарушение менисковых сил, и вода приобретает неподвижное состояние (влага разрыва капилляров).

Различают три формы капиллярной воды:

– капиллярно-подвешенная вода – заполняет капиллярные поры при увлажнении почв сверху (дожди, полив). Под промоченным слоем всегда есть сухой, и гидростатическая связь увлажненного горизонта с подпочвенными водами отсутствует: вода промоченного слоя «висит», не стекая, в почвенной толще над сухим слоем;

– капиллярно-подпертая вода – образуется при подъеме воды по капиллярам снизу (от грунтовых вод). Она содержится в слое непосредственно над водоносным горизонтом и гидравлически с ним связана («подпирается» водами этого горизонта);

– капиллярно-посаженная вода – образуется при резкой смене слоев разного гранулометрического состава. На границе раздела возникают дополнительные нижние мениски, вызванные различными размерами капилляров и удерживающие вышерасположенную капиллярную воду (вода «посажена» на мениски), что приводит к повышению влажности на контакте слоев;

2) гравитационная вода – свободная форма, занимающая крупные пространства и передвигающаяся под действием сил тяжести. Она принимает участие в формировании уровня грунтовых вод, обладает высокой подвижностью и растворяющей способностью, перенося растворенные соли и коллоидные растворы. Может выступать источником нормального водного питания растений, но при длительном присутствии в почве может вызывать заболачивание и формирование анаэробных условий. Гравитационную воду делят на три группы:

– просачивающаяся вода – передвигается по крупным пустотам сверху вниз и возникает при появлении в почве воды сверх удерживающей силы капилляров;

– грунтовая вода – поступает в водоносный горизонт, заполняя все поры. Она расположена над водоупорным слоем и удерживается за счет его водонепроницаемости. Грунтовая вода насыщает водоносный горизонт и под действием гидростатического давления может течь по подземному уклону;

– верховодка – вода, скапливающаяся в верхних слоях почвы или грунта над водонепроницаемыми прослойками.

Различные категории воды отличаются физическими свойствами, например, температурой замерзания. Так, свободная вода в незасоленной почве замерзает при отрицательных температурах, близких к  $0^{\circ}\text{C}$ , капиллярная вода – до десятков градусов, а прочносвязанная не замерзает и при  $-78^{\circ}\text{C}$ .

Влажность почвы может быть ориентировочно определена в полевых условиях с разделением ее на пять степеней:

– сухая почва – пылит, присутствие влаги в ней на ощупь не ощущается, не холодит руку;

– влажноватая почва – холодит руку, не пылит, при подсыхании немного светлеет;

– влажная почва – на ощупь явно ощущается влага, почва увлажняет фильтровальную бумагу, при подсыхании значительно светлеет и сохраняет форму, приданную почве при сжатии рукой;

– сырая почва – при сжимании в руке превращается в тестообразную массу, вода смачивает руку, но не сочится между пальцами;

– мокрая почва – при сжимании в руке вода сочится между пальцами, а почвенная масса обнаруживает текучесть.

При определении химических показателей почвы большое значение имеет определение гигроскопической воды, информация о содержании которой позволяет проводить пересчет результатов анализов воздушно-сухой почвы на абсолютно сухую. Такой пересчет необходим, так как количество гигроскопической воды в разных почвах или в разных горизонтах одной почвы различно, и для адекватного сравнения необходимо исключить содержание гигроскопической воды. Для этого результаты, полученные для воздушно-сухой почвы, умножают на коэффициент гигроскопичности почвы, рассчитываемый по формуле (6):

$$K_{\Gamma} = \frac{100}{100 - \omega_{\Gamma}}, \quad (6)$$

где  $K_{\Gamma}$  – коэффициент гигроскопичности;

$\omega_{\Gamma}$  – массовая доля гигроскопической воды в почве, %.

**Обеспечивающие средства:** 1) фарфоровые бюксы без крышек; 2) сушильный шкаф; 3) эксикатор, заполненный хлоридом кальция; 4) аналитические весы.

**Задание:** определить содержание гигроскопической воды и коэффициент гигроскопичности для исследуемого почвенного образца.

### **Содержание работы**

В предварительно высушенном и взвешенном бюксе с притертой пробкой на аналитических весах отвешивают 1–2 г воздушно-сухого почвенного образца, отобранного методом квартования и просеиванием через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм.

Бюкс с почвой ставят открытым в сушильный шкаф, нагретый до температуры 100–105 °С, и высушивают при данной температуре в течение 5 часов, все время следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 105 °С. *В процессе сушки нельзя открывать шкаф и ставить в него новые бюксы с почвой!!!*

Бюксы вынимают из сушильного шкафа щипцами с каучуковыми наконечниками, закрывают крышками и ставят в эксикатор для охлаждения. Эксикатор переносят в весовую комнату, придерживая крышку большим пальцем. По охлаждении в течение 20–30 мин (продолжительность охлаждения зависит от загруженности эксикатора) бюксы взвешивают на аналитических весах закрытыми и по потере в весе вычисляют массу гигроскопической воды в почве и ее массовую долю.

Для проверки полноты удаления воды бюксы с почвой вновь помещают в сушильный шкаф на 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Если второе взвешивание покажет уменьшение веса, почву еще раз высушивают в течение 1,5–3 часов. Высушивание прекращают, когда вес равен или

больше предыдущего (прирост возможен за счет окисления органических веществ в процессе высушивания). Истинным весом в этом случае считают наименьший предыдущий вес.

Для каждого исследуемого образца необходимо провести двукратное определение содержания гигроскопической воды, рассчитав по полученным результатам среднее значение.

### **Оформление результатов**

Привести необходимые расчеты содержания гигроскопической воды в почве. Результаты представить в виде таблицы 10.

Таблица 10 – Результаты определения содержания гигроскопической воды в почве

№ бюкса	Вес пустого бюкса, г	Навеска воздушно-сухой почвы, г	Вес бюкса с почвой после высушивания, г	Вес высушенной почвы, г	Вес воды, г	Содержание гигроскопической воды, %
1						
2						

Рассчитать коэффициент гигроскопичности исследуемой почвы.

### **Контрольные вопросы**

1. Дайте характеристики различных форм воды в почве и укажите их роль в формировании почвенного плодородия.

2. Почему результаты химического анализа почв выражают в пересчете на почву, не содержащую гигроскопической влаги?

3. Какие типы водного режима почв могут формироваться в зависимости от почвенных и климатических условий? Охарактеризуйте каждый из данных типов и укажите условия его возникновения.

4. Охарактеризуйте основные почвенно-гидрологические константы, показав, как каждая из них может быть использована при оценке возможности сельскохозяйственного использования почв.

5. Опишите ход определения наименьшей влагоемкости почвы.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. При проведении гравиметрического анализа одним из требований является, что потеря массы при высушивании не должна быть менее 0,1 г. Рассчитайте навеску почвы для определения в ней влажности, если предположительная влажность почвы не превышает 8 %.

2. После высушивания в термостате образца почвы установлено, что содержание в нем воды составляет 5,35 % по массе. Из высушенного образца данной почвы массой 1,04 г после соответствующих операций получено 0,584 г оксида кремния и 1,97 г карбоната кальция. Рассчитайте процентное содержание кремния и кальция в высушенном и исходном невысушенном образцах почвы.

3. Для определения воды в почве взяли навеску массой 1,50 г и оттитровали 9,82 см<sup>3</sup> йодпиридинового раствора (SO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N – реактив Фишера), титр которого установили по стандартному раствору воды в метаноле с T(H<sub>2</sub>O) = 0,0100. На титрование 2,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора воды израсходовали 5,85 см<sup>3</sup> реактива Фишера. Вычислить массовую долю (в %) воды в почве.

4. Приняв, что воздушно-сухая почва адсорбирует влагу слоем толщиной 12 нм, рассчитайте содержание воды в суглинистой, лесной подзолистой и черноземной почвах. Удельная поверхность абсолютно сухих почв составляет 58, 32 и 16 м<sup>2</sup>/г соответственно.

5. Для определения влажности почвы ее навеску обрабатывают ацетоном, которым получают вытяжку воды (так называемую «свободную» и «рыхлосвязанную» воду). Затем различными методами определяют содержание воды в ацетонной вытяжке, и по результату судят о влажности исходного образца почвы. Предложите способ определения содержания воды в ацетоне, если из оборудования вы располагаете только термометром.

### **Лабораторная работа 3**

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ**

**Цель работы:** ознакомиться с методом определения потерь при прокаливании и практическим значением данного показателя.

#### **Задачи работы**

1. Сформировать представление о потерях при прокаливании как количественном показателе валового содержания минеральных веществ в почве.
2. Рассмотреть сущность метода определения потери при прокаливании.
3. Закрепить навыки проведения гравиметрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Формы химических соединений в почве и их превращения при термической обработке.
2. Понятие о валовом составе почвы.

#### **Теоретическое введение**

Под валовым анализом почвы понимают комплекс определений, позволяющих установить общее содержание химических элементов в почве независимо от форм их нахождения.



Валовой анализ включает определение гигроскопической воды, потерь при прокаливании, а также содержание органического углерода и азота. Среди большого спектра химических элементов, слагающих минеральную часть почвы, обычно проводят количественное определение содержания кремния, алюминия, железа, кальция, магния, натрия, калия, титана, марганца, фосфора и серы. Кроме того, определяют суммарное содержание полуторных оксидов, рассчитываемое в процентном содержании на сухую почву или на прокаленную почву. В карбонатных почвах или отдельных горизонтах проводят дополнительное определение карбонатов. При этом, в зависимости от задач исследования, проводят полный или сокращенный валовой анализ.

Потери при прокаливании – потери веса почвы при ее нагревании до 900 °С.

Данное значение включает потери адсорбированной или химически связанной воды, гумуса, углекислого газа некоторых карбонатов (в карбонатных почвах), адсорбированных газов, частично хлоридов (в засоленных почвах). Величиной потери пользуются для вычисления общего содержания минеральных веществ в почве как остатка после прокаливании (для органогенных горизонтов – величина зольности), используя формулу (7):

$$\omega_0 = 100 - \text{ППП}, \quad (7)$$

где  $\omega_0$  – массовая доля минеральных веществ, %;

ППП – величина потерь при прокаливании, %.

На основе потерь при прокаливании рассчитывают содержание химически связанной воды. Так, для бескарбонатных почв ее содержание представляет собой разность потерь при прокаливании и содержания перегноя в почве. В карбонат-

ных почвах к содержанию перегноя при данном расчете прибавляют содержание углекислого газа карбонатов. В безгумусных горизонтах содержание химически связанной воды находится как разность потерь при прокаливании и содержания углекислого газа карбонатов.

При исследовании лесных почв прокаливании дает достаточно точное представление о соотношении минеральной и органической частей почвы. При исследовании лесных подстилок торфянистых почв путем прокаливании определяется зольность подстилок и торфяных горизонтов.

Расчет общих потерь почвы проводят с учетом содержания гигроскопической влаги по формуле (8):

$$\text{ОП} = \omega + \text{ППП}, \quad (8)$$

где ОП – общие потери, %;

$\omega$  – содержание гигроскопической влаги, %;

ППП – потери при прокаливании, %.

Полученную величину общих потерь используют для расчета коэффициента, позволяющего выполнять пересчет содержания компонентов воздушно-сухой почвы на прокаленную, по формуле (9):

$$K_{\text{ОП}} = \frac{100}{100 - \text{ОП}}, \quad (9)$$

где  $K_{\text{ОП}}$  – пересчет на прокаленную почву;

ОП – общие потери, %.

**Обеспечивающие средства:** 1) почвенное сито с ячейками диаметром 0,25 мм; 2) муфельная печь; 3) муфельные щипцы; 4) фарфоровый тигель; 5) эксикатор; 6) аналитические весы.

**Задание:** определить величину остатка после прокаливания и общее содержание минеральных веществ в исследуемом почвенном образце.

### Содержание работы

Почву просеивают через сито и взвешивают в фарфоровом тигле, предварительно доведенном до постоянной массы, навеску массой 1,0000 г. Тигель с навеской помещают в холодную муфельную печь, которую нагревают до 900 °С. При данной температуре прокаливают почву 1 час, считая время с момента установления температуры. Вынимают тигель из муфеля и охлаждают в эксикаторе, после чего взвешивают на аналитических весах. При первом взвешивании измерение проводят до второго знака, так как прокаленная почва обладает высокой гигроскопичностью. Затем повторяют прокаливание 10–20 мин, и после охлаждения повторяют взвешивание.

*При повторном взвешивании сначала на чашку весов ставят все необходимые разновесы, и только после этого вынимают тигель из эксикатора, быстро ставят на весы и устанавливают точный вес прокаленной почвы.*

Величину потери при прокаливании вычисляют по формуле (10):

$$\text{ППП} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times K - \omega, \quad (10)$$

где ППП – потери при прокаливании, %;

$m_0$  – вес пустого тигля, г;

$m_1$  – вес тигля с почвой до прокаливания, г;

$m_2$  – вес тигля с почвой после прокаливания, г;

$K$  – коэффициент пересчета результатов на высушенную почву;

$\omega$  – массовая доля гигроскопической влаги, %.

## Оформление результатов

По полученным результатам определения прокаленного остатка заполнить таблицу 11.

Таблица 11 – Результаты определения остатка почвы после прокаливания

Масса пустого прокаленного тигля, г	Масса тигля с почвой до прокаливания, г	Масса тигля с почвой после прокаливания, г	Остаток после прокаливания, %	Общее содержание минеральных веществ, %

Составить не менее пяти уравнений химических реакций, которые предположительно могут протекать в почвенном образце при выполнении данного анализа.

### Контрольные вопросы

1. Из каких процессов, протекающих при обработке почвы, складывается величина потерь при прокаливании?
2. Каково значение величины при прокаливании при определении валового химического состава почв?
3. Считается, что величина потерь при прокаливании дает информацию о соотношении в почве минеральной и органической фракций. В каком случае этот метод дает достаточно корректную информацию о данном соотношении, и в чем ее некорректность в других случаях?
4. Почему результаты валового анализа часто представляют в виде массовой доли оксидов элементов?
5. Какие существуют требования к методам разложения почвы для валового анализа?

### Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать величину потерь при прокаливании (%), если для прокаливании взята навеска воздушно-сухой почвы массой 1,0234 г. Масса прокаленного остатка составила 0,9609 г, а содержание гигроскопической воды в почве составляет 1,98 %.

2. Масса воздушно-сухой почвы, взятой для спекания, составила 1,0224 г. Содержание гигроскопической воды составило 2,86 %, а масса прокаленного остатка после спекания оксида кремния равна 0,8014 г. Рассчитать содержание кремния в исследуемой почве в пересчете на сухую навеску.

3. Почвенный горизонт содержит 8,55 % гумуса по массе. Валовый анализ сухой почвы данного горизонта показал, что содержание в нем оксидов кремния, алюминия и железа (III) равно (в % по массе) 66,46; 10,96 и 3,29, соответственно. Рассчитать содержание валовых кремния, алюминия и железа (III) в данном горизонте в пересчете на безгумусную почву.

4. Содержание углекислого газа карбонатов в изучаемом почвенном горизонте в расчете на массу сухой почвы составляет 6,00 %. Содержание оксидов кремния, алюминия, железа (III) и кальция в нем (% по массе) составляет 56,39; 11,95; 4,92 и 8,52, соответственно. Выполните пересчет содержания данных оксидов на бескарбонатную почву.

5. В образце исследуемой почвы величины содержания углекислого газа карбонатов и потеря при прокаливании составляют 2,71 % и 6,86 %, соответственно. Содержание от массы сухой почвы оксидов кремния, алюминия, железа (III) и кальция равны, соответственно 65,61; 13,58; 3,21 и 4,13 %. Выполнить пересчет содержания данных оксидов одновременно на прокаленную и бескарбонатную почву.

## **Лабораторная работа 4**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЧВЕННОГО ГУМУСА**

**Цель работы:** ознакомиться с методами определения содержания органического вещества в почвах.

#### **Задачи работы**

1. Изучить фракционный состав органического вещества почв.
2. Рассмотреть понятие о почвенном гумусе как важнейшем компоненте формирования почвенного плодородия.
3. Развить понятие о почве как многокомпонентной системе, в которой осуществляются тесные взаимосвязи органической и неорганической составляющих.
4. Закрепить навыки проведения фотометрического и титриметрического анализов.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Фракционный состав органического вещества почв.
2. Распределение органического вещества по почвенному профилю.
3. Окислительно-восстановительное титрование: дихроматометрия.

#### **Теоретическое введение**

Органическое вещество почв – сложное сочетание растительных и животных остатков, находящихся на различных стадиях разложения, и специфических почвенных органических веществ, составляющих почвенный гумус.

В составе органических веществ почвы можно выделить три группы:

- неразложившиеся или слабо разложившиеся преимущественно растительные остатки;
- сильно измененные растительные остатки, которые можно выделить и определить их происхождение лишь с помощью микроскопа;

– сложные органические соединения, образующие гумус.

Первые две группы (органические остатки) представлены наземным и корневым опадом высших растений. Химический состав этих компонентов варьирует в широких пределах для различных ценозов, но общим для них является преобладание углеводов (целлюлоза, гемицеллюлоза, пектиновые вещества), лигнина, белков и липидов. Не являясь непосредственно составляющими органического вещества почв, они выступают как источник специфичных минеральных и гуминовых веществ, образующихся при глубокой трансформации исходной органики. Деструкция органических остатков происходит в результате сложных механических и физических превращений, а продукты распада вступают в биологическую и биохимическую трансформации и химические процессы. Ведущую роль в них играет ферментативный аппарат бактерий, грибов и почвенных простейших.

На первом этапе трансформации исходных органических полимеров происходит их разложение на более простые, промежуточные продукты распада. При степени увлажнения 60–80 % от полной влагоемкости, в условиях хорошей аэрации и температуре 25–32 °С около 75 % этих продуктов полностью минерализуется с образованием газообразных и водорастворимых неорганических соединений (углекислый газ, вода, аммиак и т.д.).

Другая часть промежуточных продуктов распада используется гетеротрофными микроорганизмами для поддержания жизнедеятельности и формирования своих тел в процессе повторного образования органических полимеров (белков, жиров, углеводов) – процесс микробного синтеза.

Оставшаяся часть промежуточных продуктов разложения вовлекается в процессы окисления, поликонденсации и полимеризации, протекающие в почве с участием ферментов

микроорганизмов. В результате образуются специфические органические вещества, не свойственные органическим соединениям отмерших тел организмов, которые вследствие их устойчивости накапливаются в почве – почвенный гумус, или перегной. Данный процесс называется гумификацией.

В анаэробных условиях (длительный избыток влаги, низкие температуры, недостаток  $O_2$ ) процессы гумусообразования идут медленно при участии анаэробных микроорганизмов. При этом в больших количествах образуются низкомолекулярные органические кислоты и восстановленные газообразные продукты (метан, сероводород), угнетающие жизнедеятельность микроорганизмов. Органические остатки в данных условиях превращаются в торф – массу слаборазложившихся и неразложившихся растительных остатков, частично сохранивших анатомическую структуру. Наиболее благоприятны для накопления гумуса сочетание в почве аэробных и анаэробных условий с чередованием периодов иссушения и увлажнения (режим, наиболее характерный для черноземов).

Гумус – сложный динамический комплекс органических соединений темного цвета, равномерно пропитывающих минеральную часть почвы и образующихся при разложении и гумификации органических остатков в почве. Это специфическое высокомолекулярное азотсодержащее органическое вещество кислотной природы. Для среднего элементного состава гумуса характерно повышенное содержание углерода и азота, он обогащен серой, фосфором, калием, микроэлементами (кобальтом, молибденом, медью).

В настоящее время принято выделять следующие компоненты гумуса, отличающиеся по растворимости и экстрагируемости:

1. Гуминовые кислоты – нерастворимые в воде, минеральных и органических кислотах темноокрашенные высокомо-



лекулярные азотсодержащие вещества. Их содержание в составе органического вещества почв варьирует от 20 % до 40 %. Они хорошо растворяются в щелочах с образованием коллоидных растворов темно-вишневой или коричнево-черной окраски. Данная способность используется для извлечения гуминовых кислот из почвы в виде щелочной вытяжки с последующим осаждением нейтрализацией гуматов соляной кислотой. Средняя молекулярная масса гуминовых кислот равна 1400. Их элементный состав (в % по массе): С – 52–62; Н – 2,8–6,6; О – 31–40; N – 2–6.

Каркас молекул гуминовых кислот построен на основе ароматических колец, связанных между собой мостиковыми связями и составляющих ядро молекулы. От них отходят боковые цепи, включающие углеводные, аминокислотные и другие фрагменты. Ряд ароматических колец связан с функциональными группами: карбоксильными, гидроксильными, обуславливающими кислотные свойства и взаимодействие почвенного гумуса с минеральной частью почвы (рисунок 2).

При взаимодействии с катионами металлов гуминовые кислоты образуют соли – гуматы. Гуматы одновалентных металлов хорошо растворимы в воде и вымываются из почвы, а гуматы двух- и трехвалентных металлов в воде не растворяются и хорошо закрепляются в почвах. Гуминовые кислоты составляют наиболее ценную часть гумуса, они увеличивают поглотельную способность почвы, способствуют накоплению элементов почвенного плодородия и образованию водопрочной структуры.

2. Фульвокислоты – водорастворимый комплекс высокомолекулярных соединений, устойчивых к коагуляции. Это группа гумусовых кислот, остающаяся в щелочной вытяжке после осаждения из нее гуминовых кислот. Как и гуминовые

кислоты, это не индивидуальные соединения, а группа близких по строению высокомолекулярных соединений.

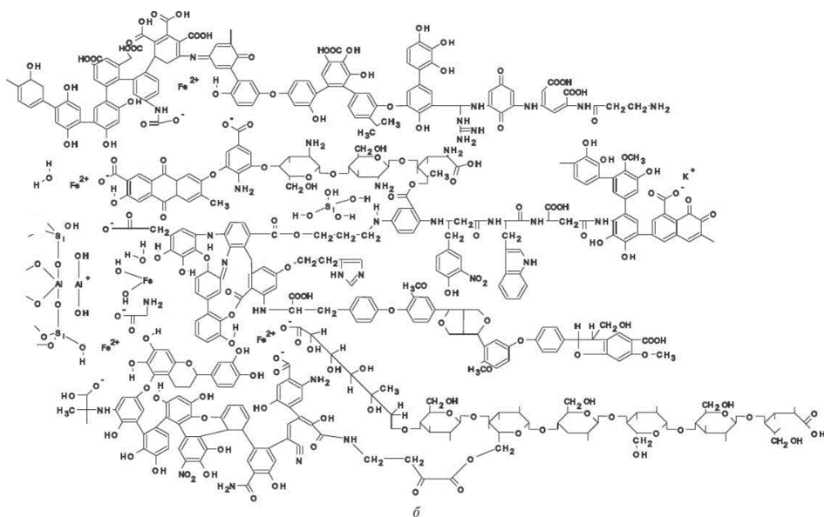


Рисунок 2 – Структурный фрагмент молекулы гуминовой кислоты

Элементный состав фульвокислот (в % по массе): С – 44–49; Н – 3,5–5; О – 44–49; N – 2–4. Таким образом, в отличие от гумусовых кислот в них содержится меньше углерода, но больше кислорода и водорода, а также они характеризуются меньшим отношением С:N и меньшим молекулярным весом. Особенности элементного состава обуславливают светлую окраску (желтую, оранжевую) фульвокислот.

Каркас фульвокислот представлен ароматическими кольцами, но степень ароматичности для них значительно меньше, чем у гуминовых кислот, что обуславливает меньшее содержание углерода. Функциональные группы представлены карбоксильной, гидроксильной и метоксильной группами. Водные растворы фульвокислот представляют собой достаточно сильные кислоты (рН 2,6–2,8), благодаря чему они разрушающе

действуют на минералы, а также могут вызывать в почвах процессы подзолообразования. Их соли – фульваты со щелочными и щелочноземельными металлами водорастворимы. С железом и алюминием фульвокислоты образуют комплексные соединения, обладающие высокой подвижностью.

Фульвокислоты рассматривают как начальную форму в процессе образования гуминовых кислот или продукты их деструкции, что показывает возможность взаимопревращения данных форм гумусовых соединений в разных условиях.

По количественному соотношению в почвах гуминовых и фульвокислот (С(ГК)/С(ФК)) выделяют типы почвенного гумуса:

- гуматный:  $C(ГК)/C(ФК) > 1,5$ ;
- гуматно-фульватный:  $C(ГК)/C(ФК) = 1,5-1$ ;
- фульватно-гуматный:  $C(ГК)/C(ФК) = 1-0,5$ ;
- фульватный:  $C(ГК)/C(ФК) < 0,5$ .

Наибольшими значениями данного показателя характеризуются черноземные почвы (1,5–2,5) в гумусе черноземов, к северу и к югу от зоны которых он снижается. При интенсивном использовании пахотных земель без дополнительного притока органических удобрений наблюдается процесс дегумификации и снижение данного соотношения.

Гумин – фракция гумусовых веществ, не растворимых в воде и не извлекаемых из почвы щелочной вытяжкой. Это комплекс гуминовых и фульвокислот, формирующийся за счет образования между этими компонентами сложноэфирных связей, в результате чего структура теряет кислотные свойства и способность к образованию солей. Гумин прочно связан с минеральной частью почвы, представляя собой инертную часть почвенного гумуса, но выступая в качестве потенциального запаса органического вещества почвы.

Р.Е. Мюллер предложил классификацию типов почвенного гумуса на основе состава гумусовых комплексов как биологической системы взаимодействия органических веществ, микробиоты и растительности. Среди этих комплексов выделяются 3 типа гумуса:

– мягкий гумус (муль) – в составе преобладают гуминовые кислоты, образующиеся в почвах при благоприятных гидротермических условиях и достаточном количестве оснований (особенно кальция). В данных почвах под действием микробиоты происходит энергичный распад листового опада, в результате чего в них практически не накапливается почвенная подстилка. Результатом гумификации является формирование слабокислой реакции почв, гумус равномерно пропитывает минеральную часть почвы и легко подвергается минерализации. Наиболее характерен для лиственных или смешанных лесов с интенсивной деятельностью почвенной фауны;

– грубый гумус (мор) – содержит много полуразложившихся остатков, что связано с низкой скоростью гумификации в условиях малого содержания зольных элементов в опаде, недостатка оснований и высокого содержания кремнезема. Данный гумус имеет кислую реакцию, устойчив к воздействию микроорганизмов и медленно минерализуется при участии ферментативной системы грибов. В данных условиях в почвах образуется мощный подстилочный торфообразный горизонт, состоящий из трех слоев: слоя слаборазложившегося органического вещества (свежий опад), полуразложившегося ферментационного слоя и гумифицированного слоя. Данный тип гумуса наиболее характерен для хвойных лесов;

– промежуточная форма (модер) – развивается в условиях быстрой минерализации растительных остатков под действием почвенной биоты, измельчающей растительные

остатки, облегчая их последующее разложение почвенной микрофлорой.

Н.И. Лактионов условно разделил все почвы по содержанию органического углерода (%) на несколько групп: безгумусовые – < 1 %; очень низкогумусовые – 1–2 %; низкогумусовые – 2–4 %; среднегумусовые – 4–6 %; высокогумусовые – 6–10 %; очень высокогумусовые тучные – 10–15 %; перегнойные – 15–30 %; торфяные – 30 %.

Существуют различные способы количественного определения почвенного гумуса. В основе наиболее популярных методов лежит окисление органического вещества почв сильным окислителем – дихроматом калия с последующим количественным определением результатов окисления (количества образующегося  $\text{Cr}^{3+}$ , эквивалентного содержанию гумуса) фотометрическим или титриметрическим методами.

#### **Обеспечивающие средства:**

Вариант I: 1) фарфоровая ступка с пестиком; 2) аналитические весы; 3) электрическая плитка; 4) стеклянные стаканчики  $V = 50 \text{ см}^3$ ; 5) воронки стеклянные; 6) пипетки градуированные  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 7) стеклянные палочки; 8) водяная баня; 9) колбы мерные  $V = 50 \text{ см}^3$ ; 10) фотометр с набором фотометрических кювет; 11) промывалка; 12) стакан для слива; 13) фильтровальная бумага; 14) дистиллированная вода; 15) раствор дихромата калия 0,4 Н; 16) раствор сульфата железа (II) 0,2 Н.

Вариант II: 1) фарфоровая ступка с пестиком; 2) аналитические весы; 3) конические колбы  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 4) воронки стеклянные; 5) электрическая плитка; 6) железный штатив с зажимом для титрования; 7) бюретка  $V = 50 \text{ см}^3$ . Реактивы для данного варианта совпадают с вариантом I с добавлением раствора фенилантрапиновой кислоты  $\omega = 0,2 \%$ .

#### **Подготовка реактивов**

Раствор дихромата калия (хромовая смесь). Навеску тонко измельченного дихромата калия массой 40,0 г растворяют

в 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор отфильтровывают через бумажный фильтр в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup>, объем доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор выливают в фарфоровый стакан (или термостойкую колбу) объемом 3–5 дм<sup>3</sup> и прибавляют небольшими порциями при осторожном перемешивании по 70–100 см<sup>3</sup> концентрированную серную кислоту общим объемом 1 дм<sup>3</sup> (интервал между порциями приливаемой кислоты должен составлять 10–15 мин, чтобы избежать сильного перегрева). Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Раствор сульфата железа (II) (восстановителя). 40,0 г соли Мора или 27,8 г гептагидрата сульфата железа (II) растворяют в 700 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с концентрацией 1Н. Раствор фильтруют через двойной складчатый фильтр в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в бутылки из темного стекла. 1 см<sup>3</sup> полученного раствора соответствует 0,517 мг гумуса.

Раствор фенилантрапиловой кислоты. Навеску фенилантрапиловой кислоты массой 0,2 г в фарфоровой чашке увлажнить небольшим объемом раствора карбоната натрия ( $\omega = 0,2\%$ ), перемешивая стеклянной палочкой до сметанообразного состояния. Затем при постоянном перемешивании добавляют оставшуюся часть раствора карбоната натрия (суммарный объем прилитого раствора составляет 100 см<sup>3</sup>).

**Задание:** определить количество углерода почвенного гумуса в исследуемом почвенном образце.

### **Содержание работы**

*Вариант I. Фотометрическое определение гумуса в почвах по методу И.В. Тюрина в модификации ЦИАНО.*

Для построения градуировочного графика в 9 мерных колб объемом 50 см<sup>3</sup> прибавляют по 10 см<sup>3</sup> хромовой смеси. В каждую колбу приливают раствор восстановителя и дистиллированную воду в объемах, указанных в таблице 12.

Таблица 12 – Объемы раствора восстановителя и воды при приготовлении растворов для построения градуировочного графика

Характеристика раствора	№ колбы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем дистиллированной воды, см <sup>3</sup>	40	38	36	32	30	25	20	15	10
Объем раствора восстановителя, см <sup>3</sup>	0	2	4	8	10	15	20	25	30

Измеряют оптическую плотность полученных растворов по отношению к нулевому раствору при толщине оптического слоя  $l = 2$  см и длине волны  $\lambda = 590$  нм.

На аналитических весах взвешивают навеску предварительно растертой и просеянной почвы. Масса навески определяется в зависимости от приближенного содержания гумуса, установленного визуальным методом (таблица 13).

Таблица 13 – Визуальное определение ориентировочного содержания гумуса в почве и массы навесок для выполнения фотометрического определения

Окраска почвы	Содержание гумуса, %	Навеска почвы, г	Окраска почвы	Содержание гумуса, %	Навеска почвы, г
Очень черная	10–15	0,05	Серая	2–4	0,30
Черная	7–10	0,10	Светло-серая	1–2	0,40
Темно-серая	4–7	0,20	Белесая	0,5–1	0,50

Навеску почвы помещают в стаканчики на 50 см<sup>3</sup> и приливают к ней 10,0 см<sup>3</sup> хромовой смеси. Тщательно перемешивают систему стеклянными палочками, погружают в кипящую водяную баню и выдерживают в ней в течение 1 часа с момента закипания воды. Уровень хромовой смеси должен быть на 2–3 см ниже уровня воды в бане. Содержимое стаканчиков

перемешивают стеклянными палочками через каждые 20 мин. По истечении 1 часа стаканчики вынимают, охлаждают снаружи холодной водой и приливают в них по 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Измеряют оптическую плотность полученных растворов в условиях, аналогичных построению градуировочного графика.

По градуировочному графику определяют содержание органического углерода.

*Вариант II. Титриметрическое определение гумуса в почвах по методу И.В. Тюрина в модификации В.И. Симакова.*

Из образцов почв, пропущенных через сито с ячейками в 0,25 мм, отвешивают на аналитических весах навески с точностью до четвертого знака после запятой. Удобней всего брать навески почв на небольшой квадратный кусочек кальки (8–10 см), с которой почва легко сыпается в аналитическую колбу. Величина навески вычисляется по разности между весом кусочка кальки с почвой и весом ее без почвы.

Навеску почвы для данного метода проводят на основе визуального определения с учетом данных таблицы 14.

Таблица 14 – Визуальное определение ориентировочного содержания гумуса в почве и массы навесок для выполнения титриметрического определения

Окраска почвы	Содержание гумуса, %	Навеска почвы, г	Окраска почвы	Содержание гумуса, %	Навеска почвы, г
Очень черная	10–15	0,02–0,03	Серая	2–4	0,10–0,30
Черная	7–10	0,03–0,05	Светло-серая	1–2	0,30–0,50
Темно-серая	4–7	0,05–0,10	Белесая	0,5–1	0,50

Навеску помещают в коническую колбу объемом 100 см<sup>3</sup> и прибавляют 10 см<sup>3</sup> хромовой смеси так, чтобы смесь попала на дно колбы, не оставаясь на её стенках. Содержимое колб



перемешивают круговыми движениями таким образом, чтобы частицы почвы не оставались на стенках колбы.

Горло колб накрывают стеклянной воронкой. Ставят колбы на электроплитку, выдерживая их ровно 5 мин от начала кипения раствора. В процессе кипячения окраска системы может меняться от оранжевой до буро-коричневой. *Если при кипячении система приобрела зеленую окраску, то определение необходимо повторить заново, уменьшив навеску почвы, либо увеличив количество взятой для окисления хромовой смеси.*

По окончании кипячения колбы снимают с электроплитки и охлаждают раствор до комнатной температуры (возможно внешнее охлаждение холодной водой). Затем горло колбы омывают изнутри небольшим объемом дистиллированной воды (10–20 см<sup>3</sup>), прибавляют 5–6 капель раствора фенол-антраниловой кислоты и титруют раствором восстановителя до перехода окраски от красно-фиолетовой в зеленую.

Параллельно проводят холостой опыт с 10 см<sup>3</sup> хромовой смеси, обрабатывая ее аналогично выполняемому определению.

Расчет содержания органического углерода проводят по формуле (11).

$$C = \frac{(a-b) \times N \times 0,003 \times 100}{p}, \quad (11)$$

где С – содержание органического углерода, %;

а – объем соли Мора, израсходованный на титрование в холостом опыте, см<sup>3</sup>;

б – объем соли Мора, израсходованный на титрование в опыте с почвой, см<sup>3</sup>;

Н – молярно-эквивалентная концентрация раствора соли Мора, ммоль/см<sup>3</sup>;

0,003 – молярная масса эквивалента углерода, г/ммоль;

100 – множитель для пересчета результатов анализа на 100 г почвы;

р – масса навески почвы, г.

Для пересчета содержания органического углерода на почвенный гумус используют формулу (12):

$$Г = 1,724 \times С, \quad (12)$$

где Г – содержание почвенного гумуса, %;

1,724 – коэффициент, введенный К. Шпренгелем из расчета того, что гуминовая кислота содержит 58 % углерода;

С – содержание органического углерода, %.

### **Оформление результатов**

Привести уравнения всех реакций, протекающих при определении гумуса в почве. Составить уравнения полуреакций окисления и восстановления.

Для варианта I построить градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от содержания гумуса.

Для варианта II по полученным результатам трех титрований рассчитать среднее значение объема титранта, затраченного на анализ.

По полученным данным, определить содержание органического углерода и почвенного гумуса в исследуемом образце почвы. Сделать вывод об отношении данной почвы к определенной группе по классификации Н.И. Лактионова.

### **Контрольные вопросы**

1. Опишите основные структурные и физико-химические особенности отдельных групп, входящих в состав почвенного гумуса.

2. Опираясь на знания о химических особенностях гуминовых кислот, фульвокислот и гумина, предложите метод количественного определения этих фракций в почве.

3. Каково почвенно-генетическое, экологическое и хозяйственное значение органического вещества почвы?

4. При определении содержания почвенного гумуса в почве с помощью дихромата калия полученные результаты

могут оказаться завышенными по сравнению с истинными значениями. Объясните причины этой ошибки.

5. Назовите основные источники поступления органического вещества в почву.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Используя данные таблицы 15, рассчитайте среднюю химическую формулу и диапазон ее изменчивости для гуминовых и фульвокислот почвы. Существенно ли различается молярное соотношение Н : С между этими двумя группами гуминовых веществ?

Таблица 15 – Элементный состав гуминовых и фульвокислот почвы

Гуминовое вещество	Содержание элемента во фракции гуминового вещества, г/кг				
	С	Н	N	S	O
Гуминовая кислота	554 ± 38	48 ± 10	36 ± 13	8 ± 6	360 ± 37
Фульвиновая кислота	453 ± 54	50 ± 10	26 ± 13	13 ± 11	462 ± 52

2. Содержание органического вещества в почве составляет 3,1 %. Рассчитать процентное содержание в почве углерода и азота, если органическое вещество содержит 60 % углерода и массовое отношение С : N равно 10 : 1.

3. Содержание органического углерода в пахотном слое почвы составляет 6,5 кг/м<sup>2</sup>. Величина интенсивности почвенного дыхания составляет 9 г СО<sub>2</sub>/(м<sup>2</sup>·сут). Какая часть органического углерода теряется в сутки на дыхание?

4. На основе данных таблицы 16 сделайте вывод о влиянии окультуривания на гумусное состояние различных типов почв.

Таблица 16 – Изменение группового состава гумуса зональных типов почв при окультуривании

Угодье	Углерод, %				Сгк:Сфк	С:N
	общий	гуминовых кислот	фульво-кислот	негидролизуемого остатка		
Дерново-среднеподзолистая почва						
Лес	1,3	0,2	0,5	0,6	0,4	8,5
Пашня освоенная	1,2	0,2	0,4	0,6	0,6	8,2
Пашня окультуренная	1,5	0,4	0,4	0,7	0,8	8,0
Светло-серая лесная почва						
Лес	1,8	0,4	0,5	0,9	0,9	8,5
Пашня освоенная	0,9	0,3	0,2	0,4	1,3	8,0
Пашня окультуренная	1,6	0,6	0,3	0,7	1,7	7,8
Чернозем типичный						
Залежь	3,5	1,2	0,5	1,8	2,3	8,7
Пашня окультуренная	3,0	1,0	0,4	1,6	2,7	9,2
Пашня высоко-окультуренная	3,3	1,2	0,4	1,7	2,7	9,6
Темно-каштановая почва						
Целина	1,7	0,5	0,2	1,0	2,2	8,0
Пашня окультуренная	1,8	0,6 0	0,3	0,9	2,2	8,9
Пашня высоко-окультуренная	1,9	0,7	0,3	1,0	2,3	9,4

5. Содержание органического углерода в пахотном слое почвы составляет 6,5 кг/м<sup>2</sup>. Средняя скорость выделения углекислого газа в течение года составляет 2,5 г СО<sub>2</sub>/(м<sup>2</sup>·сут.), а содержание органического углерода поддерживается за счет поступления органических остатков. Рассчитайте время оборота для углерода.

## **Лабораторная работа 5**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ ПОЧВ**

**Цель работы:** конкретизировать понятие о перманганатной окисляемости на примере почвенной системы.

#### **Задачи работы**

1. Конкретизировать понятие о перманганатной окисляемости как показателе, демонстрирующем взаимосвязь почв с водными экосистемами.
2. Закрепить представления о составе органического вещества почв.
3. Закрепить навыки выполнения титриметрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Показатель перманганатной окисляемости как демонстрация химического состава почв.
2. Окислительно-восстановительные условия почв.
3. Окислительно-восстановительное титрование: перманганатометрия, обратное титрование.

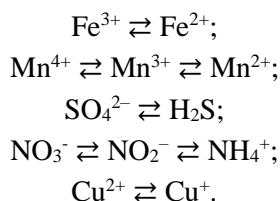
#### **Теоретическое введение**

Окисляемость почв – способность находящихся в водной почвенной вытяжке восстановителей окисляться атомарным кислородом.

Данный показатель не является основным при определении химического состава исследуемой почвы. В то же время, его можно рассматривать как косвенный показатель содержания органического вещества почв. В связи с этим величину окисляемости выражают количеством кислорода (мг), необходимого для окисления органических веществ, содержащихся в 1 кг почвы. Обычно окисляемость определяют в кислой среде, но при

содержании в воде хлоридов более 300 мг/л и очень загрязненной восстановителями, исследования проводят в щелочной среде.

В то же время показатель перманганатной окисляемости не может рассматриваться как истинный показатель содержания органического вещества. Так, многие органические соединения, в том числе формирующие почвенный гумус, не окисляются до конца перманганатом калия. Кроме того, в почве присутствует большое количество неорганических восстановителей, которые также могут вступать в реакцию с перманганатом. Среди минеральных веществ, способных формировать величину перманганатной окисляемости, в почвах можно рассматривать окислительно-восстановительные системы типа:



Преобладающие в количественном отношении окисленные и восстановленные формы носят название потенциалопределяющей системы.

Образование восстановительных условий в почве связано с накоплением продуктов анаэробного распада органического вещества почвы и жизнедеятельности микроорганизмов. Большая часть окислительно-восстановительных реакций в почве имеет биохимическую природу и связана с микробиологическими процессами. Микроорганизмы поглощают кислород, содержащийся в почве, переводят минеральные соединения в восстановленные формы, выделяя в почву диоксид углерода. Главными условиями, определяющими интенсивность и направленность окислительно-восстановительных процессов в

почвах, являются состояние увлажнения и аэрации почв, содержание кислорода в почвенном растворе, содержание легкоразлагаемого вещества и температура почвы.

Окислительно-восстановительный режим почв – это соотношение окислительно-восстановительных процессов в почвенном профиле в годичном цикле. И.С. Кауричев и Д.С. Орлов выделяют типы окислительно-восстановительного режима:

1) с абсолютным господством окислительных процессов – автоморфные почвы семигумидных – экстрааридных областей (черноземы, каштановые);

2) с преобладанием окислительных процессов – автоморфные почвы гумидных и экстрагумидных областей (подзолистые, красноземы);

3) с контрастным окислительно-восстановительным режимом – полугидроморфные (глеватые и глеевые) почвы различных областей;

4) с устойчивым восстановительным режимом – болотные (гидроморфные).

Количественная оценка и характеристика почв по окислительно-восстановительному состоянию проводится на основе значений окислительно-восстановительного потенциала (Eh) – разности потенциалов, возникающих между почвенным раствором и инертным электродом, помещенным в почву.

Для оценки направленности и интенсивности развития окислительно-восстановительных процессов используют шкалу Н.К. Хтрына по величине Eh, мВ: интенсивно восстановительные – менее 200; умеренно восстановительные – 200–300; слабо-восстановительные – 300–400; слабо-окислительные – 400–500; умеренно окислительные – 500–600; интенсивно окислительные – более 600.

Абсолютные значения  $E_h$  не всегда адекватно отражают окислительно-восстановительные условия почв, что связано с влиянием кислотности среды. Существует общая закономерность: чем выше рН почвы, тем меньше в ней при прочих равных условиях будет содержаться восстановленных форм соединений. Подкисление почвы вызывает накопление закисных соединений, если этому не препятствует одновременное повышение окислительного потенциала.

Для получения сравнимых данных по окислительно-восстановительным условиям в почвах с различной реакцией среды У.М. Кларк ввел показатель  $gH_2$ , рассчитываемый по формуле (13):

$$gH_2 = \frac{E_h}{29} + 2pH, \quad (13)$$

где  $gH_2$  – водородный потенциал;

$E_h$  – окислительно-восстановительный потенциал;

pH – водородный показатель.

При величине  $gH_2 > 27$  в почве преобладают окислительные процессы, при значениях  $gH_2$  в пределах 22–25 создается восстановительная обстановка; при  $gH_2 < 20$  восстановительные процессы протекают с высокой интенсивностью.

Наиболее важное значение имеют водорастворимые восстановители, которые находятся в почвах в миграционно подвижной форме. Такие соединения могут поступать в растения и по пищевой цепи переноситься в живые организмы. Кроме того, при поверхностном стоке или с почвенными водами водорастворимые формы могут легко переноситься в водные экосистемы, сопряженные с почвой, что повышает значение перманганатной окисляемости вод и снижает содержание растворенного в воде кислорода, как важных показателей экологической чистоты водоема. В связи с этим важным



является определение перманганатной окисляемости водной почвенной вытяжки.

Обычно окисляемость определяют в кислой среде, но при содержании в воде хлоридов более  $300 \text{ мг/дм}^3$  и очень загрязненной почвы исследования проводят в щелочной среде. И в том, и в другом случаях метод основан на окислении восстановителей в кислой среде марганцовокислым калием с последующим восстановлением избытка перманганата щавелевой кислотой и определением остаточной щавелевой кислоты обратным титрованием перманганатом.

В школьной практике возможно выполнение приближенного определения перманганатной окисляемости экспресс-методом. В пробирку помещают  $10 \text{ см}^3$  почвенной водной вытяжки, добавляют  $0,5 \text{ см}^3$  25 % раствора серной кислоты и  $1 \text{ см}^3$  0,01 Н раствора перманганата калия. Смесь тщательно перемешивают и оставляют отстаиваться 20 мин при температуре  $20^\circ\text{C}$ . После этого раствор рассматривают сбоку и сверху и по окраске определяют окисляемость (мгО/кг почвы): яркая лилово-розовая – 5; лилово-розовая – 10; слабый лилово-розовая – 20; бледно-лилово-розовая – 30; бледно-розовая – 40; розово-желтая – 60; желтая – 80 и выше.

**Обеспечивающие средства:** 1) колба коническая  $V = 500 \text{ см}^3$ ; 2) колбы конические  $V = 250 \text{ см}^3$ ; 3) бюретки; 4) воронки для фильтрования; 5) бумажные фильтры; 6) пипетки  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 7) цилиндры мерные  $V = 50 \text{ см}^3$ ; 8) колба мерная  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 9) плитка электрическая; 10) стеклянные капилляры или кусочки фарфора («кипелки»); 11) дистиллированная вода; 12) стакан для слива; 13) основной стандартный раствор перманганата калия 0,1 Н; 14) щавелевая кислота 0,05 Н; 15) серная кислота, 1:3 раствор.

### **Приготовление реактивов**

Основной стандартный раствор перманганата калия 0,1 Н. Готовится из фиксанала или путем растворения 3,20 г перманганата калия в дистиллированной воде в мерной колбе объемом 1 дм<sup>3</sup>. Раствор хранят в темной склянке, периодически перемешивая. Его можно использовать для анализа через 2–3 недели после приготовления.

Раствор щавелевой кислоты 0,05 Н. 3,15 г щавелевой кислоты (х.ч.) растворяют в воде и доводят раствор в мерной колбе до 1 дм<sup>3</sup>. Для устойчивости приливают H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (пл. 1,84) из расчета 50 см<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup>. Хранят в бутылки из темного стекла. Нормальность устанавливают по перманганату калия.

**Задание:** определить величину перманганатной окисляемости водной вытяжки исследуемой почвы.

### **Содержание работы**

Для приготовления водной вытяжки к 100 г просеянной через сито с отверстиями в 1 мм воздушно-сухой почвы приливают 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, содержимое встряхивают в течение 3 мин и фильтруют через плотный складчатый фильтр.

Готовят 100 см<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора перманганата калия разбавлением основного раствора в два раза.

25–50 см<sup>3</sup> почвенной вытяжки помещают в коническую колбу емкостью 250 см<sup>3</sup> и разбавляют дистиллированной водой до объема 100 см<sup>3</sup>. Прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты и титруют рабочим стандартным раствором перманганата до слабо-розовой окраски, не исчезающей 1 мин. Титрованием на холоде определяют содержание в вытяжке минеральных восстановителей. Фиксируют объем перманганата, затраченный на титрование.

После первого титрования к полученному раствору прибавляют 10,0 см<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора перманга-

ната. В раствор бросают несколько «кипелок», прикрывают горло колбы небольшой воронкой для снижения испарения и кипятят раствор на электроплитке точно 10 мин от начала кипения. *Раствор после кипячения должен остаться окрашенным. Если раствор обесцветится или приобретет желтоватую окраску, определение следует повторить, используя меньший объем почвенной вытяжки.*

После кипячения приливают к горячему раствору 10,0 см<sup>3</sup> раствора щавелевой кислоты, перемешивают и быстро титруют раствор рабочим стандартным раствором перманганата до слабо-розовой окраски, исчезающей 1 мин.

Для установления величины саморазложения перманганата при кипячении в кислой среде проводят «холостой» опыт: к 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды приливают все необходимые реактивы, проводят окисление и титруют также, как при определении в почвенной вытяжке.

Расчет величины окисляемости водной вытяжки почвы проводят по формуле (14):

$$O = \frac{[(a + a_1) - b] \times N \times 8 \times 1000}{V}, \quad (14)$$

где O – перманганатная окисляемость, мгО/1 дм<sup>3</sup> почвенной вытяжки;

a – объем рабочего раствора перманганата, затраченный на титрование до кипячения, см<sup>3</sup>;

a<sub>1</sub> – объем рабочего раствора перманганата калия, затраченный на титрование после кипячения, см<sup>3</sup>;

b – объем рабочего раствора перманганата калия, затраченный на титрование в холостом опыте, см<sup>3</sup>;

N – молярно-эквивалентная концентрация раствора перманганата калия, моль/дм<sup>3</sup>;

8 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль;

1000 – переводной коэффициент, мг/г.

Используя данную величину, проводят расчет перманганатной окисляемости 1 кг почвы с учетом массы почвы, используемой для приготовления 1 дм<sup>3</sup> почвенной вытяжки.

Для приближенного определения содержания водорастворимого органического вещества по результатам определения окисляемости проводят расчет по формуле (15):

$$C = (a_1 - b) \times N \times 0,003 \times M, \quad (15)$$

где  $C$  – содержание водорастворимых органических соединений, %;

$a_1$  – объем рабочего раствора перманганата калия, затраченный на титрование после кипячения, см<sup>3</sup>;

$b$  – объем рабочего раствора перманганата калия, затраченный на титрование в холостом опыте, см<sup>3</sup>;

$N$  – молярно-эквивалентная концентрация раствора перманганата калия, ммоль/см<sup>3</sup>;

0,003 – молярная масса эквивалента углерода, г/ммоль;

$M$  – множитель для пересчета взятого объема вытяжки на 100 г почвы.

### **Оформление результатов**

По результатам титрования рассчитать величину перманганатной окисляемости почвенной вытяжки и пересчитать значение на 1 кг почвы.

Рассчитать содержание водорастворимых органических веществ в исследуемом образце почвы.

Привести молекулярные, ионные, электронно-ионные уравнения химических реакций, лежащих в основе используемого метода определения.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Какие факторы влияют на величину перманганатной окисляемости почв?
2. Предположите, в какой период года и почему величина перманганатной окисляемости почв будет возрастать?

3. Почему значение перманганатной окисляемости почв можно считать лишь косвенной характеристикой содержания в почве органического вещества?

4. Почему при определении перманганатной окисляемости почв обязательно проведение холостого эксперимента?

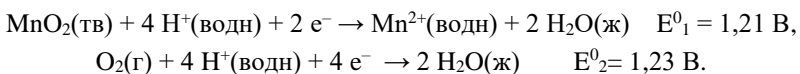
5. Объясните происхождение коэффициента 0,003 в уравнении пересчета перманганатной окисляемости водной вытяжки почвы на содержание в ней водорастворимых форм органического вещества.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. При определении величины перманганатной окисляемости почв для приготовления водной вытяжки взято 0,5 г почвы на 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. К разбавленной в 4 раза вытяжке долили 10 см<sup>3</sup> подкисленного раствора перманганата калия 0,05Н (поправка к титру  $K = 1,05$ ), прокипятили. После кипячения к раствору прибавили 10 см<sup>3</sup> раствора щавелевой кислоты 0,05Н и титровали исходным раствором перманганата. На титрование пробы затрачено 6 см<sup>3</sup> перманганата, а на титрование в холостом опыте – 0,5 см<sup>3</sup> перманганата. Рассчитайте содержание водорастворимых форм органического вещества в исследуемой почве, пренебрегая присутствием в ней других восстановителей.

2. Среднее содержание гумуса в пахотном слое почв (до 30 см) составляет 1,9 %. Плотность данного слоя почвы равна 1,2–1,5 г/см<sup>3</sup>. Оцените его запасы и среднюю потребность почв в органических удобрениях, если среднее ежегодное количество поступающих в почву органических остатков составляет 0,5 т/га, коэффициент минерализации гумуса равен 0,8, а коэффициенты гумификации растительных остатков и органических удобрений равны, соответственно, 0,2 и 0,1.

3. Во многие почвы марганец поступает главным образом из ферментов мертвого органического материала. В кислых, восстановительных условиях он присутствует в виде Mn (II), но в местах, где грунтовые воды выходят на поверхность, он окисляется кислородом атмосферы. Составьте уравнение реакции для окисления марганца (II) до диоксида марганца. Рассчитайте для данной реакции значения  $\Delta G^0$  и константы равновесия,  $K_1$  при 25 °С, используя следующие справочные данные:



4. Рассчитать массовую долю (%) оксида марганца (IV) в почвенном пиролюзите, если образец массой 0,40 г обработали раствором разбавленной щавелевой кислоты, содержащей 0,60 г дигидрата этой кислоты, а на титрование избытка этой кислоты затрачено 23,26 см<sup>3</sup> сернокислого раствора перманганата калия 0,1129 Н.

5. Из навески почвы массой 1,0389 г получили вытяжку, и после соответствующей обработки оттитровали ионы железа (II) раствором перманганата калия 0,1075 Н фотометрическим методом. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) железа в образце по результатам измерений (таблица 17).

Таблица 17 – Оптическая плотность растворов при перманганатометрическом определении железа (II) в почвенной вытяжке

V (р-ра KMnO <sub>4</sub> ), см <sup>3</sup>	10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00
Оптическая плотность раствора	0,010	0,010	0,010	0,050	0,100	0,150

## **Лабораторная работа 6**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИИ СРЕДЫ ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖЕК**

**Цель работы:** ознакомиться с понятием кислотности почвенных растворов и механизмами ее формирования.

#### **Задачи работы**

1. Изучить различные виды почвенной кислотности.
2. Развить представления о механизмах формирования рН почвенных растворов и роли данного показателя в экологическом состоянии почв и их плодородия.
3. Закрепить навыки потенциометрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Понятие о водородном показателе почвенных растворов.
2. Почва как буферная система.
3. Роль кислотности почв в почвенном плодородии и миграции химических элементов в почве.
4. Потенциометрический метод анализа.

#### **Теоретическое введение**

Реакция среды почвенного раствора – соотношение концентрации протонов и гидроксид-анионов почвенного раствора, выраженное в виде водородного показателя рН водной или солевой вытяжки. Кислотность выступает как базовый показатель, отражающий кислотно-щелочной баланс почвы. Значения рН почв колеблется в широких пределах. Так, для сфагновых торфов и лесных подстилок сфагновых лесов реакция почвенных растворов характеризуется  $\text{pH} = 3\text{--}3,5$ , а у солонцов данный показатель достигает  $\text{pH} = 10\text{--}11$ . По значению рН почвы делятся на: очень сильнокислые – менее 4,0; сильнокислые – 4,1–4,5; среднекислые – 4,6–5,0; слабокислые – 5,1–6,0; нейтральные – 6,1–7,4; слабощелочные – 7,5–8,5; сильнощелочные – 8,6–10,0; резкощелочные – более 10,0.

Величина рН оказывает воздействие на протекание окислительно-восстановительных процессов в почвах, регулирует возможность протекания реакций комплексообразования, осаждения и растворения. Кислотность почв влияет на рост растений, их развитие, доступность питательных веществ и токсикантов.

Для большинства культурных растений оптимальный диапазон рН, при котором доступна большая часть питательных веществ, составляет 6,0–7,5. Кислая реакция среды способствует росту миграционной подвижности токсикантов, что способствует их накоплению в растительной продукции. В щелочной среде снижается доступность питательных элементов (фосфора, большинства микроэлементов).

Определение рН почв могут проводить из водной суспензии, либо из суспензии, полученной в солевых растворах нейтральных или гидролизных солей. При этом в каждом случае значения рН будут отличаться и характеризовать свой вид кислотности.

Из водной вытяжки проводится определение актуальной (активной) кислотности, обусловленной содержанием свободных протонов в почвенном растворе.

Актуальная кислотность почвенного раствора обусловлена наличием ионов водорода и гидрокарбонат-ионов (углекислотой) и частично растворимыми органическими кислотами и гидролитически кислыми солями. Проявляется при определении рН почвенного раствора или водной вытяжки из почвы.

Данный вид кислотности формируется при образовании продуктов распада органического вещества почвы или корневых выделений растений и микроорганизмов (карбоновые кислоты, аминокислоты), а также в присутствии диоксида углерода и



воды. Гидрокарбонаты, образующиеся в результате деятельности почвенной биоты и при растворении углекислого газа атмосферы в воде, оказывают подкисляющее действие на почвенный раствор, но данная кислотность легко нейтрализуется поглощенными основаниями (катионами щелочных и щелочноземельных металлов).

Гидрокарбонаты кальция, магния и натрия в водных растворах имеют щелочную среду: высокое содержание ионов натрия формирует значения рН водных растворов 8–8,5; при высоком содержании ионов кальция и магния рН находится в пределах 7–8.

Также актуальную кислотность почв создает образующаяся в процессе жизнедеятельности нитрифицирующих бактерий азотная кислота и физиологически кислые аммонийные удобрения).

Данный вид кислотности оказывает непосредственное воздействие на корневую систему растений и почвенные микроорганизмы.

Представление об общем содержании в почвах кислотных компонентов позволяет получить потенциальную кислотность почв, обусловленная наличием в ППК протонов и катионов алюминия, обладающих способностью обмениваться на другие ионы.

В состав потенциальной кислотности входят два вида: обменная и гидролитическая (рН-зависимая).

Обменная кислотность обусловлена протонами и катионами алюминия, железа, марганца в составе ППК, которые компенсируют его постоянные отрицательные заряды и переходят в раствор при взаимодействии с растворами нейтральных солей. В связи с этим определение этого вида кислотности

проводят из почвенной вытяжки, приготовленной на основе нейтральной соли (например, хлорида калия), при обработке почвы которой в суспензии, наряду с имевшейся актуальной кислотностью, появляются вытесненные из ППК катионы, обуславливающие обменную кислотность. Поэтому величина обменной кислотности всегда больше, чем актуальной.

В слабокислых почвах обменная кислотность незначительная, а в щелочных почвах она отсутствует. Обменная кислотность кислых почв переходит в актуальную при взаимодействии твердой фазы почвы с водорастворимыми удобрениями, мелиорантами и солями жидкой фазы. При агрохимическом анализе почв она выступает как показатель необходимости известкования почв. Так, при значениях рН нейтральной солевой вытяжки менее 4,6 они сильно нуждаются в известковании; при рН = 4,6–5,0 средне нуждаются; рН = 5,1–5,5 слабо нуждаются; при рН = 5,5–6,5 не нуждаются.

Гидролитическая кислотность почвы обусловлена протонами и катионами алюминия, железа, марганца, более прочно связанными в ППК и вытесняемыми при взаимодействии почвы с растворами гидролитически-щелочных солей или щелочей, например, ацетата натрия. При этом в раствор переходит большее число ионов водорода, чем при действии нейтральных солей. Щелочная соль взаимодействует как с ППК, так и с почвенным раствором, поэтому гидролитическая кислотность больше обменной кислотности, выступая как сумма актуальной и потенциальной кислотности.

При отсутствии актуальной и обменной кислотности гидролитическая кислотность не вредна для растений и микроорганизмов. Ее величина имеет значение при определении степени насыщенности почв основаниями и для обоснования

замены суперфосфатов фосфоритной мукой (фосфоритование). Для кислых почв, таких как болотные, подзолистые и дерново-подзолистые, серые лесные, красноземы, желтоземы величина гидролитической кислотности позволяет определить оптимальную норму внесения извести.

**Обеспечивающие средства:** 1) рН-метр; 2) весы технические; 3) колбы конические  $V = 250 \text{ см}^3$ ; 4) цилиндр мерный  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 5) промывалка; 6) химические стаканы  $V = 50 \text{ см}^3$ ; 7) стакан для слива; 8) фильтровальная бумага; 9) буферные растворы с рН = 4,01; 6,88; 9,22 (при 20°C); 10) хлорид калия 1 М; 11) ацетат натрия 1 М; 12) дистиллированная вода.

### **Приготовление реактивов**

Раствор хлорида калия 1М. В дистиллированной воде объемом 1 дм<sup>3</sup> растворить 74,6 г хлорида калия (х.ч.). Водородный показатель полученного раствора должен быть в пределах 5,6–6,0.

Раствор ацетата натрия 1 М. В дистиллированной воде объемом 1 дм<sup>3</sup> растворить 136,06 г декагидрата ацетата натрия (х. ч.). Водородный показатель полученного раствора должен быть в пределах 8,0–8,2.

При необходимости доведения полученных растворов до нужных значений рН используют 0,005–0,01 Н раствор гидроксида калия (натрия) или соляной кислоты.

**Задание:** определить величину рН водной, солевой нейтральной и солевой гидролитической вытяжек исследуемого образца почвы.

### **Содержание работы**

Для приготовления почвенных вытяжек в три конические колбы поместить по 40 г просеянной почвы. В колбы прилить по 100 см<sup>3</sup>:

- в первую – дистиллированной воды;
- во вторую – раствора хлорида калия;
- в третью – раствора ацетата натрия.

Колбы поместить на ротатор и перемешивать в течение 40 мин. Полученные суспензии отстоять до осаждения осадка, без фильтрования отобрать по 50 см<sup>3</sup> раствора и определить значения рН. Перед выполнением измерения точность работы рН-метра необходимо проверить по буферным растворам.

### **Оформление результатов**

По результатам измерений определить значение рН вытяжек исследуемых почв. Сделать выводы о кислотно-основном характере почвы.

Составить уравнения химических реакций, протекающих при проведении работы.

### **Контрольные вопросы**

1. Охарактеризовать основные виды почвенной кислотности и роль их определения при агрохимическом анализе почв.
2. Какие компоненты химического состава почв и почему обуславливают почвенную кислотность?
3. Как и почему соотносятся между собой показатели кислотности, определяемые из водной, хлоридно-калиевой и ацетатно-натриевой почвенных вытяжек?
4. Какие компоненты химического состава и почему обуславливают щелочность почв?
5. Какие процессы могут привести к увеличению щелочности почв и образованию соды?

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Для понижения кислотности почву подвергают известкованию. Приняв, что ионы водорода вступают в реакцию с карбонатом кальция только в стехиометрическом соотно-

шении 2:1, рассчитайте объем газа (н.у.), который выделяется при обработке 250 дм<sup>3</sup> почвенной воды с рН 3,3 избытком карбоната кальция.

2. Емкость катионного обмена (ЕКО) почвы составляет 25 смоль/кг. Известно, что 65 % этой емкости обусловлены протонами и катионами алюминия. Рассчитайте количество извести (г CaCO<sub>3</sub>/кг почвы), необходимое для нейтрализации этой обменной кислотности, учитывая, что стандартная ЕКО – это общее количество катионов одного рода, удерживаемых почвой при стандартных условиях и способных к обмену на катионы взаимодействующего с почвой раствора

3. В почву за счет естественных процессов поступают ионы водорода (кмоль/(га·год)): дыхание – 4,0; нитрификация – 2,0; поглощение питательных веществ – 0,8; поступление с атмосферными осадками – 1,1. В почву внесли 5 т карбоната кальция на 1 га. На сколько лет хватит этого количества извести для предотвращения закисления почвы?

4. Повышается или понижается кислотность почв при внесении в нее в качестве удобрения ортофосфата аммония, нитрата кальция, нитрата аммония, мочевины и дигидроортофосфата калия? Ответ поясните.

5. В 100 г дерново-подзолистой почвы в поглощенном состоянии содержится 240 г подвижного кальция, 26 мг магния, 3,6 мг аммония, 1 мг подвижного водорода и 2,7 мг алюминия. Рассчитайте величину ЕКО.

## **Лабораторная работа 7**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ ПОЧВ**

**Цель работы:** продолжить знакомство с видами кислотности почв и способами их определения.

#### **Задачи работы**

1. Закрепить понятие об обменной и гидролитической кислотности почв.
2. Закрепить представления о механизмах формирования почвенной кислотности.
3. Закрепить навыки титриметрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Виды кислотности почв.
2. Факторы, влияющие на формирование почвенной кислотности.
3. Структура ППК.
4. Принципы кислотно-основного титрования.

#### **Теоретическое введение**

Обменная кислотность в основном обусловлена наличием в поглощенном состоянии ионов водорода и алюминия, способных обмениваться на катионы нейтральных солей.

Соотношения между обменными протонами и катионами алюминия зависят от генезиса почв и состава ППК. В почвах, богатых органическим веществом, обменная кислотность обусловлена главным образом ионами водорода, а бедные гумусом минеральные почвы содержат преимущественно обменный алюминий. Особенно много его обнаруживается в почвах влажного субтропического и тропического климата, формирующихся на аллитной коре выветривания.

Источником обменного алюминия выступают глинистые минералы и несиликатные формы гидроксида алюминия, мобилизуемые органическими кислотами, а также внедряющиеся в диффузный слой почвенных коллоидов. Источником обменного водорода являются органические кислоты, образующиеся в процессе гумусообразования, и угольная кислота.

Обменная кислотность наиболее ярко выражена в подзолистых и краснозёмных почвах (рН 3–4). Она не проявляется или слабо проявляется в оподзоленных и выщелоченных чернозёмах, а в почвах с нейтральной или щелочной реакцией не обнаруживается и не определяется. Для пахотного слоя дерново-подзолистых почв рН солевой вытяжки колеблется от 4 до 6, а в хорошо окультуренных почвах повышается до 6,0–6,5.

Почвы с повышенной обменной кислотностью характеризуются неблагоприятными агрономическими свойствами, которые могут быть улучшены известкованием и внесением достаточного количества органических удобрений.

На практике величину обменной кислотности определяют титрованием вытяжки из раствора нейтральной соли раствором щелочи.

Гидролитическая кислотность определяется наличием в почве поглощенных ионов водорода и алюминия, способных обмениваться на катионы гидролитически щелочных солей. Поскольку при однократной обработке раствором вся гидролитическая кислотность не извлекается, в расчеты вводят коэффициент 1,75 на неполноту вытеснения.

Гидролитическая кислотность является первой формой кислотности, появляющейся при обеднении почвы основаниями. Она характерна для большинства чернозёмов (за исключением южных), в то время как обменная кислотность в них отсутствует. В дерново-подзолистых почвах уровень гидролитической

кислотности может быть значительным при сильно выраженной обменной кислотности, и в этих почвах она характеризует ненасыщенность почв основаниями.

Гидролитическую кислотность определяют титрованием вытяжки из раствора гидролизной соли раствором щелочи.

**Обеспечивающие средства:** 1) промывалка; 2) бюретка; 3) колбы конические  $V = 250 \text{ см}^3$ ; 4) воронки для фильтрования; 5) весы технические; 6) цилиндр мерный  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 7) стакан для слива; 7) фильтровальная бумага; 9) хлорид калия 1 М; 10) ацетат натрия 1 М; 12) гидроксид натрия 0,1 Н; 11) дистиллированная вода; 13) фенолфталеин, спиртовой раствор.

**Задание:** определить значения обменной и гидролитической кислотности исследуемого образца почвы.

### Содержание работы

Приготовление почвенных вытяжек готовят также, как при приготовлении вытяжек при определении рН почвы. Полученные суспензии фильтруют через складчатый фильтр.

Для определения обменной кислотности, по Г. Дайкухара,  $50 \text{ см}^3$  фильтрата вытяжки из раствора хлорида калия помещают в коническую колбу объемом  $250 \text{ см}^3$ , прибавляют 2–3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Фиксируют объем щелочи, затраченный на титрование, и проводят расчет величины обменной кислотности по формуле (16):

$$H_o = \frac{1,75 \times V_1 \times C \times K \times V_2 \times 100}{m \times V_3}, \quad (16)$$

где  $H_o$  – обменная кислотность почвы, ммоль/100 г почвы;  
1,75 – коэффициент извлечения, для получения значения полной обменной кислотности;

$V_1$  – объем раствора щелочи, затраченный на титрование,  $\text{см}^3$ ;



$V_2$  – объем раствора хлорида калия, используемый для приготовления почвенной вытяжки,  $\text{см}^3$ ;

100 – коэффициент пересчета результата на 100 г почвы;

$C$  – молярно-эквивалентная концентрация раствора щелочи,  $\text{ммоль}/\text{см}^3$ ;

$K$  – коэффициент влажности почвы;

$m$  – масса навески почвы, взятой для приготовления почвенной вытяжки, г;

$V_3$  – объем вытяжки, используемый при анализе,  $\text{см}^3$ .

Для определения гидролитической кислотности, по Г. Каппену,  $50 \text{ см}^3$  фильтрата вытяжки из раствора ацетата натрия обрабатывают аналогично раствору при определении обменной кислотности. По результатам титрования проводят расчет по формуле (16).

### **Оформление результатов**

Записать результаты трех титрований для каждой почвенной вытяжки, рассчитать средние значения щелочи, израсходованной на титрование, и привести расчеты величин обменной и гидролитической кислотности.

Записать уравнения реакций, протекающих в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. Почему при определении общей потенциальной (гидролитической) кислотности почв кислотные компоненты извлекают буферным раствором с  $\text{pH} = 8,2$ ?

2. Как на основе величины гидролитической кислотности рассчитать дозу извести, внесение которой необходимо для данной почвы?

3. Какие катионы, кроме протонов и катионов алюминия, могут обуславливать величину потенциальной почвенной кислотности? Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.

4. Объясните значение определения величин обменной и гидролитической кислотности при определении физико-химических свойств и плодородия почв.

5. Опишите приемы, направленные на регулирование величин обменной и гидролитической кислотности почв.

#### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Для определения величины гидролитической кислотности почвы приготовили почвенную вытяжку, прибавив к 20 г воздушно-сухой почвы раствор ацетата натрия объемом 50 см<sup>3</sup>. Из полученной вытяжки аликвоту объемом 10 см<sup>3</sup> оттитровали раствором гидроксида натрия 0,1Н в присутствии фенолфталеина (поправка к титру  $T_{\text{NaOH}} = 1,022$ ). На титрование до слабо-розовой окраски затрачено 2,2 см<sup>3</sup> раствора щелочи. Рассчитать величину гидролитической кислотности исследуемой почвы.

2. Для почвы с величиной буферной емкости 22 ммоль Н<sup>+</sup>/(кг·рН) рассчитайте буферную емкость в кг Н<sup>+</sup>/(га·рН), полагая, что масса 1 га почвы равна 2500 т. Если почва первоначально имела рН = 5,0, определите рН почвы после поступления протонов из атмосферы и продуцирования их в почве в количестве до 3,5 кг Н<sup>+</sup>/(га·год) в течение 10 лет и последующего внесения 3,2 т/га порошка известняка, нейтрализующая способность которого составляет 80 % таковой CaCO<sub>3</sub>.

3. Раствор оксалата аммония часто используют при химическом анализе почв для извлечения из нее некоторых катионов. При каком значении рН почвенного раствора будет происходить количественное осаждение из него оксалата кальция при действии раствора оксалата аммония 0,1 М?

4. Проведите расчет дозы извести, которую необходимо внести в данную почву, если величина гидролитической кислотности составляет 6,0 ммоль/100 г почвы, мощность пахотного слоя равна 20 см, а плотность почвы 1,2 г/см<sup>3</sup>.

5. Рассчитать массу навески ацетата натрия, которую необходимо взять для приготовления 500 см<sup>3</sup> раствора этой соли с величиной рН = 8,2, используемого для экстракции при определении гидролитической кислотности почв.

## **Лабораторная работа 8**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ПОЧВЕ**

**Цель работы:** ознакомиться с аналитическими методами количественного определения кальция и магния в почве.

#### **Задачи работы**

1. Сформировать понятие о кальции и магнии как важнейших ионах в составе ППК.
2. Освоить метод количественного определения кальция и магния в почве.
3. Закрепить навыки титриметрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Основные формы нахождения кальция и магния в почве.
2. Роль соединений кальция и магния в формировании свойств почвы.
3. Комплексонометрическое титрование как метод количественного определения кальция и магния.

## Теоретическое введение

По абсолютному содержанию кальций и магний входят в группу элементов, содержание которых в почве составляет от десятых долей до нескольких процентов. Они входят в восьмерку элементов (кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, калий, натрий, магний), составляющих в сумме около 99 % минеральной части почвы. Обычно этого количества достаточно для удовлетворения потребностей растений, и почва не нуждается в их дополнительном внесении с удобрениями. В то же время кальцием и магнием значительно обеднены дерново-подзолистые почвы, что требует контроля за содержанием в них данных элементов.

В почвы эти элементы включены в составе горных пород: устойчивых силикатов, карбонатов, сульфатов. Карбонатные породы содержат до 15–20 % карбонатов кальция, а в засоленных породах содержится большое количество сульфатов и хлоридов кальция и магния. Содержание кальция в бескарбонатных почвах составляет 1–3 %. Содержание кальция и магния в почве связано с ее механическим составом. Так, с уменьшением размера частиц содержание этих элементов возрастает.

Степень подвижности кальция в почве связана с ее кислотностью. Так, согласно лизиметрическим опытам, на кислых почвах наблюдается дефицит кальция за счет постоянного обеднения им пахотного слоя. Несмотря на это, даже в сильнокислых почвах содержание обменного кальция часто превышает потребности культур.

Важную роль в формировании физико-химических и водных свойств почв играет глинистый минерал монтмориллонит, который наиболее обогащен кальцием и магнием; содержание магния высоко в минералах хлорите и вермикулите. При сочетании с гуминовыми кислотами и насыщенными ионами

кальция монтмориллонитовые породы образуют водопрочные агрегаты, формируют агрономически ценную структуру почв.

Кальций и магний входят в число 20 элементов, рассматриваемых как необходимые для питания растений. В исходной форме (в составе почвообразующих пород) основная часть этих элементов находится в форме труднорастворимых соединений, но в процессе почвообразования происходит их переход в более растворимые формы, которые способны усваивать растения.

Кальций стабилизирует реакцию почвенного раствора, закрепляет гумусовые вещества, участвует в структурообразовании, выступая как коагулятор почвенных коллоидов. Растения, произрастающие на кислых и сильнокислых почвах, особенно легкого гранулометрического состава, испытывают недостаток кальция. Этот элемент имеет огромное значение как в питании растений, так и в почвообразовании.

Магний способствует созданию нейтральной реакции среды. Большое количество обменно-поглощенного магния способствует осолонцеванию почв, что приводит к ухудшению агрофизических свойств. Дефицит магния испытывают растения, произрастающие на почвах особенно легкого гранулометрического состава.

Агрохимикаты, содержащие кальций и магний, используются в качестве основных удобрений для устранения избыточной кислотности почв. Внесение этих компонентов в почву приводит к вытеснению из состава ППК протонов и катионов алюминия. Для этих целей используют прием известкования известняковой (карбонат кальция) или доломитовой (смесь карбоната кальция и магния) мукой. Также в качестве источников кальция и магния могут быть использованы гашеная и негашеная известь, цианамид кальция, кальциевая селитра,

фосфоритная мука, оксид или гидроксид магния, навоз и низкочольный торф.

Соединения кальция и магния взаимодействуют с органическими и минеральными кислотами почвы, в результате чего при известковании устраняются актуальная и обменная кислотность и снижается гидролитическая кислотность. Кроме этого, происходит снижение содержания подвижных форм токсичных для растений элементов (алюминия, железа, марганца, меди, свинца, мышьяка).

**Обеспечивающие средства:** 1) весы технические; 2) ротатор; 3) конические колбы  $V = 250 \text{ см}^3$ ; 4) пипетки мерные  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 5) бюретка; 6) пипетки глазные; 7) стакан для слива; 8) трилон Б 0,02 Н; 9) индикаторная бумага конго; 10) хлоридно-аммиачный буферный раствора  $\text{pH} = 10$ ; 11) гидроксид натрия, 10 % раствор; 12) мурексид с хлоридом натрия (1:100); 13) соляная кислота, 1:1 раствор; 14) хромоген черный с хлоридом натрия (1:100); 15) универсальная индикаторная бумага; 16) хлорид калия 1 Н; 17) дистиллированная вода.

### **Приготовление реактивов**

Раствор хлорида калия 1 Н. Сухой хлорид калия массой 75,00 г помещают в мерную колбу объемом 1  $\text{дм}^3$ , растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и доводят объем до риски дистиллированной водой.

Хлоридно-аммиачный буферный раствор. В мерной колбе объемом 1  $\text{дм}^3$  растворяют 20,00 г хлорида аммония в 500  $\text{см}^3$  дистиллированной воды, прибавляют 100  $\text{см}^3$  водного аммиака и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Трилон Б 0,02 Н. Кристаллы трилона Б массой 3,72 г растворяют в мерной колбе объемом 1  $\text{дм}^3$  в небольшом объеме дистиллированной воды и доводят объем до риски дистиллированной водой.

**Задание:** определить содержание кальция и магния в исследуемом образце почвы.

### **Содержание работы**

Для приготовления почвенной вытяжки пробу измельченной и просеянной почвы массой 30 г помещают в коническую колбу, приливают 75 см<sup>3</sup> раствора хлорида калия и перемешивают на ротаторе в течение 1 мин. Полученную суспензию фильтруют через бумажный фильтр.

Для количественного определения кальция фильтрат объемом 10 см<sup>3</sup> помещают в коническую колбу и доводят объем дистиллированной водой примерно до 50 см<sup>3</sup>. В раствор помещают индикаторную бумажку конго и подкисляют раствором соляной кислоты до перехода окраски бумажки в сине-фиолетовый цвет (рН = 3,0). Раствор нагревают до кипения, кипятят 2–3 мин и охлаждают до комнатной температуры.

К вытяжке прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия до рН  $\geq 12,5$ . В полученный раствор вносят 30 мг мурексида, раствор перемешивают. Титруют раствором трилона Б до перехода окраски от розовой до сине-фиолетовой. Отмечают объем трилона Б, затраченный на титрование.

Для количественного определения магния раствору после определения кальция нагревают до 40–50 °С и прибавляют по каплям раствор соляной кислоты до перехода окраски конго в сине-фиолетовую. Затем прибавляют хлоридно-аммиачный буферный раствор до перехода окраски конго в красную (рН = 5,2) и прибавляют еще 20 см<sup>3</sup> буферного раствора. Содержимое колбы перемешивают, вносят 30 мг хромогена черного и титруют раствор трилоном Б до перехода винно-красной окраски в синюю. Фиксируют объем раствора трилона Б, затраченный на титрование.

Расчет содержания кальция в почве проводят по формуле (17):

$$T(\text{Ca}) = \frac{V_1 \times C \times 250 \times 20}{V_2}, \quad (17)$$

где  $T(\text{Ca})$  – содержание кальция в почве, мг/100 г;

$V_1$  – объем трилона Б, затраченный на титрование при определении кальция, см<sup>3</sup>;

$C$  – молярно-эквивалентная концентрация раствора трилона Б, ммоль/см<sup>3</sup>;

250 – объем почвенной вытяжки в пересчете на 100 г почвы, см<sup>3</sup>;

20 – молярная масса эквивалента кальция, мг/ммоль;

$V_2$  – объем почвенной вытяжки, используемой для определения, см<sup>3</sup>.

Расчет содержания магния проводится по формуле (17), используя в качестве значения  $V_1$  объем трилона Б, затраченный на титрование при определении магния и с учетом молярной массы эквивалента магния, равной 12 мг/ммоль.

### **Оформление результатов**

Записать результаты титрований, полученные при определении кальция и магния в исследуемой почвенной вытяжке. Рассчитать средние значения и привести на их основе расчеты содержания кальция и магния в исследуемом почвенном образце.

Записать уравнения реакций, протекающих в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие основные формы нахождения кальция и магния характерны для почвенной системы?
2. Назовите основные источники поступления соединений кальция и магния в почву.
3. Опишите основные закономерности миграции и накопления соединений кальция и магния по почвенному профилю.



4. Какую роль соединения кальция и магния играют в формировании физико-химических свойств почв и почвенного плодородия?

5. Какие ионы мешают проведению определения содержания ионов кальция и магния методом комплексонометрического титрования? Какие способы устранения этого влияния используют на практике?

#### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Навеску почвы массой 4,026 г разложили действием минеральной кислоты и объем раствора довели до 250,0 см<sup>3</sup>. Пробу 50,00 см<sup>3</sup> фильтрата после удаления нерастворимого остатка нейтрализовали щелочью до появления мути, добавили ацетатный буферный раствор до pH 4,6 и довели до объема 250,0 см<sup>3</sup>. Для определения кальция пробу 25,00 см<sup>3</sup> полученного раствора оттитровали 10,02 см<sup>3</sup> раствора ЭДТА 0,05121 М с флуорексоном. На титрование такой пробы раствора с хром темно-синим для определения суммарного содержания кальция и магния израсходовали 18,14 см<sup>3</sup> того же раствора ЭДТА. Вычислить массовые доли (%) CaO и MgO в почве.

2. При выжигании некоторого участка леса образовалось 18 т золы/га. В составе золы содержится по массе 7,9 % Ca<sup>2+</sup> и 1,6 % Mg<sup>2+</sup>. Рассчитайте поступление этих питательных элементов в кг/га. Зола вносят в слой почвы 0–15 см, масса которого 2000 т/га. Рассчитайте поступление данных элементов в почву в смоль/кг при учете, что питательные вещества растворились и стали обменными.

3. В образце почвы обнаружен минерал, содержащий 16,2 % кальция, 22,5 % железа, 22,6 % кремния и 37,8 % кислорода. Рассчитать эмпирическую формулу минерала.

4. Навеску почвы массой 0,1862 г обработали раствором соляной кислоты, и из полученного раствора ионы кальция осадили в виде моногидрата оксалата кальция. Промытый осадок растворили в разбавленной серной кислоте, а образовавшуюся щавелевую кислоту оттитровали 22,15 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия ( $T(\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3) = 0,005820$ ). Рассчитать массовую долю (в %) карбоната кальция в почве.

5. В образце исследуемой почвы содержание гумуса составило 0,75 %, содержание гипса – 3,25 %, содержание оксида кальция – 2,92 %. Рассчитать содержание оксида кальция в пересчете на безгумусную и безгипсовую почву.

## **Лабораторная работа 9**

### **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО АЛЮМИНИЯ В ПОЧВЕ**

**Цель работы:** ознакомиться с аналитическими методами количественного определения обменной формы алюминия в почве.

#### **Задачи работы**

1. Сформировать представление об алюминии как важнейшем химическом элементе почв.
2. Освоить метод количественного определения обменного алюминия в солевой вытяжке.
3. Закрепить навыки титриметрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Формы нахождения алюминия в почвах.
2. Роль минералов алюминия в формировании свойств почвы.
3. Методы количественного определения алюминия в почве.

## Теоретическое введение

Алюминий относится к одному из самых распространенных химических элементов почв. Его среднее валовое содержание в почвах составляет около 7%. Наиболее богаты этим элементом суглинистые почвы, где его содержание составляет 6–7%. В песчаных почвах оно падает до 1,5–2%, а в торфянистых почвах составляет лишь 0,1–0,5%.

В состав твердой фазы почвы алюминий входит в виде алюмосиликатов (таблица 18).

Распространенными носителями алюминия (до 30%) в почвах выступают минералы группы оксидов и гидроксидов алюминия: гиббсит ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), бемит ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ). В некоторых почвах возможно присутствие аморфного гидроксида алюминия. В определенных условиях в почвах присутствуют гидроксисульфаты алюминия: джурбанит ( $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), алуниит ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), в которых содержание алюминия составляет от 12% до 20%.

Таблица 18 – Среднее содержание алюминия в составе алюмосиликатных минералов почвы

Название минерала	Формула основного компонента	Содержание алюминия, %
Полевые шпаты	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	18–20
Слюды: – биотит – флогопит – мусковит	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$ $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$ $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	6–18
каолиниты	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	19–23
монтмориллониты	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6–9
бейделлиты	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}\text{Al}_2[\text{Si}, \text{Al}]_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	до 18
иллиты	$(\text{K}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25})[\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}][(\text{H}_2\text{O})_{0,75}(\text{OH})_{0,25}]_2$	12–16
вермикулиты	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_3[(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6–8

Кроме того, в почвах алюминий может быть представлен широким спектром алюмоорганических соединений, в виде обменного алюминия, закрепленного в ППК на глинистых минералах и на функциональных группах органических кислот, а также в виде продуктов полимеризации мономерных аквагидроксикомплексов алюминия.

Соединения алюминия играют важнейшую роль как в почвообразовательном процессе, так и в формировании почвенного плодородия. Они выполняют конституционную роль как составную часть алюмосиликатов – преобладающего компонента большинства почвообразующих пород. В гумидном климате соединения алюминия приобретают высокую реакционную способность и миграционную подвижность, активно участвуя в перераспределении вещества по почвенному профилю. Повышение содержания алюминия, особенно в доступной форме, может снижать биопродуктивность, за счет проявления токсичности (при концентрациях более 3–4 мг/100 г почвы) по отношению к растениям и микроорганизмам. При этом может резко ухудшаться развитие корневой системы, нарушаться углеводный, азотный и фосфатный обмен. При высоких концентрациях ионов алюминия в почвенном растворе могут образовываться труднорастворимые фосфаты алюминия, что снижает доступность для растений фосфора.

Важнейшую роль соединения алюминия играют при формировании почвенной кислотности, что может быть использовано при его количественном определении в обменной форме по методу А.В. Соколова. Метод предусматривает определение обменных форм водорода и алюминия при вытеснении их из почвы раствором нейтральной соли. Обменный алюминий обычно проявляется в почвах с  $pH_{KCl} < 5,0-5,3$ . Сущность метода заключается в том, что после вытеснения из

состава ППК катионами калия протонов и катионов алюминия образуется соляная кислота, которая оттитровывается щелочью. По количеству щелочи, пошедшей на титрование кислоты, рассчитывается обменная кислотность. После осаждения катионов алюминия в виде фторида проводят повторное титрование и определяют кислотность, обусловленную только протонами. По разности определяют содержание обменного алюминия.

**Обеспечивающие средства:** 1) весы технические; 2) колбы конические  $V = 250 \text{ см}^3$ ; 3) цилиндр мерный  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 4) промывалка; 5) бюретка; 6) стакан для слива; 7) фильтровальная бумага; 8) воронки для фильтрования; 9) хлорид калия 1 М; 10) дистиллированная вода; 11) фторид натрия, 3,5 % раствор; 12) фенолфталеин, спиртовой раствор; 11) гидроксид натрия 0,02 Н.

**Задание:** определить содержание обменного алюминия в исследуемом образце почвы по методу А.В. Соколова.

### **Содержание работы**

Навеску просеянной почвы массой 40 г помещают в коническую колбу и приливают 100  $\text{см}^3$  раствора хлорида калия. Суспензию перемешивают на ротаторе в течение 1 часа и фильтруют через беззольный фильтр (белая или розовая лента). Первые 10  $\text{см}^3$  фильтрата отбрасывают.

Отбирают в две конические колбы по 25  $\text{см}^3$  фильтрата и кипятят содержимое обеих колб 5 мин, прикрыв стеклянными воронками для снижения испарения.

К горячей вытяжке в первой колбе прибавляют 2–3 капли фенолфталеина и оттитровывают раствором гидроксида натрия до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение одной минуты. Фиксируют объем щелочи, затраченный на титрование для определения величины обменной кислотности.

К фильтрату во второй колбе прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора фторида натрия, охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 2–3 капли фенолфталеина и оттитровывают раствором щелочи до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение минуты. Фиксируют объем щелочи, затраченной на титрование, для определения обменной кислотности, обусловленной протонами.

Рассчитывают содержание обменного алюминия по формуле (18):

$$C(Al) = \frac{(V - V_1) \times N \times 100 \times 9 \times K}{m}, \quad (18)$$

где  $C(Al)$  – содержание обменного алюминия, мг/100 г почвы;

$V$  и  $V_1$  – объем щелочи, затраченный на титрование при определении общей обменной кислотности и обменной кислотности от протонов, соответственно, см<sup>3</sup>;

$N$  – молярно-эквивалентная концентрация раствора щелочи, ммоль/см<sup>3</sup>;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы;

9 – молярная масса эквивалента алюминия;

$K$  – коэффициент пересчета на сухую почву;

$m$  – масса навески почвы, соответствующей объему почвенной вытяжки, взятой для анализа, г.

### **Оформление результатов**

Записать результаты трех титрований для каждой почвенной вытяжки, рассчитать средние значения щелочи, израсходованной на титрование и привести расчеты содержания обменного алюминия.

Записать уравнения реакций, протекающих в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. В каких основных формах в почве присутствует алюминий?

2. Опишите основные закономерности миграции и накопления соединений алюминия по глубине почвенного профиля.

3. Каково влияние соединений алюминия на формирование физико-химических свойств почв и почвенного плодородия?

4. Алюминий является «трудным» элементом для химического анализа почв. Какие методы определения чаще всего используют при его валовом анализе?

5. На чём основан щелочной метод извлечения алюминия из почвы и каковы его особенности?

#### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Из навески криолита массой 0,4525 г получили 0,0809 г оксида алюминия. Вычислить массовую долю (%) гексафтороалюмината натрия в криолите.

2. Полевой шпат может выветриваться с образованием гиббсита вместо каолинита. Напишите сбалансированную химическую реакцию для неконгруэнтного растворения К-полевого шпата ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) для получения гиббсита путем гидролиза и протонирования.

3. Для количественного определения алюминия в почве фотометрическим методом приготовлена и отфильтрована почвенная вытяжка в расчете 30 г почвы на 75 см<sup>3</sup> раствора хлорида калия.

Для построения градуировочного графика подготовлен основной стандартный раствор соли алюминия растворением алюминия массой 1,125 г в соляной кислоте и доведением объема до 500 см<sup>3</sup>. Из полученного раствора готовят рабочий стандартный раствор разбавлением в 10 раз. В ряд мерных колб объемом 250 см<sup>3</sup> вносят объемы рабочего стандартного

раствора, указанные таблице 18, и доводят объемы до метки, получая растворы сравнения.

Для анализа отбирают по 1 см<sup>3</sup> фильтрата почвенной вытяжки и полученных растворов сравнения, к которым приливают по 25 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты и 25 см<sup>3</sup> рабочего окрашивающего раствора хромазуrolа С. Результаты фотометрирования растворов сравнения приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Значения оптической плотности при фотометрировании растворов сравнения алюминия

Объем рабочего стандартного раствора, используемый для приготовления раствора сравнения, см <sup>3</sup>	0	2	4	8	12	16	20	24
Оптическая плотность раствора сравнения	0	0,070	0,140	0,280	0,420	0,560	0,700	0,840

Рассчитать содержание алюминия в 100 г образца исследуемой почвы, если полученное при фотометрировании значение оптической плотности исследуемой почвенной вытяжки  $D = 0,256$ .

4. Анализ образца почвы показал, что содержание нефелина ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) в ней составляет 20 г/кг почвы. Рассчитать массовую долю алюминия в данной почве в пересчете на его оксид.

5. Одной из наиболее распространенных форм нахождения алюминия в почве является гиббсит в форме гидроксида алюминия. Рассчитать концентрацию в почвенном растворе катионов алюминия, а также растворимость гидроксида алюминия (% по массе и моль/л), если ПР ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) =  $1,9 \cdot 10^{-33}$ , а почвенный раствор является насыщенным по алюминию.



## **Лабораторная работа 10**

### **ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ О-ФЕНАНТРОЛИНА**

**Цель работы:** ознакомиться с методами количественного определения железа в почве.

#### **Задачи работы**

1. Освоить метод количественного анализа железа в почве с помощью о-фенантролина.
2. Закрепить навыки фотометрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Формы нахождения железа в почве.
2. Роль соединений железа в формировании свойств почвы.
3. Методы количественного определения железа в почве.

#### **Теоретическое введение**

Среднее содержание железа в почвах составляет 3,8 %. Минимальным содержанием этого элемента характеризуются торфяные и песчаные почвы (0,05–0,5 %). Максимальное содержание (8–15 %) наблюдается в красноземах.

К наиболее распространенным почвообразующим минералам железа относятся гематит и маггемит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ферригидрит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), гетит, лепидокрокит и ферроксигит ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), пирит ( $\text{FeS}_2$ ), сульфид железа ( $\text{FeS}$ ), ярозит ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ). Часть железа в почвах находится в составе алюмосиликатов – нонтронита, монтмориллонита, вермикулита, хлорита.

Железо склонно к образованию химических соединений с кислородом, серой, а также комплексных соединений различной структуры, при этом большинство этих соединений плохо растворимы в нейтральной среде. В связи с этим даже при

высоком содержании железа в почвах его биологическая активность достаточно низка. Увеличение окислительно-восстановительного потенциала и рН почв (в том числе при ее известковании) также приводит к переходу железа в малорастворимые формы. В кислых почвах в присутствии восстановителей соединения железа переходят в растворенные формы, и ионы металла становятся доступными для поглощения корнями растений.

Неорганические соединения железа могут быть представлены аквакомплексами типа  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ , доля которых весьма мала, но эти формы способны к образованию хелатных комплексов железа с соединениями почвенного гумуса, хорошо поглощаемых корневой системой растений.

В переувлажненных почвах с низким окислительно-восстановительным потенциалом концентрация растворимого железа резко возрастает, что может привести к его избыточному поступлению в растения с проявлением токсического эффекта. Во взаимопревращениях  $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  важную роль играют почвенные микроорганизмы (железобактерии), при этом изменяется растворимость соединений железа и их биодоступность.

Содержание в почве подвижного железа снижается по мере повышения значений рН солевой вытяжки от 3,5 до 6,5. Количество его подвижных форм зависит от гранулометрического состава почвы: наименьшее (0,1–2,2 г/кг) – в песчаных почвах; несколько больше (0,1–4,75 г/кг) – в глинистых; наибольшее – (0,5–7,9 г/кг) – в пылеватых почвах. По почвенному профилю подвижные формы железа распределены неравномерно, больше всего их в верхних горизонтах.

Поглощение железа растениями резко снижается при высоком содержании в почве элементов-антагонистов:

марганца, фосфора, кальция, а также под воздействием вносимых удобрений. Так, при внесении в почву суперфосфата происходит обмен ионов кальция с образованием нерастворимых средних и основных фосфатов железа.

Железо выступает в качестве микроэлемента питания растений, выполняя важнейшую роль в обеспечении главных энергетических процессов – дыхания и фотосинтеза. Избыточное поступление железа в растения можно обнаружить по внешним проявлениям:

- замедление роста растения, увядание побегов;
- изменение листьев: уменьшение размера, усиление зеленого цвета у молодых, покраснение или пожелтение старых (особенно на кончиках и около жилок), появление коричневых или черных крапинок, больших некротических пятен, почернение кончиков;

- изменение стеблей: покраснение, почернение у основания, повышение жесткости;

- изменение корневой системы: отставание в росте (особенно у придаточных), отсутствие ветвления, корневая вялость, почернение (особенно на концах), образование пленок.

Признаками дефицита железа у растений является межжилковый хлороз, плохое формирование корней, замедление роста растений и его остановка, связанные с торможением синтеза хлорофилла, для которого необходимо функционирование железосодержащих ферментов. Угнетение развития корней также может быть связано с участием железа в электрон-транспортной системе дыхания. Характерной особенностью дефицита железа является появление межклеточного хлороза молодых листьев, в то время как жилки остаются зелеными («хлороз дефицита железа»).

**Обеспечивающие средства:** 1) весы технические; 2) ротатор; 3) колбы конические  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 4) фильтровальная бумага; 5) колбы мерные  $V = 50 \text{ см}^3$ ; 6) пипетка мерная  $V = 1 \text{ см}^3, 2 \text{ см}^3, 5 \text{ см}^3$ ; 7) фотометр; 8) фотометрические кюветы  $l = 3 \text{ см}$ ; 9) промывалка; 10) стакан для слива; 11) пипетатор; 12) кислота серная 0,1 Н; 13) фторид натрия, 1 % раствор; 14) борная кислота, 1 % раствор; 15) тимоловый синий, 0,04 % раствор; 16) ацетат натрия, 10 % раствор; 17) о-фенантролин, 0,5 % раствор; 18) гидроксилламин солянокислый, 5 % раствор; 19) основной стандартный раствор соли железа (II); 20) дистиллированная вода.

### **Приготовление реактивов**

Раствор тимолового синего. 0,040 г индикатора тимолового синего растворяют в этиловом спирте, доводят объем раствора этиловым спиртом в мерной колбе вместимостью  $100 \text{ см}^3$  до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке темного стекла.

Раствор о-фенантролина. 0,50 г о-фенантролина растворяют в  $100 \text{ см}^3$  раствора серной кислоты при слабом нагревании, охлаждают до комнатной температуры и тщательно перемешивают.

Основной стандартный раствор железа (II). 0,702 г соли Мора помещают в мерную колбу вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ , растворяют в растворе серной кислоты, доводя объем раствора до метки, и тщательно перемешивают.

**Задание:** определить содержание общего железа, железа (II) и железа (III) в исследуемом образце почвы фотометрическим методом с помощью о-фенантролина.

### **Содержание работы**

Пробы почвы массой 5,0 г помещают в колбы вместимостью  $250 \text{ см}^3$ . Приливают  $50 \text{ см}^3$  серной кислоты.

Содержимое колб взбалтывают в течение 5 мин и фильтруют через бумажный фильтр.

Для построения калибровочного графика приготовить рабочий стандартный раствор соли железа (II) разбавлением основного стандартного раствора в 10 раз раствором серной кислоты.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб объемом 50 см<sup>3</sup> помещают 0; 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 5,0 и 15,0 см<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора. Добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора фтористого натрия, перемешивают. Затем добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора борной кислоты, перемешивают, добавляют 1–2 капли раствора тимолового синего и приливают раствор уксуснокислого натрия до желтой окраски. Далее прибавляют 2 см<sup>3</sup> раствора о-фенантролина, перемешивают, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, снова перемешивают и через 10 мин. измеряют оптическую плотность раствора при длине волны  $\lambda = 512$  нм и толщине оптического слоя  $l = 3$  см относительно контрольного раствора.

Для определения содержания железа (II) в мерную колбу объемом 50 см<sup>3</sup> помещают 20 см<sup>3</sup> фильтрата, обрабатывают и измеряют оптическую плотность аналогично построению градуировочного графика.

Для определения содержания общего железа в мерную колбу объемом 50 см<sup>3</sup> помещают 20 см<sup>3</sup> фильтрата. Прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора гидроксилamina солянокислого, перемешивают, обрабатывают и измеряют оптическую плотность аналогично построению градуировочного графика.

### **Оформление результатов**

По полученным данным построить градуировочный график зависимости оптической плотности растворов соли железа (II) от концентрации.

Определить содержание общего железа, железа (II) и железа (III) в исследуемом образце почвы.

Составить уравнения реакций, протекающих при проведении работы.

### **Контрольные вопросы**

1. В каких формах железо преимущественно присутствует в почвах?

2. Опишите основные источники поступления железа в почвенную систему?

3. Опишите основные закономерности процессов миграции и накопления железа по почвенному профилю.

4. Какова роль соединений железа в формировании физико-химических свойств почвы и ее плодородия?

5. Какие методы определения железа чаще всего используют при валовом анализе почв? Кратко опишите сущность этих методов.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. При колориметрическом определении железа по методу уравнивания вычислили, что содержание железа в стандартном растворе равно 0,173 мг. Какого процентное содержание железа в анализируемом образце почвы, если из ее навески массой 0,2 г получили 100 см<sup>3</sup> вытяжки, а для колориметрического определения взяли 0,2 см<sup>3</sup> этой вытяжки.

2. Доза железного купороса, рекомендуемая для внесения в почву, составляет 5 г/м<sup>2</sup> почвы. Если почва содержит 2,5 % гумуса с отрицательным зарядом 65 смоль/кг гумуса и все железо прочно связывается гумусом при образовании хелатных комплексов, какой процент заряда гумуса компенсируется при внесении удобрения на 1 м<sup>2</sup> почвы с глубиной пахотного слоя 25 см (миграцией железа в другие слои почвы пренебречь) при плотности почвы пахотного слоя 1,2 г/см<sup>3</sup>.

3. При фотоколориметрическом определении  $\text{Fe}^{3+}$  с сульфосалициловой кислотой для построения градуировочного графика из стандартного раствора с содержанием железа  $10 \text{ мг/см}^3$  приготовили ряд разведений в мерных колбах вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , измерили оптическое поглощение и получили данные, представленные в таблице 20.

Таблица 20 – Результаты измерений оптической плотности стандартных растворов железа

Объем стандартного раствора, $\text{см}^3$	0	1	2	3	4	5	6
Оптическая плотность раствора	0	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75

Рассчитать содержание железа в исследуемой почве (%), если для анализа взята  $1/50$  часть почвенной вытяжки, а для приготовления вытяжки взята навеска почвы массой  $25 \text{ г}$ . Оптическая плотность почвенной вытяжки, обработанной аналогично стандартным растворам, составила  $0,20$ .

4. При анализе почвы железо выделено в виде феррита состава  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{BaO}$ . Раствор, полученный из навески данного феррита массой  $0,3822 \text{ г}$ , пропустили через ионообменную колонку для отделения железа. Полученный раствор нейтрализовали до  $\text{pH } 10,0$ , добавили к нему  $25,00 \text{ см}^3$  раствора ЭДТА  $0,0500 \text{ Н}$ , избыток которого оттитровали раствором хлорида магния  $0,0400 \text{ Н}$  с индикатором эриохромом черным Т. На титрование израсходовали  $20,92 \text{ см}^3$  титранта. Вычислите массовые доли (%) оксидов в феррите.

5. В водном растворе ион  $\text{Fe}^{3+}$  связан с шестью молекулами воды, образуя гидратированный ион  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Многие соли этого иона образуют кислые растворы, например, в красных железосодержащих почвах. Объясните причины данного явления, подтвердив свой ответ уравнениями химических реакций.

## **Лабораторная работа 11**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММОНИЙНОГО АЗОТА С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА**

**Цель работы:** закрепить навыки количественного определения аммонийной формы азота в природных системах.

#### **Задачи работы**

1. Конкретизировать понятие об азоте как биогенном элементе.
2. Конкретизировать представления о возможности количественного определения аммонийной формы азота с помощью реактива Несслера на примере почв.
3. Закрепить навыки фотометрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Формы соединений азота и их взаимопревращения в почве.
2. Особенности использования аммонийных удобрений.
3. Влияние соединений аммония на плодородие почв.

#### **Теоретическое введение**

Аммонийный азот образуется в почвах в результате жизнедеятельности аммонифицирующих гетеротрофных микроорганизмов. Большая его часть находится в обменной и обменной формах, при этом обменный аммоний составляет 0,3–0,4 % от суммы обменных оснований. Концентрация ионов аммония в почвенных растворах в среднем составляет 5–6 мг/дм<sup>3</sup>. Соотношение обменной и водорастворимой форм зависит от типа почв, деятельности аммонифицирующих бактерий. Например, в дерново-подзолистых почвах водорастворимого аммония в 5–7 раз меньше, чем обменно-поглощенного. Обе формы характеризуются относительно равномерным распределением по глубине почвенного профиля.



Необменный аммоний может встречаться в почвах в трех главных формах:

1) кристаллические соединения, образующиеся из почвенных растворов при их насыщении;

2) включения в первичные силикатные минералы, подобные слюдам и полевым шпатам;

3) включение между слоями кристаллической решётки минералов, подобных вермикулиту и иллиту.

Вторая и третья формы образуются при обмене катионов калия на катионы аммония, при этом третья форма имеет наибольшее значение в почвах, содержащих значительные количества вермикулита и иллита. Необменный аммоний в верхнем слое в среднем составляет 4–8 % от общего содержания азота.

Катионы аммония образуются в почве в результате процесса аммонификации или поступают в нее с удобрениями. Определенная его часть фиксируется вторичными минералами, закрепляясь в структуре ППК, при этом процесс происходит по типу обменного или необменного поглощения. Доступным для растений является обменный аммоний и, в меньшей степени, аммоний водорастворимых солей. Обе эти формы извлекаются из почвы 2 % раствором хлорида калия. Поскольку аммоний водорастворимых солей составляет лишь небольшую часть азота, этот метод считают методом извлечения обменного аммония.

Содержание обменного аммония в почвах сильно меняется, при этом направленность количественных изменений во времени одинакова независимо от типа почв: весной его содержание максимально, затем снижается летом и вновь возрастает осенью. Существенное влияние на режим обменного аммония оказывают гидротермические условия: при избыточном и недостаточном увлажнении и холодной погоде количество его возрастает.

Аммонийный азот легко вовлекается в процессы биологического поглощения, растения могут усваивать до 80 % его запасов. Наиболее благоприятным для поглощения является рН = 6 и высокая концентрация ионов калия, кальция и магния.

При оптимальных значениях влажности и высокой поглотительной способности весь аммонийный азот, поступающий в почву, вовлекается в обменные процессы с ППК и присутствует в ней в обменно-поглощенном состоянии. Но в определенных условиях возможно необменное поглощение аммонийного азота: так, при наличии минералов с трехслойным строением кристаллической решетки необменная фиксация может достигать до 5–21 %. Также доля необменной формы возрастает при высушивании почв.

В почве аммонийная форма азота под действием нитрифицирующих бактерий вступает в процессы окисления (нитрификации), трансформируясь в другие формы азота: молекулярный азот, монооксид азота, нитритная и нитратная формы. Для нитрифицирующих почвенных бактерий данный процесс выступает в качестве одного из источников энергии. Окисление до нитритной формы происходит при участии аэробных бактерий родов *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*, *Nitrospira*. Дальнейшее окисление до нитратов происходит при участии аэробных бактерий *Nitrobacter*. Интенсификация процессов происходит при постоянном поступлении солей аммония и в оптимальных условиях:  $T = 20\text{--}25^{\circ}\text{C}$ , влажность 60 % от полной влагоемкости, рН = 6,2–8,2. Поэтому ранней весной нитрификация осуществляется слабо, а по мере прогревания почвы процесс активизируется, и его пик приходится на конец июня – начало июля.

**Обеспечивающие средства:** 1) весы технические; 2) ротатор; 3) колбы конические  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 4) фильтровальная бумага; 4) мерные колбы  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 5) пипетка мерная  $V = 2 \text{ см}^3$ ,  $V = 5 \text{ см}^3$ ,  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 6) фотометр; 7) фотометрические кюветы  $l = 3 \text{ см}$ ; 8) промывалка; 9) стакан для слива; 10) пипетатор; 11) реактив Несслера; 11) тартрат калия-натрия (сегнетова соль), 40 %-й раствор; 12) основной стандартный раствор хлорида аммония; 13) безаммиачная вода.

### **Приготовление растворов**

Безаммиачная вода. Дистиллированную воду пропускают через колонку с активированным углем марки БАУ, катионитом в  $\text{H}^+$ -форме или кипятят в колбе до уменьшения объема на  $1/3$ . Проверяют на отсутствие аммиака и ионов аммония с помощью реактива Несслера.

Сегнетова соль, 40 %-й раствор. 50 г тетрагидрата виннокислого калия-натрия растворяют в  $100 \text{ см}^3$  безаммиачной дистиллированной воды. Раствор проверяют на содержание катионов аммония с помощью реактива Несслера. В случае их присутствия прибавляют раствор щелочи до щелочной реакции, упаривают его до объема  $20 \text{ см}^3$ . Раствор охлаждают и разбавляют безаммиачной дистиллированной водой до объема  $100 \text{ см}^3$ . Для предотвращения попадания в раствор аммиака в него добавляют  $5 \text{ см}^3$  реактива Несслера.

Реактив Несслера. При отсутствии готового препарата в мерную колбу емкостью  $1 \text{ дм}^3$  вносят  $45,5 \text{ г}$  йодной ртути (красной),  $35 \text{ г}$  йодистого калия и примерно  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Добавляют  $112 \text{ г}$  гидроксида натрия и воду до полного растворения. Добавляют воду до объема примерно  $800 \text{ см}^3$ , раствор тщательно перемешивают, охлаждают, доводят объем водой до  $1 \text{ дм}^3$ . Оставляют раствор стоять 3–5 дней, декантируют отстоявшийся раствор с осадка, хранят в таре из темного стекла с притертой пробкой. Перед использованием

реактив проверяют на его реакционную способность: к 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды прибавляют 0,5 см<sup>3</sup> раствора с содержанием ионов аммония 0,01 мг/см<sup>3</sup> и 0,5 см<sup>3</sup> реактива Несслера. В случае пригодности реактива через минуту появляется бурая окраска.

Основной стандартный раствор хлорида аммония. 0,3820 г хлорида аммония (х.ч.) помещают в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в небольшом объеме безаммиачной воды и доводят объем раствора до метки.

**Задание:** определить содержание аммонийного азота в исследуемом образце почвы.

### **Содержание работы**

Навеску просеянной суховоздушной почвы массой 10 г помещают в коническую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> раствора хлорида калия, прибавляют 1–2 капли толуола. Содержимое перемешивают на ротаторе в течение 1 часа и отфильтровывают через складчатый беззольный фильтр.

Для построения градуировочного графика готовят стандартный рабочий раствор хлорида аммония разбавлением основного стандартного раствора в 10 раз.

В ряд мерных колб объемом 50 см<sup>3</sup> помещают 2,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 см<sup>3</sup> стандартного рабочего раствора, доводят объем безаммиачной водой примерно до 40 см<sup>3</sup>, прибавляют 2 см<sup>3</sup> сегнетовой соли, перемешивают. Прибавляют по 2 см<sup>3</sup> реактива Несслера, тщательно перемешивают. Если после перемешивания раствор приобретает опалесценцию, прибавляют еще 2 см<sup>3</sup> сегнетовой соли, получая прозрачный раствор. Доводят объем раствора водой до метки, перемешивают, оставляют стоять 2–3 минуты и фотометрируют при длине волны  $\lambda = 425$  нм и толщине оптического слоя  $l = 3$  см (шкала сохраняет свою окраску не больше 1 часа).

Для предварительного определения в почвенной вытяжке катионов аммония в пробирку помещают 5 см<sup>3</sup> вытяжки, прибавляют 2 капли сегнетовой соли и 2 капли реактива Несслера. Вытяжка пригодна для испытания, если раствор имеет светло-желтый оттенок. При образовании осадка или приобретении буро-желтой окраски вытяжку необходимо разбавить в 2 раза.

Для выполнения количественного определения 40 см<sup>3</sup> почвенной вытяжки обрабатывают и фотометрируют аналогично растворам при построении градуировочного графика.

### **Оформление результатов**

Построить градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от концентрации ионов аммония.

Рассчитать содержание аммонийного азота в исследуемом образце почвы.

Составить уравнения химических реакций, протекающих в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. Приведите примеры аммонийных форм азота, распространенные в почве.

2. Опишите уравнения реакций и условия преобразования аммонийной формы азота в процессе нитрификации.

3. Приведите примеры аммонийных удобрений, наиболее широко используемых в сельском хозяйстве. Опишите их преимущества и недостатки.

4. Какие особенности характерны для процесса поглощения ионов аммония растениями из почвы?

5. В чем состоят преимущества индофенолового метода определения аммонийного азота в почве по сравнению с методом Несслера?

### Задачи для самостоятельного решения

1. При определении аммиака в образце органического удобрения он осажден платинохлористоводородной кислотой, и полученный осадок прокален до полного разложения и взвешен. Сколько процентов аммиака содержал образец, если навеска была 0,1128 г, а масса прокаленного осадка 0,0984 г?

2. В почву внесли аммонийную селитру в количестве 110 кг N/га. Содержание действующего вещества в удобрении составляет 96 %. При условии, что весь аммоний нитрифицируется, вычислите увеличение концентрации нитратного азота в почвенном растворе, если удобрение равномерно смешивается с 2600 т почвы при содержании в ней воды 20 г H<sub>2</sub>O/100 г сухой почвы.

3. Используя условия задачи 2 и принимая, что в процессе нитрификации выделяется 2 моль протонов на каждый моль минерализованного катиона аммония, рассчитайте изменение рН почвы, буферная емкость которой равна 60 ммоль Н<sup>+</sup>/(кг·рН).

4. Для определения азота по Кьедалу навеску удобрения 0,9258 г обработали серной кислотой и после полного разложения раствор нейтрализовали щелочью. Аммиак отогнали в колбу, содержащую 40,00 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты ( $T = 0,02296 \text{ г/см}^3$ ). На титрование избытка кислоты израсходовано 28,20 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия ( $K = 1,2200 \text{ к } 0,2 \text{ Н}$ ). Рассчитать процентное содержание азота в образце.

5. Для определения аммонийного азота навеску удобрения массой 2,635 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 см<sup>3</sup>. К 25,00 см<sup>3</sup> полученного раствора добавили формальдегид, выделившуюся кислоту оттитровали 18,72 см<sup>3</sup> раствора NaOH ( $T(\text{NaOH}) = 0,003987$ ). На титрование формальдегида в холостом опыте израсходовали 0,5 см<sup>3</sup> NaOH. Вычислить массовую долю азота в удобрении.

## **Лабораторная работа 12**

### **ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НИТРИТОВ В ПОЧВЕ**

**Цель работы:** закрепить навыки количественного определения нитритного азота фотометрическим методом.

#### **Задачи работы**

1. Закрепить представления о трансформации форм азота в почве.
2. Конкретизировать метод количественного определения нитритов с помощью азосоединений на примере почвенного анализа.
3. Закрепить навыки фотометрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Роль нитрифицирующих бактерий в почве.
2. Химические особенности поведения нитритной формы азота в почве.
3. Пути образования нитритного азота в почве.

#### **Теоретическое введение**

Содержание нитритной формы азота в почве обусловлено процессом нитрификации, протекающим в аэробных условиях, при котором аммиак и соединения аммония окисляются нитрифицирующими бактериями. В анаэробной среде при участии ферментов бактерий происходит процесс денитрификации, при котором образование нитритной формы может происходить из нитратного азота. Накопление нитритов может также происходить в верхнем горизонте почв за счет протекающих фотохимических процессов.

Как в процессе нитрификации, так и при денитрификации нитриты выступают как промежуточные продукты окисления (восстановления). В результате, в любых условиях

среды происходит трансформация нитритной формы азота, что обуславливает ее низкое содержание в почве (десятые доли мг на 1 кг почвы). Тем не менее, определение данной формы азота играет роль как с позиции определения общего азота, так и с позиции определения условий почвенной среды, в которой происходит трансформация форм азота друг в друга.

Нитриты представляют собой особо токсичную форму для живых организмов. Так, токсичность нитритов в 10 раз выше нитратов, которые в живых организмах могут восстанавливаться в нитриты. Нитриты способны вступать в реакцию с гемоглобином с образованием устойчивых форм метгемоглобина и нитрозогемоглобина, не способных к транспорту кислорода. В результате происходит нарушение процессов дыхательной цепи и кислородное голодание организма. Кроме того, нитриты способны вступать в реакции диазотирования с концевыми аминогруппами, приводя к образованию токсичных спиртов.

Поскольку нитриты представляют собой форму азота, хорошо растворимую в воде, ее определение проводят из водной почвенной вытяжки. В основе определения лежит процесс диазотирования нитритами сульфаниловой кислоты в кислой среде с последующим образованием розового азокрасителя при реакции с  $\alpha$ -нафтиламином. Окраска раствора в данном случае развивается сравнительно медленно и на прямом солнечном свете быстро обесцвечивается, в связи с чем определение светопоглощения растворов необходимо проводить с равными временными промежутками.

**Обеспечивающие средства:** 1) весы технические; 2) ротатор; 3) колбы конические  $V = 500 \text{ см}^3$ ; 4) фильтровальная бумага; 5) мерные колбы  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $V = 1 \text{ дм}^3$ ; 6) пипетка мерная  $V = 1 \text{ см}^3$ ,  $V = 2 \text{ см}^3$ ,  $V = 5 \text{ см}^3$ ,  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 7) фотометр;



8) фотометрические кюветы  $l = 3$  см; 9) промывалка; 10) стакан для слива; 11) пипетатор; 12) реактив Грисса, 10 % раствор; 13) уксусная кислота, 12 % раствор; 14) основной стандартный раствор нитрита натрия; 15) дистиллированная вода.

### **Приготовление реактивов**

Основной стандартный раствор нитрита натрия. 0,4927 г нитрита натрия помещают в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде, перемешивают. Прибавляют 1 см<sup>3</sup> толуола или хлороформа, хранят в склянке из темного стекла.

Реактив Грисса (смесь сульфаниловой кислоты с  $\alpha$ -нафтиламином). 10,0 г сухого реактива Грисса растворить в 100 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты. Раствор готовится в день проведения анализа.

**Задание:** определить содержание нитритного азота в исследуемом образце почвы.

### **Содержание работы**

50 г высушенной и просеянной почвы помещают в коническую колбу, приливают 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, взбалтывают 3 мин на ротаторе и отфильтровывают через сухой плотный фильтр. Если вытяжка получается мутной, к ней прибавляют 2,5 г гипса и отфильтровывают скоагулированный осадок.

Для построения градуировочного графика готовят рабочий стандартный раствор нитрита натрия разбавлением основного стандартного раствора в 100 раз.

В мерные колбы объемом 50 см<sup>3</sup> вносят 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора нитрита натрия, доводят объем раствора примерно до 40 см<sup>3</sup>, прибавляют 8,0 см<sup>3</sup> реактива Грисса, перемешивают. Доводят объем раствора до риски дистиллированной водой, перемешивают и оставляют

стоять на 20 мин. Растворы фотометрируют при длине волны  $\lambda = 520$  нм и толщине оптического слоя  $l = 3$  см.

Для проведения анализа  $40 \text{ см}^3$  прозрачного и бесцветного фильтрата обрабатывают и фотометрируют аналогично растворам при построении градуировочного графика.

### **Оформление результатов**

Построить градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от концентрации нитритов.

По градуировочному графику определить содержание нитритного азота в исследуемом образце почвы.

Написать уравнения химических реакций, протекающих при проведении работы.

### **Контрольные вопросы**

1. Составьте уравнения реакций образования нитритного азота, протекающих в почве. Укажите условия протекания этих реакций.

2. Объясните, почему нитритная форма азота не используется в качестве источника азота для растений при внесении в почву минеральных удобрений.

3. В чем заключается роль количественного определения нитритной формы азота при оценке экологического состояния почвенной системы?

4. С чем связано возможное накопление нитритов в верхнем горизонте почвенного профиля?

5. При проведении количественного определения нитритов с реактивом Грисса после прибавления всех необходимых реагентов красно-розовая окраска раствора сравнительно медленно развивается, но может быстро обесцвечиваться при попадании прямого солнечного света. Чем можно объяснить это явление?

### Задачи для самостоятельного решения

1. Для выращивания сельскохозяйственных культур постоянное пастбище распахали и использовали в течение 30 лет. За этот период содержание органического углерода уменьшилось с 3,0 до 2,1 %. Если соотношение C:N остается равным 10:1, найдите, сколько минерального азота выделялось в среднем за год. Примите, что масса почвы равна 2600 т/га.

2. На поле посеяли траву и не распахивали его в течение 30 лет. За этот период содержание органического углерода в почве увеличилось с 1,6 до 2,3 %. Предполагая соотношение C:N равным 10:1 и массу почвы 2600 т/га, рассчитайте, сколько минерального азота должно было в среднем поступать ежегодно в почву, чтобы обеспечить его накопление?

3. Для определения в почве содержания нитритного азота подготовили почвенную вытяжку из 40 г почвы и 100 см<sup>3</sup> воды. Для анализа использовали 2 см<sup>3</sup> полученной вытяжки. Для построения градуировочного графика приготовили основной стандартный раствор нитритов, растворив 0,1232 г нитрита натрия в воде и доведя объем раствора до 250 см<sup>3</sup>. Из 1 см<sup>3</sup> основного раствора получен рабочий раствор доведением объема до 100 см<sup>3</sup>. Аликвоты рабочего раствора обработаны в соответствии с методикой почвенного анализа, а результаты фотометрического определения приведены в таблице 21.

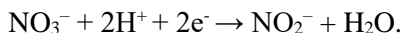
Таблица 21 – Значение оптической плотности растворов при разных содержаниях нитритного азота в растворе

Объем рабочего раствора, см <sup>3</sup>	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0
Оптическая плотность раствора	0	0,013	0,025	0,063	0,125	0,250	0,625	1,250	1,875

Рассчитать массовую долю нитритов в исследуемой почве, если значение оптической плотности для взятого объема почвенной вытяжки, проведенного через все стадии анализа, составило 0,020.

4. Студенту понадобился стандартный раствор нитритов для выполнения их количественного определения в почве. В лаборатории он обнаружил раствор без указания его концентрации и решил ее определить. Для этого в колбу для титрования он поместил 25,00 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия 0,02 Н, подкислил его серной кислотой и прибавил 10,00 см<sup>3</sup> анализируемого раствора нитрита. К полученному раствору он прибавил твердый йодид калия, разбавил дистиллированной водой и титровал раствором тиосульфата натрия 0,02 Н в присутствии крахмала до обесцвечивания. На титрование затрачено 23 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата. Рассчитать содержание нитрит-анионов (мг/дм<sup>3</sup>) в обнаруженном растворе нитритов.

5. Первой стадией денитрификации является восстановление нитратов до нитритов по уравнению:



Расчет окислительно-восстановительного потенциала для данной реакции проводят по формуле (19):

$$E_h = 0,83 - 0,0311\text{lg} \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_3^-]} - 0,059\text{pH}, \quad (19)$$

где  $E_h$  – окислительно-восстановительный потенциал, эВ;

$[\text{NO}_2^-]$  и  $[\text{NO}_3^-]$  – концентрации нитритной и нитратной форм азота, моль/дм<sup>3</sup>;

pH – величина водородного показателя среды.

Рассчитайте соотношение  $E_h/\text{pH}$  при значении pH = 5, если восстановлению подвергается 30 % нитратной формы азота.

## **Лабораторная работа 13**

### **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТНОГО АЗОТА В ПОЧВЕ**

**Цель работы:** ознакомиться с аналитическими методами количественного определения нитратов в почве.

#### **Задачи работы**

1. Закрепить понятие об азоте как важнейшем элементе минерального питания растений.
2. Освоить метод количественного определения нитратного азота с помощью гидразина.
3. Закрепить навыки фотометрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Пути поступления нитратного азота в почву.
2. Биогенная роль соединений азота.
3. Многообразие и особенности применения нитратных удобрений.

#### **Теоретическое введение**

Содержание нитратного азота характеризует обеспеченность почв минеральным азотом, а также степень выраженности процесса нитрификации и денитрификации.

Нитратный азот легко доступен растениям, которые поглощают эту форму в больших количествах. Вследствие этого содержание нитратной формы в почвах под возделываемыми сельскохозяйственными культурами характеризуется высокой динамичностью. Высокое поглощение не сказывается отрицательно на росте и развитии растений, но накопление нитратов способствует опасности токсического воздействия на организм животных и человека при дальнейшей передаче по пищевой цепи и трансформации нитратов в нитритную форму.

Накопление нитратной формы азота в почве определяется потенциальными запасами почвенного плодородия. С повышением содержания гумуса и общего азота от дерново-подзолистых к серым лесным почвами, а далее – к черноземам, накопление нитратной формы возрастает (выщелоченные черноземы обладают наибольшей мобилизационной способностью, в их пахотном слое накапливается более 30 кг/га азота). В дерново-подзолистых почвах с низким содержанием гумуса и азота накапливается мало нитратов – около 10 кг/га.

Сокращение глубины и числа обработок почвы приводит к снижению накопления нитратов. Содержание нитратного азота определяется предшествующей культурой севооборота. Наиболее активно процессы нитрификации развиваются в чистом пару, где нитратный азот накапливается в количествах, достаточных для обеспечения дальнейшего почвенного плодородия. Роль пара как накопителя нитратов снижается на почвах с небольшим содержанием органического вещества (каштановых, светло-серых лесных, дерново-подзолистых). Значительное накопление нитратного азота наблюдается после августовской вспашки пласта многолетних трав, после хорошо обрабатываемых пропашных культур и ранобуриаемых многолетних трав. По этим предшественникам на высокогумусных почвах обычно нет необходимости в дополнительном внесении азотных удобрений. Количество нитратного азота возрастает после уборки урожая.

Не образуя малорастворимых солей и не поглощаясь почвенными коллоидами, нитраты в почве характеризуются высокой миграционной способностью и легко распределяются по почвенному профилю под влиянием осадков или поливочных

вод. В связи с этим, для большинства почв рост нитратообразования наблюдается в июле–августе, что связано с режимом увлажнения.

Миграция и трансформация нитратного азота происходит в результате:

- биологического поглощения из почвенного раствора;
- денитрификации в анаэробных условиях ферментативной системой бактерий рода *Pseudomonas*, *Denitrifican*, *Fluogensens*. При этом происходит восстановление нитратной формы до летучих форм закисного и молекулярного азота, а отщепляемый кислород затрачивается на дыхание бактерий. Наиболее активно процесс протекает на парах при высокой концентрации нитратов, в условиях анаэробнозиса, щелочной реакции и избытка органического вещества;

- вымывания – выноса нитратного азота в почвенном растворе из корнеобитаемого слоя почвенного профиля. При близком залегании грунтовых вод в данном процессе азот необратимо вымывается из почвы. В случае глубокого залегания возможен дальнейший подъем азота по градиенту концентрации.

С понижением температуры наблюдается снижение поглощения растениями азота окисленных форм удобрений по сравнению с восстановленными. При этом в корнях растений накапливаются нитраты вследствие ингибирования процессов их восстановления и передвижения в надземные органы. При этом интенсифицируется синтез аминокислот, в то время как при нитратном питании происходит накопление углеводов. Поглощение нитратов корневой системой также снижается при росте значений рН, при этом при любых значениях этого

показателя аммонийное поглощение преобладает над нитратным. Усвоение азота растениями азота также снижается при низком содержании подвижных форм фосфора и калия.

Определение нитратного азота проводят из нейтральной или слабокислой солевой вытяжки путем восстановления нитратной формы в нитритную с последующим определением нитритов реактивом Грисса. Восстановление проводят гидразином.

**Обеспечивающие средства:** 1) весы технические; 2) ротатор; 3) колбы конические  $V = 250 \text{ см}^3$ ; 4) фильтровальная бумага; 5) мерные колбы  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $V = 1 \text{ дм}^3$ ; 6) пипетка мерная  $V = 1 \text{ см}^3$ ,  $V = 5 \text{ см}^3$ ,  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 7) фотометрические кюветы  $l = 3 \text{ см}$ ; 8) фотометр; 9) промывалка; 10) стакан для слива; 11) пипетатор; 12) раствор хлорида калия 1 Н; 13) раствор катализатора – сульфата меди (II); 14) запасной восстанавливающий раствор сульфата гидразина; 15) запасной окрашивающий раствор (сульфаниламид и  $\alpha$ -нафтиламин в фосфорной кислоте); 16) щелочной раствор пиродифосфата натрия; 17) основной стандартный раствор нитрата калия; 18) трилон Б кристаллический.

### **Приготовление реактивов**

Раствор катализатора. 2,5 г медного купороса растворить в дистиллированной воде и довести объем до  $1 \text{ дм}^3$ .

Запасной восстанавливающий раствор. 27,5 г сульфата гидразина растворить в дистиллированной воде и довести объем до  $1 \text{ дм}^3$ . Раствор хранить в склянке с притертой пробкой не более 3 месяцев.

Запасной окрашивающий раствор. В мерную колбу объемом  $1 \text{ дм}^3$  налить около  $500 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, прибавить  $100 \text{ см}^3$  фосфорной кислоты, 5 г сульфаниламида и



1 г нафтиламина. После растворения реактивов довести объем до метки дистиллированной водой.

Щелочной раствор пирофосфата натрия. 5,0 г пирофосфата натрия и 8,0 г гидроксида натрия растворить в дистиллированной воде и объем довести до 1 дм<sup>3</sup>. Хранить в склянке с притертой пробкой не более 3 месяцев.

Основной стандартный раствор нитрата калия. 0,1631 г нитрата калия (х.ч.) растворить в дистиллированной воде и довести объем до 1 дм<sup>3</sup>.

**Задание:** определить содержание нитратного азота в образце исследуемой почвы.

### **Содержание работы**

Навеску почвы просеянной воздушно-сухой почвы массой 30 г поместить в колбу объемом 250 см<sup>3</sup>, прибавить 75 см<sup>3</sup> раствора хлорида калия, перемешивать на ротаторе в течение 1 часа. Суспензию профильтровать через беззольный фильтр.

Приготовить рабочий восстанавливающий раствор, смешав 6 см<sup>3</sup> раствора катализатора, 200 см<sup>3</sup> запасного восстанавливающего раствора и доведя объем до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой.

Приготовить рабочий окрашивающий раствор разбавлением запасного окрашивающего раствора дистиллированной водой в соотношении 1:4 и растворив в полученном растворе трилон Б из расчета 0,2 г на 1 дм<sup>3</sup> раствора.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб объемом 50 см<sup>3</sup> влить 0; 0,25; 0,35; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 2,00; 2,50; 3,00; 3,50; 5,00 см<sup>3</sup> основного стандартного раствора нитрата калия. Прибавить 10 см<sup>3</sup> щелочного раствора

пирофосфата натрия, и  $10 \text{ см}^3$  рабочего восстанавливающего раствора, перемешать. Через 10 мин прилить  $25 \text{ см}^3$  рабочего окрашивающего раствора, перемешать. Оставляют раствор на 15 мин. и фотометрируют при длине волны  $\lambda = 545 \text{ нм}$  и толщине оптического слоя  $l = 3 \text{ см}$ .

Для количественного определения нитратов  $5 \text{ см}^3$  фильтрата обрабатывают и фотометрируют аналогично построению градуировочного графика.

### **Оформление результатов**

Построить градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от концентрации нитратов.

По графику определить содержание нитратного азота в исследуемом образце почвы.

Написать уравнения химических реакций, протекающих в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. Опишите основные пути и источники поступления нитратов в почву.
2. Приведите примеры нитратных удобрений, наиболее распространенные в сельскохозяйственной практике, и опишите особенности их применения.
3. Опишите основные закономерности миграции и накопления нитратной формы азота в почве.
4. Опишите основные приемы, используемые для снижения степени вымывания нитратной формы азота из почвы.
5. К чему может привести высокий уровень загрязнения нитратами объектов окружающей среды?

### Задачи для самостоятельного решения

1. Для анализа нитрата калия в калийной селитре взята навеска 0,2800 г. При разложении ее в нитрометре выделилось 65,20 см<sup>3</sup> оксида азота (объем рассчитан при температуре 18,0 °С и давлении 738 мм рт. ст.). Определить процентное содержание нитрата калия в образце селитры.

2. При среднем урожае пшеницы за один сезон с 1 га поля выносится 75 кг азота. Столько килограммов аммиачной селитры могут возместить такую потерю, если учесть, что около 20 % азота, необходимого для питания растений, возвращается в почву в результате естественных процессов?

3. Для анализа взят образец влажной почвы массой 50 г, из которого нитраты экстрагированы 200 см<sup>3</sup> раствора хлорида калия. В полученном растворе концентрация нитрат-анионов составила 6 мг/дм<sup>3</sup>. Рассчитать содержание нитратного азота (мг/кг) в пересчете на абсолютно сухую почву и концентрацию нитрат-анионов в почвенном растворе, если содержание воды во влажной почве составляет 26 г/100 г абсолютно сухой почвы.

4. Урожай сельскохозяйственной культуры равен 12 т сухого вещества на 1 га. Культура содержит 16 г N/кг сухого вещества. Какую массу нитрата калия с содержанием соли 90 % необходимо внести на площадь 5 га, чтобы компенсировать вынос азота с урожаем?

5. Ученик, желая внести в почву азотное удобрение, полил цветок раствором нитрата бария. Растение погибло. Почему? Как можно было спасти растение после внесения этого удобрения?

## **Лабораторная работа 14**

### **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ В ПОЧВЕННОЙ ВЫТЯЖКЕ А.Т. КИРСАНОВА**

**Цель работы:** конкретизировать знания об аналитических методах количественного определения фосфатов в природных средах на примере анализа почв.

#### **Задачи работы**

1. Закрепить понятие о фосфоре как важнейшем элементе минерального питания растений.
2. Закрепить навыки количественного определения фосфатов с помощью молибдата аммония.
3. Закрепить навыки фотометрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Пути поступления фосфатов в почву.
2. Биогенная роль соединений фосфора.
3. Многообразие и особенности применения фосфатных удобрений.

#### **Теоретическое введение**

В почвах фосфор представлен органическими и минеральными формами, деление на которые условно по причине образования большого количества органо-минеральных комплексов.

Общее содержание органических фосфатов составляет 5–10% в песчаных почвах и до 90–95 % – в торфяных. Из установленных форм органического фосфора почвы на фитин ( $C_6H_6(PO_4Ca,Mg)_6$ ), инозитфосфаты кальция и магния ( $C_6H_6(НОРО_4)_6(Ca,Mg)_3$ ) приходится около 25–40 % общего фосфора почвы, на нуклеиновые кислоты – 1–3 %, фосфолипиды – 1–2 %, на сахарофосфаты – около 1 %.

Минеральный фосфор в почвах представлен исключительно производными ортофосфорной кислоты, которые за счет тетраэдрического строения могут легко встраиваться в кристаллические решетки силикатов. В неорганических формах дигидрофосфаты хорошо растворимы, гидрофосфаты слабо растворимы, а средние соли нерастворимы.

Неорганические фосфаты представлены большим количеством слабо- и нерастворимых кристаллических и аморфных соединений поливалентных металлов (более 200 минералов): Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Ti. Среди первичных фосфорсодержащих минералов наиболее распространены апатиты  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ , на долю которых приходится около 20–40 % фосфора почвы. В почвах он встречается в виде мелких кристаллов и пыли. Наиболее устойчивой формой является фторапатит, содержание которого может составлять 40–50 % от суммарного количества фосфорсодержащих минералов.

Химическое выветривание приводит к постепенному разрушению апатита и образованию вторичных фосфатов, в результате чего в почве образуется более 120 вторичных фосфорсодержащих минералов. В кислых почвах среди них преобладают фосфаты алюминия и железа, в карбонатных – фосфаты щелочных и щелочноземельных металлов и алюминия. Вторичные фосфаты содержатся в основном в предколлоидной фракции почвы с размером частиц 1–5 мкм.

Минеральные фосфаты почвы находятся в постоянном динамическом равновесии, трансформируясь из одной формы в другую, при этом процесс обычно идет в направлении образования термодинамически устойчивых, нерастворимых в данных условиях соединений.

Слабая растворимость фосфорсодержащих минеральных и органических соединений является основной причиной низкой

доступности фосфатов почвы и удобрений растениям. Валовое содержание фосфора в различных типах почв представлено в таблице 22.

Таблица 22 – Валовое содержание фосфора в почвах различных типов

Тип почвы	Содержание фосфора, % от сухой массы	Тип почвы	Содержание фосфора, % от сухой массы
Дерново-подзолистые	0,05–0,15	Каштановые	0,10–0,20
Серые лесные	0,10–0,20	Сероземы	0,08–0,16
Черноземы	0,15–0,30	Красноземы	0,09–0,18

Неорганические фосфаты, вносимые с удобрениями и освобождаемый при выветривании фосфорсодержащих первичных минералов, интенсивно взаимодействует с коллоидными частицами почвы. Содержание его в илистой фракции всегда выше, чем в более крупных фракциях. Поэтому в суглинистых и глинистых почвах содержание фосфора всегда больше, чем в почвах легкого гранулометрического состава. При этом фосфаты железа и алюминия преобладают в более мелких фракциях почвы (2–6 мкм), а фосфаты кальция – в более крупных (10–20 мкм).

Первичные фосфаты практически недоступны растениям. Растениям в определенной мере доступны свежесоздаваемые аморфные и окклюдируемые фосфаты кальция, магния, алюминия и железа, растворимые в слабых кислотах, и совершенно недоступны окристаллизованные фосфаты. Хорошей доступностью обладают водорастворимые дигидрофосфаты, в меньшей степени – гидрофосфаты, концентрация которых в почвенном растворе мало из-за перехода в слаборастворимые фосфаты.

При внесении в почву фосфор удобрений претерпевает ряд сложных химических, физико-химических и биологических превращений, направленных на снижение его растворимости и доступности растениям, происходящих в результате образования характерных для данных почвенных условий стабильных фосфатов. В зависимости от минералогического состава почвы, содержания гумуса, реакции среды и погодных условий поглощение фосфат-ионов почвой может происходить в результате:

- биологической иммобилизации фосфора почвенной микрофлорой;

- образования нерастворимых осадков фосфатов с двухвалентными металлами, оксидами и гидроксидами алюминия, железа, марганца;

- хемосорбции фосфат-ионов на поверхности аморфных пленок и глинистых минералов;

- обменной адсорбции фосфат-ионов минеральными и органическими коллоидами;

- соосаждения фосфатов при коагуляции минеральных и органических почвенных коллоидов.

В большинстве почв преобладают химические процессы ретроградации фосфора вследствие образования нерастворимых фосфатов и хемосорбции фосфат-ионов на поверхности глинистых минералов и аморфных пленок гидроксидов алюминия и железа.

Максимальная концентрация фосфат-ионов в почвенном растворе наблюдается при  $pH = 5,7-6,0$  и снижается при подкислении или подщелачивании среды. Повышению растворимости и использованию фосфатов растениями способствует известкование почв, но при внесении высоких доз извести растворимость и доступность снижаются.

Для определения содержания в почвах подвижного фосфора используют вытяжки из них растворами кислот и солей. Для дерново-подзолистых и серых лесных почв используют 0,2М раствор соляной кислоты (метод А. Т Кирсанова), для некарбонатных черноземов – 0,5 М раствор уксусной кислоты (метод Ф.В. Чирикова), для карбонатных черноземов и каштановых почв – 1 % раствор карбоната аммония (метод Б.П. Мачигина).

Данные об обеспеченности почв подвижными формами фосфора для выращивания различных культур приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Обеспеченность почв доступными фосфатами по содержанию в вытяжке А.Т. Кирсанова

Обеспеченность	Содержание фосфатов, мг P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 100 г почвы		
	Зерновые, зернобобовые	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры
Очень низкая	< 3	< 8	< 15
Низкая	< 8	< 15	< 20
Средняя	8–15	15–20	20–30
Высокая	> 15	> 20	> 30

**Обеспечивающие средства:** 1) весы технические; 2) ротатор; 3) колбы конические V = 100 см<sup>3</sup>; 4) фильтровальная бумага; 5) мерные колбы V = 50 см<sup>3</sup>, V = 100 см<sup>3</sup>; 6) пипетка мерная V = 1 см<sup>3</sup>, V = 5 см<sup>3</sup>, V = 10 см<sup>3</sup>; 7) фотометр; 8) фотометрические кюветы l = 3 см; 9) промывалка; 10) стакан для слива; 11) пипетатор; 12) соляная кислота 0,2 Н; 13) основной стандартный раствор дигидроортофосфата калия; 14) молибдат аммония, 2,5 % раствор в серной кислоте; 15) раствор хлорида олова (II) в соляной кислоте.



### Приготовление реактивов

Раствор молибдата аммония в серной кислоте. В конической колбе 25 г молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворить в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, нагретой до 60 °С. Охладить раствор до комнатной температуры. В мерной колбе объемом 1 дм<sup>3</sup> к дистиллированной воде объемом 500 см<sup>3</sup> осторожно порциями приливать 280 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Охладить раствор до комнатной температуры. К полученному раствору прилить раствор молибдата аммония, полученный в первой колбе, при постоянном перемешивании. Раствор охладить до комнатной температуры и довести объем до риски дистиллированной водой.

Раствор хлорида олова: 2,5 г дигидрата хлорида олова растворить при нагревании в 24 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты. Раствор охладить, перелить в мерную колбу объемом 100 см<sup>3</sup> и довести объем до риски дистиллированной водой. В работе использовать свежеприготовленный раствор.

Основной стандартный раствор дигидроортофосфата калия. В мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup> помещают 0,1917 г дигидроортофосфата калия, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и доводят объем до риски дистиллированной водой.

**Задание:** определить содержание фосфатов в образце исследуемой почвы.

### Содержание работы

Навеску просеянной воздушно-сухой почвы массой 5 г помещают в коническую колбочку емкостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 25 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, перемешивают 5 мин на ротаторе, оставляют стоять 15 мин и фильтруют раствор через беззольный фильтр.

Приготовить рабочий стандартный раствор дигидрофосфата калия разбавлением основного стандартного раствора в 10 раз.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб объемом 50 см<sup>3</sup> наливают 0; 1; 2; 3; 4; 5 см<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора, разбавляют дистиллированной водой примерно до 40 см<sup>3</sup>, прибавляют 2 см<sup>3</sup> раствора молибдата аммония, перемешивают. Прибавляют 3 капли раствора хлорида олова, доводят объем до риски дистиллированной водой, перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны  $\lambda = 725$  нм и толщине оптического слоя  $l = 3$  см.

Для количественного определения фосфатов 10 см<sup>3</sup> фильтрата обрабатывают и фотометрируют аналогично построению градуировочного графика.

### **Оформление результатов**

Построить градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от концентрации фосфатов.

По графику определить содержание фосфатов в исследуемом образце почвы.

Написать уравнения химических реакций, протекающих в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. В каких основных формах фосфор находится в почвенной системе?
2. Опишите основные закономерности миграции и накопления фосфора по глубине почвенного профиля.
3. Опишите основные источники поступления фосфора в почву.
4. Опишите влияние соединений фосфора на физико-химические свойства и плодородие почв.

5. Объясните, почему при количественном определении фосфора в почве используют кислотную вытяжку? Определяется ли в данном случае валовое содержание фосфора в почве?

#### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Для определения содержания фосфора в удобрении 0,217 г пробы разложили горячей концентрированной азотной кислотой. Из полученного раствора фосфаты осадили в виде соли хинолина с фосфоромолибденовой кислотой  $(C_9H_7N)_2H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ . Масса отфильтрованного и высушенного осадка составила 0,684 г. Рассчитайте процентное содержание  $P_2O_5$  в пробе.

2. Одним из распространенных сбалансированных (NPK) удобрений является сочетание  $NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + KNO_3$ . Согласно стандартам, содержание азота, фосфора и калия в почве должно составлять 5,0; 5,0 и 4,0 г/м<sup>2</sup>, соответственно. Рассчитайте массовый процентный состав смеси фосфатов аммония и нитрата калия, которая идеально соответствовала бы вышеуказанным требованиям.

3. Навеску додекогидрата гидрофосфата натрия массой 0,5046 г растворили в хлорной кислоте и разбавили до 1 дм<sup>3</sup>. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 см<sup>3</sup> поместили 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 см<sup>3</sup> этого раствора, добавили смесь молибдата и метаванадата аммония и разбавили водой до метки. Измерили оптическую плотность относительно первого раствора. Результаты измерений приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Значения оптической плотности стандартных растворов фосфата

Объем стандартного раствора, см <sup>3</sup>	20,0	25,0	30,0	35,0
Оптическая плотность	0,186	0,285	0,380	0,475

Навеску нитроаммофоски массой 0,3000 г растворили в соляной кислоте и разбавили раствор до 250,0 см<sup>3</sup>. Аликвоту 20,0 см<sup>3</sup> поместили в колбу вместимостью 50,0 см<sup>3</sup> и выполнили те же операции, как при построении градуировочного графика. Вычислить массовую долю (%) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в нитроаммофоске, если значение оптической плотности для анализируемого образца составило 0,365.

4. Навеску удобрения массой 2,503 г обработали минеральной кислотой и объем полученного раствора довели до 250,0 см<sup>3</sup>, осадок отфильтровали. Часть фильтрата объемом 50,00 см<sup>3</sup> поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 см<sup>3</sup>, добавили 25,00 см<sup>3</sup> раствора нитрата висмута 0,1М (K = 0,9789) и довели раствор до метки. Отделили осадок ортофосфата висмута, а в фильтрате объемом 50,00 см<sup>3</sup> оттитровали избыток ионов висмута. На титрование затрачено 15,00 см<sup>3</sup> раствора ЭДТА 0,05М (K = 1,001) в присутствии пирокатехинового фиолетового. Определить массовую долю (в %) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в удобрении.

5. Раствор объемом 2,4 см<sup>3</sup> с содержанием фосфата 0,4 г/дм<sup>3</sup> смешали с 40 г почвы и выдержали её во влажном состоянии в течение одной недели. Затем получили почвенную вытяжку из 5 г этой почвы и 50 см<sup>3</sup> раствора хлорида калия. Концентрация фосфатов в фильтрате после фильтрования вытяжки составила 1,1 мкг PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/см<sup>3</sup>. Сколько процентов внесенного фосфата адсорбировалось на почве?

## **Лабораторная работа 15**

### **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТОВ В ПОЧВЕ АЦИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**Цель работы:** актуализировать знания об использовании ацидиметрического титрования при анализе количественного состава природных сред на примере анализа почв.

#### **Задачи работы**

1. Сформировать представление о карбонатах как важнейших составляющих химического состава почв.
2. Закрепить навыки количественного определения карбонатов с помощью ацидиметрического метода.
3. Закрепить навыки титриметрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Формы нахождения карбонатов в почве.
2. Роль неорганического углерода в формировании свойств почв.
3. Пути поступления карбонатов в почву и их аккумуляция.

#### **Теоретическое введение**

Содержание карбонатов в педосфере в среднем составляет около 1,3 %. В почве они представлены легкорастворимыми солями щелочных металлов и труднорастворимыми солями, преимущественно щелочноземельных металлов.

Преобладающим в почве является карбонат кальция в виде кальцита, реже – арагонита и люблинита. Значительно ниже в почве содержание несквегонита – тригидрата карбоната магния. В содово-засоленных почвах в значительных количествах содержатся карбонат и гидрокарбонат натрия в виде соды, трона и нахколита.

В карбонатных почвах карбонат-анион выступает в роли группового осадителя многих катионов ППК. При этом для щелочных металлов при переходе от средних карбонатов к кислым происходит резкое снижение растворимости, а для щелочноземельных металлов – увеличение растворимости. Карбонат-анион практически всегда присутствует в почвенных растворах, в результате реакция образования карбонатов является одной из ведущих при формировании форм химических элементов в почве.

Одной из важнейших характеристик вещественного состава почв является карбонатность – количественное содержание в почве карбоната кальция. Это одна из характеристик вещественного состава почвы. Простейшим приемом ее определения является проба на вскипание – выделение углекислого газа при действии на образец почвы 10 % раствором соляной кислоты. По характеру вскипания в почве проводится приближенное определение содержания карбоната кальция, а более точное определение его содержания позволяет определить степень карбонатности-щелочности почв (таблица 25):

Таблица 25 – Определение содержания карбонатов по характеру вскипания и степень карбонатности-щелочности почв

Характер вскипания	Диапазон содержания $\text{CaCO}_3$ (% по массе)	Степень карбонатности-щелочности при определенном диапазоне содержания
Отсутствует	0–0,3	0 – бескарбонатные; менее 1,0 – слабокарбонатные
Слабое	0,3–1	
Среднее	1,0–2,5	1,0–3,0 – малокарбонатные; 3,0–8,0 – среднекарбонатные; 8,0–20,0 – сильнокарбонатные
Сильное	2,5–5,0	
Бурное	более 5,0	

По глубине вскипания может быть определена таксономическая группа почвы: вскипание с поверхности – карбонатные; в пределах горизонта А – слабо карбонатные; в пределах горизонта АВ – слабо выщелоченные; в нижней части горизонта АВ или в пределах горизонта В – выщелоченные; за пределами гумусового профиля – сильно выщелоченные; не обнаруживается – бескарбонатные.

В определенных условиях почвенной среды происходит выщелачивание карбонатов – их передвижение и вынос с растворами за пределы отдельного горизонта, почвы и коры выветривания. Карбонат кальция характеризуется относительной устойчивостью по сравнению с легкорастворимыми солями и высокой подвижностью по сравнению с силикатами и алюмосиликатами. Его подвижность определяется гидролизом карбонатов и взаимодействием с углекислым газом в почвенных растворах с образованием гидрокарбоната, переходящего в почвенный раствор.

Образующийся гидрокарбонат принимает участие в создании карбонатных новообразований почвы, в результате чего формируется карбонатный профиль почвы – распределение карбонатов по ее генетическим горизонтам. В почвах с периодическим промывным режимом нижняя граница максимума карбонатов совпадает с нижней границей почвы в целом. В почвах с непромывным водным режимом нижняя часть карбонатного профиля располагается практически в иллювиальном горизонте гипса и легкорастворимых солей. Нижняя граница карбонатного профиля совпадает с наличием равномерного содержания карбонатов в почвообразующей породе, типичной для конкретных ландшафтов.

Умеренное содержание в почве карбонатов в почве оказывает благоприятное влияние на структуру почвы, ее

буферность, поддержание значений рН, близких к нейтральным. Высокий уровень содержания карбонатов ухудшает физические свойства, может приводить к цементированию почвы.

Резкое снижение плодородия наблюдается в присутствии в почве карбоната натрия (уже при содержании 0,05–0,1 %). Сода проявляет токсическое воздействие по отношению к растениям, вызывает пептизацию почвенных коллоидов, разрушая структуру и снижая водопроницаемость. При высоком содержании соды наблюдается резкое (рН = 10 и выше) защелачивание почвы. В большинстве случаев щелочность почв обусловлена присутствием в ней карбонатов.

Количественное определение карбонатов проводят в почвах, для которых проба на вскипание дает любой положительный результат, либо для почв, характеризующихся значением рН водной вытяжки выше 7. Определение проводят ацидиметрическим методом, основанным на разрушении почвенных карбонатов соляной кислотой с последующим определением избыточного количества кислоты титрованием щелочью.

**Обеспечивающие средства:** 1) весы технические; 2) колбы конические  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 3) пипетка мерная  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 4) бюретка с воронкой; 5) стакан для слива; 6) пипетатор; 7) соляная кислота 0,5 Н; 8) соляная кислота, 10 % раствор; 9) гидроксид натрия 0,5 Н; 10) фенолфталеин, спиртовой раствор.

**Задание:** определить содержание карбонатов в образце исследуемой почвы.

### **Содержание работы**

К пробе просеянной воздушно-сухой почвы прибавляют 2–3 капли 10 % раствора соляной кислоты. Исходя из результатов вскипания, используя данные таблицы 26 опреде-



ляют массу навески почвы, которую необходимо взять для выполнения количественного определения.

Таблица 26 – Масса почвенной навески для выполнения ацидиметрического определения по результатам пробы на вскипание

Вскипание	Масса навески, г	Вскипание	Масса навески, г
Очень сильное (бурное)	0,5–1	Слабое и кратковременное	2–3
Сильное, продолжительное	1–1,5	Очень слабое и малозаметное	3–5
Заметное, но кратковременное	1,5–2	Вскипание отсутствует	–

Навеску почвы, определенной по результатам пробы на вскипание, помещают в коническую колбочку емкостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 25 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 0,5 Н. Колбу прикрывают воронкой для снижения испарения и кипятят на электроплитке в течение 5 мин. Колбу охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до слабо-розовой окраски.

Параллельно проводят холостой опыт с 25 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 0,5 Н, обрабатывая ее аналогично исследуемой пробе.

По результатам титрований находят содержание в исследуемой форме карбонатов в пересчете на СО<sub>2</sub> по формуле (20):

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{(V_0 - V_1) \times N \times 0,022 \times K_r \times 100}{m}, \quad (20)$$

где  $\omega(\text{CO}_2)$  – содержание в почве карбонатов в пересчете на углекислый газ, %;

$V_0$  и  $V_1$  – объемы щелочи, пошедшие на титрование в холостом опыте и при анализе пробы, соответственно, см<sup>3</sup>;

$N$  – молярно-эквивалентная концентрация раствора щелочи, ммоль/см<sup>3</sup>;

$K_r$  – коэффициент гигроскопичности почвы;

0,022 – молярная масса эквивалента углекислого газа, г/ммоль;

100 – коэффициент перевода в проценты.

$m$  – масса навески почвы, взятой для анализа, г.

Для пересчета на общее содержание в почве карбонатов полученное значение умножают на коэффициент 2,274.

### **Оформление результатов**

Записать результаты трех титрований для исследуемой пробы почвы и при проведении холостого опыта. По полученным данным выполнить расчеты содержания карбонатов по углекислому газу и общего содержания карбонатов.

На основании полученного результата определить степень карбонатности-щелочности исследуемой почвы.

Записать уравнения реакций, протекающих в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. Опишите основные источники поступления карбонатов в почву.

2. Какие формы карбонатов преимущественно присутствуют в почвенной системе?

3. Опишите основные закономерности миграции и накопления карбонатов по почвенному профилю.

4. Опишите роль карбонатов в формировании физико-химических свойств почвы и ее плодородия.

5. Продемонстрируйте и поясните расчет коэффициентов 0,022 и 2,274, используемых при количественном определении карбонатов в почве.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Растворимость карбоната кальция в воде при  $0^{\circ}\text{C}$  составляет  $1,2 \text{ мг}/100 \text{ см}^3$  воды. Рассчитайте концентрацию ионов кальция в почвенном растворе, считая, что он является насыщенным по карбонату кальция.

2. Твердые грунтовые воды образуются в результате контакта воды с известняком, содержащимся в недрах, который вступает в реакцию с двуокисью углерода, растворенной в подземных водах с образованием кислого карбоната. Константа равновесия для этой реакции  $K_p = 10^{-4,25}$  при  $0^{\circ}\text{C}$ . Рассчитайте концентрацию ионов кальция в воде в равновесии с карбонатом кальция в атмосфере с парциальным давлением двуокиси углерода  $1,00 \text{ бар}$ .

3. К навеске почвы массой  $2 \text{ г}$  добавлено  $500 \text{ см}^3$  соляной кислоты  $0,02 \text{ Н}$ . Раствор отфильтровали. На титрование части фильтрата объемом  $25 \text{ см}^3$  затрачено  $23,0 \text{ м}^3$  раствора гидроксида натрия  $0,02 \text{ Н}$ . Рассчитать массовую долю карбоната кальция в исследуемой почве.

4. Навеска карбонатной почвы массой  $10 \text{ г}$  обработана  $25 \text{ см}^3$  соляной кислоты  $2 \text{ М}$ . На реакцию с почвой израсходовано  $0,9$  части этой кислоты. При условии, что в почве содержится только доломит, вычислите массовую долю этого вещества в почве.

5. Исходя из произведения растворимости карбоната кальция  $\text{ПР} = 4,76 \cdot 10^{-9}$ , найти массу карбонат-анионов, содержащуюся в  $100 \text{ см}^3$  почвенного раствора, насыщенного этой солью.

## **Лабораторная работа 16**

### **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ В ПОЧВЕ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**Цель работы:** актуализировать знания об использовании турбидиметрического метода анализа при определении количественного состава природных сред на примере анализа почв.

#### **Задачи работы**

1. Сформировать представление о сульфатах как компонентах химического состава почв.
2. Закрепить навыки количественного определения сульфатов с помощью турбидиметрического метода.
3. Закрепить навыки турбидиметрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Сульфатные минералы в составе почв.
2. Взаимопревращения соединений серы в почве.
3. Влияние сульфатов на плодородие почв.

#### **Теоретическое введение**

Сульфаты являются наиболее распространенной в почвах формой нахождения минеральных соединений серы. Наибольшим содержанием сульфатов характеризуются почвы аридного климата, что объясняется их сравнительно высокой растворимостью.

К наиболее распространенным сульфатным минералам почвы относятся гипс, полугидрат и ангидрит сульфата кальция. В засоленных почвах встречается мирабилит (глауберова соль), эпсомит. Они играют роль в формировании механического состава почвы, пропитывая почвенную массу в виде мелкокристаллической порошкообразной присыпки. Гипс может образовывать крупные кристаллы и их скопления (гипсовые

розы). Часть сульфатов находится в почве в адсорбированной форме, а также в виде примесей к карбонату кальция.

Образование сульфатов в почве может происходить при минерализации органических форм серы, которая протекает при участии микроорганизмов в оптимальном температурном режиме и влажности. Кроме того, сульфаты выступают в качестве конечных продуктов окисления любых форм серы, которые протекают в условиях хорошей аэрации.

При участии редуцирующих микроорганизмов происходит обратный процесс – восстановление сульфатов в органическую форму, которая усваивается клетками в виде серо-содержащих аминокислот. В анаэробных условиях, особенно при высоком содержании органического вещества, (бактерии рода *Desulfovibrio*) сульфаты неустойчивы и легко восстанавливаются при участии сульфатредуцирующих бактерий, что сопровождается подщелачиванием почвенной среды и накоплением сульфидных соединений.

Накопление гипса или легко растворимых сульфатов характерно для почв с непромывным режимом и аэробными условиями. Это приводит к снижению плодородия почв. При высоком содержании гипс образует плотные скопления, ухудшающие физические свойства почвы. В то же время при умеренных содержаниях гипс предотвращает засоление почвы.

Почвенная сера может иметь техногенное происхождение, поступая в нее с сернокислотными осадками, образующимися в атмосфере из продуктов сгорания серосодержащего топлива. В почвах гумидных зон это может привести к значительному подкислению почв.

Все методы определения сульфат-ионов в почве основаны на образовании труднорастворимых сульфатов (в основном бария и свинца). Для количественного определения может

быть использован турбидиметрический метод, основанный на осаждении сульфатов ионами бария в глицерине с последующим измерением оптической плотности взвесей.

**Обеспечивающие средства:** 1) весы технические; 2) колбы конические  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 3) пипетка мерная  $V = 5 \text{ см}^3$ ,  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 4) воронка коническая; 5) фильтровальная бумага; 6) стакан для слива; 7) пипетатор; 8) промывалка; 9) фотометр; 10) кюветы фотометрические  $l = 3 \text{ см}$ ; 11) колбы мерные  $V = 50 \text{ см}^3$ ; 12) основной стандартный раствор сульфатов; 13) водно-глицериновый раствор хлорида бария 0,01 М.

### **Приготовление реактивов**

Основной стандартный раствор сульфатов. 1,8145 г прокаленного при  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  сульфата калия растворяют в дистиллированной воде и доводят его до риски в мерной колбе объемом  $1 \text{ дм}^3$ .

Водно-глицериновый раствор хлорида бария 0,01 М. 2,0807 г хлорида бария или 2,4430 г дигидрата хлорида бария растворяют в  $600 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, добавляют  $100 \text{ см}^3$  соляной кислоты (1:1) и доводят объем глицерином до  $1 \text{ дм}^3$ .

**Задание:** определить содержание сульфатов в образце исследуемой почвы.

### **Содержание работы**

10 г просеянной воздушно-сухой почвы поместить в коническую колбу, прибавить  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и взбалтывать на ротаторе в течение 3 мин. Суспензию профильтровать на беззольном фильтре, отбрасывая первые порции фильтрата. Вытяжка после фильтрования должна быть прозрачной.

Для построения градуировочного графика готовят рабочий стандартный раствор разбавлением основного стандартного раствора в 20 раз.

В мерные колбы объемом  $50 \text{ см}^3$  вносят 1; 2; 3; 4; 5;  $6 \text{ см}^3$  рабочего стандартного раствора, прибавляют  $10 \text{ см}^3$  раствора хлорида бария и доводят объемы до риски дистиллированной водой. Содержимое колб тщательно перемешивают и фотометрируют через 10 мин в кювете с рабочей длиной  $l = 3 \text{ см}$  при длине волны  $\lambda = 520 \text{ нм}$ .

Для выполнения анализа в мерную колбу переносят  $10 \text{ см}^3$  водной вытяжки, обрабатывают и фотометрируют как при построении градуировочного графика.

### **Оформление результатов**

Построить градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от концентрации сульфатов.

По графику определить содержание сульфатов в исследуемом образце почвы.

Написать уравнения химических реакций, протекающих в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. Опишите основные формы нахождения сульфатов в почвах.
2. Опишите источники поступления сульфатов в почвы.
3. Опишите основные закономерности миграции и накопления сульфатов в почвенном профиле.
4. Опишите роль сульфатов в формировании физико-химических свойств и плодородия почвы.
5. Какие методы используют при определении в почве гипса? На чем они основаны?

### Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте массу сульфат-анионов, которая поступит в почву при замене хлорида калия массой 298 кг на сульфат калия для внесения аналогичной массы калия.

2. Рассчитайте поступление серы в кг/(га·год), если годовое количество осадков составляет 980 мм, а общая концентрация серы в них равна 1,5 мг/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте поступление протонов, связанное с диоксидом серы, в кг/(га·год) при условии, что поступление диоксида в виде сухих выпадений и осадков составляет по сере 12 кг/(га·год), а в почве происходит окисление до серной кислоты.

3. Для количественного определения в почве легко-растворимых сульфатов получили почвенную вытяжку из почвенного образца массой 5,0 г в растворе соляной кислоты 0,2 Н объемом 250 см<sup>3</sup>. После кипячения раствора и фильтрования для анализа отобрали 10 см<sup>3</sup> фильтрата и довели объем до 50 см<sup>3</sup>. Раствор пропустили через Н<sup>+</sup>-катионит, сняв с него 40 см<sup>3</sup> раствора, прибавили 40 см<sup>3</sup> ацетона и 1 каплю водного раствора нитромазо. Полученный раствор титровали раствором хлорида бария 0,02Н (К = 1,102) до перехода окраски раствора из фиолетовой в голубую. На титрование затрачено 3 см<sup>3</sup> раствора сульфата бария. Рассчитать массовую долю (%) сульфатов в исследуемом почвенном образце.

4. Для нефелометрического определения серы в почве использовали в качестве стандартного раствора серную кислоту 0,01 М. Для этого 2,5 см<sup>3</sup> этого раствора разбавили до 1,0 дм<sup>3</sup>, из точно измеренных объемов полученного раствора в колбах вместимостью 100,0 см<sup>3</sup> приготовили суспензии сульфата бария и после доведения до метки измерили их оптическую плотность. Результаты определения приведены в таблице 27.



Таблица 27 – Значения оптической плотности суспензий сульфата бария

Объем раствора серной кислоты, см <sup>3</sup>	0,2	0,5	1,0	2,0
Оптическая плотность	0,025	0,065	0,120	0,245

Из навески почвы массой 1,832 г приготовили 100,0 см<sup>3</sup> раствора. Часть раствора объемом 20,0 см<sup>3</sup> поместили в мерную колбу вместимостью 250,0 см<sup>3</sup>, приготовили суспензию сульфата бария и довели до метки. Определить массовую долю (%) серы в почве, если оптическая плотность составила 0,690.

5. Определение содержания сульфат-ионов представляет собой простую задачу, если анализируемый образец хорошо растворим в воде. Для этого можно воспользоваться, например, реакцией сульфат-анионов с катионами бария. Сложнее провести анализ образцов, содержащих сульфаты, нерастворимые в воде. Предложите вариант определения сульфатов в нерастворимых твердых образцах.

### Лабораторная работа 17

#### КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ В ПОЧВЕ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Цель работы:** актуализировать знания об использовании осадительного титрования при определении количественного состава природных сред на примере анализа почв.

#### **Задачи работы**

1. Сформировать представление о хлоридах как компонентах химического состава почв.

2. Закрепить навыки количественного определения хлоридов с помощью аргентометрического титрования.

3. Закрепить навыки осадительного титрования.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Накопление и миграция хлоридов в почвах.

2. Роль хлоридов в почвенном плодородии.

3. Сущность метода аргентометрического титрования.

### **Теоретическое введение**

Хлор относят к галогенам, относящимся в макроколичествах. Уровень содержания хлоридов в почве колеблется в широких пределах: от 1–10 мг/кг в гумидных зонах до целых процентов в засоленных почвах аридного климата.

В почве преимущественно встречаются водорастворимые хлориды щелочных и щелочноземельных металлов. К числу наиболее распространенных хлоридных минералов почвы относятся галит и карналит. Увлажнение почвы до 30–50 % может обеспечить полное растворение этих солей и их переход в почвенный раствор. В связи с этим концентрация хлоридов в почвенном растворе обычно прямо пропорциональна влажности почвы.

Хлорид-ионы также могут удерживаться в почве в виде обменных анионов, особенно в органогенных почвах с повышенным положительным зарядом в ППК.

Нахождение в почве преимущественно в растворенной форме способствует легкости их вымывания. Несмотря на это, большинство почв характеризуется относительным постоянством их содержания, обусловленным балансом между поступлением хлоридов в почву и их потреблением. Поступление хлоридов происходит за счет внесения удобрений (отмечен

минимум содержания хлоридов в неудобрённых почвах с мягким климатом), а также с осадками (ежегодно с осадками в почву вносится от 5 до 450 кг хлоридов на 1 га почвы. Вынос хлоридов происходит в процессе вымывания и поглощения растениями, при этом недостаток хлоридов проявляется крайне редко и может проявляться только на щелочных почвах.

Максимум хлоридов в почвенном профиле, а также по сравнению с почвенными растворами приурочен к верхнему горизонту почвы. Хлориды натрия более растворимы, чем сульфаты натрия и особенно сульфаты кальция. Накопление хлоридов натрия у поверхности почвы объясняется подъемом вод по капиллярам и испарением с поверхности почвы, в результате чего часть сульфатов выпадает в осадок, а поднимающиеся к поверхности растворы становятся относительно обогащенными хлоридом натрия. При этом накопление хлоридов обычно способствует изменению структуры почв и сдвигу рН лишь вблизи мощных источников выбросов.

Накопление хлоридов в верхних почвенных горизонтах при засушливом климате может вызывать засоление почв, препятствующее нормальному поглощению воды и минеральных веществ растениями. На почвах, обедненных азотом негативное влияние хлора (песчаных, супесчаных) может усиливаться, а на суглинистых (особенно, черноземных) оно проявляется крайне слабо.

Отношение содержания хлоридов к содержанию других анионов в почве лежит в основе классификации почв по химизму засоления по Н.И. Базилевичу и Е.И. Пайковой (таблица 28).

Таблица 28 – Классификация почв по типу (химизму) засоления

Тип засоления	Соотношение ммоль анионов			Соотношение ммоль катионов и анионов
	$\frac{Cl^-}{SO_4^{2-}}$	$\frac{HCO_3^-}{Cl^-}$	$\frac{HCO_3^-}{SO_4^{2-}}$	
Хлоридное	> 2,0	–	–	–
Сульфатно-хлоридное	1,0– 2,0	–	–	–
Хлоридно-сульфатное	0,2– 1,0	–	–	–
Сульфатное	< 0,2	–	–	–
Содово-хлоридное	> 1,0	< 1,0	> 1,0	$HCO_3^- > Ca^{2+} + Mg^{2+}$
Содово-сульфатное	< 1,0	> 1,0	< 1,0	$Na^+ > Mg^{2+}$
Хлоридно-содовое	> 1,0	> 1,0	> 1,0	$Na^+ > Ca^{2+}$
Сульфатно- или хлоридно- гидрокарбонатное (щелочно-земельное)	–	> 1,0	> 1,0	$HCO_3^- > Na^+$

Определение содержания хлоридов в почве может быть проведено методом аргентометрического титрования, в основе которого лежит титрование хлорид-аниона в водной вытяжке раствором нитрата серебра, образующим с ионом хлорида труднорастворимое соединение. Для установления конечной точки титрования в раствор добавляют хромат калия, образующий с избытком серебра осадок, вызывающий переход окраски раствора от желтой к красно-бурой.

**Обеспечивающие средства:** 1) весы технические; 2) колбы конические  $V = 250 \text{ см}^3$ ; 3) пипетка мерная  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 4) воронка коническая; 5) фильтровальная бумага; 6) стакан для слива; 7) пипетатор; 8) бюретка с воронкой; 9) дистиллированная вода; 10) раствор нитрата серебра 0,02 Н; 11) хромат калия, 10 % раствор.

**Задание:** определить содержание хлоридов в образце исследуемой почвы.

### **Содержание работы**

30 г просеянной воздушно-сухой почвы поместить в коническую колбу, прибавить 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и взбалтывать на ротаторе в течение 3 мин. Суспензию профильтровать на беззольном фильтре, отбрасывая первые порции фильтрата. Вытяжка после фильтрования должна быть прозрачной.

В коническую колбу отбирают 20 см<sup>3</sup> вытяжки, приливают 1 см<sup>3</sup> раствора хромовокислого калия и титруют раствором нитрата серебра до перехода окраски от желтой к красно-бурой.

Проводят расчет содержания хлоридов в почве по формуле (22):

$$\omega(\text{Cl}^-) = \frac{V \times N \times 500 \times 0,0355}{V_1}, \quad (22)$$

где  $\omega(\text{Cl}^-)$  – содержание хлоридов в почве, %;

$V$  – объем раствора нитрата серебра, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>;

$N$  – молярно-эквивалентная концентрация раствора нитрата серебра, ммоль/см<sup>3</sup>;

500 – коэффициент пересчета на 100 г почвы;

0,0355 – молярная масса эквивалента хлора, г/ммоль;

$V_1$  – объем пробы почвенной вытяжки, используемый для анализа, см<sup>3</sup>.

### **Оформление результатов**

Записать результаты трех титрований для исследуемой пробы почвы. По полученным данным выполнить расчеты содержания хлоридов.

Записать уравнения реакций, протекающих в данной работе.

## **Контрольные вопросы**

1. Назовите основные источники поступления хлоридов в почвы.
2. Опишите основные формы хлоридов, определяющие их нахождение в почвенной системе.
3. Объясните влияние хлоридов на формирование физико-химических свойств и почвенное плодородие.
4. Опишите основные закономерности миграции и накопления хлоридов в почвенной системе.
5. Какие способы применяются в сельском хозяйстве для снижения степени засоления почв?

## **Задачи для самостоятельного решения**

1. Норма внесения калийных минеральных удобрений под картофель составляет в среднем 120 кг на 1 га в пересчете на  $K_2O$ . Но картофель – культура, чувствительная к хлору, поэтому для него рекомендуется использовать калийные удобрения с малым содержанием хлора или без хлора, например, калиймагнезию. Предложите способ превращения карналлита в сульфаты калия и магния. Рассчитайте, какую массу карналлита необходимо взять для удобрения 1 га картофельного поля.
2. Известно, что помимо хлоридов калия и магния в состав карналлита входит гидратная вода. Предложите способ выделения чистого магния из карналлита. Опишите последовательность операций и запишите уравнения всех протекающих при этом химических реакций.
3. В земельный участок требуется внести золу массой 500 кг с массовой долей оксида калия 13 %. Рассчитайте массу хлорида калия, которым можно заменить такое количество золы, и массу хлорид-анионов, которые будут внесены в почву при такой замене.

4. При определении в почве подвижного калия были использованы следующие данные: масса навески воздушно-сухой почвы 10 г, объем водной вытяжки  $50 \text{ см}^3$ , концентрация ионов калия в вытяжке  $14,3 \text{ мкг K}^+/\text{см}^3$ . Определите содержание хлорид-анионов в 1 кг почвы при учете, что с ними связано 65 % катионов калия.

5. Содержание хлоридов в исследуемой почве составляет  $5 \text{ мг/кг}$ . Для анализа взяты  $10 \text{ см}^3$  почвенной вытяжки, полученной из 10 г данной почвы в  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Рассчитать объем раствора нитрата серебра  $0,01 \text{ Н}$  ( $K = 1,052$ ), затраченный на титрование пробы при данном анализе.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### Основная литература

1. Мотузова, Г.В. Экологический мониторинг почв: учебник / Г.В. Мотузова, О.С. Безуглова. – Электрон. текстовые данные. – Москва: Академический Проект, 2020. – 240 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/101677.html> (дата обращения: 25.08.2021). – ISBN 978-5-8291-3002-3.
2. Науменко, А.А. Лабораторный практикум по почвоведению и географии почв: учебно-методическое пособие для студентов университета по специальностям «география», «геоэкология», «землеустройство», «земельный кадастр» / А.А. Науменко. – Электрон. текстовые данные. – Алматы: Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 2013. – 66 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/70386.html> (дата обращения: 24.06.2021). – ISBN 978-601-04-0045-0.
3. Студенок, А.Г. Химия окружающей среды: в 3 ч. Ч. 2: учебное пособие / А.Г. Студенок, Г.А. Студенок. – Электрон. текстовые данные. – Москва: Ай Пи Ар Медиа, 2021. – 88 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/111162.html> (дата обращения: 18.04.2021). – ISBN 978-5-4497-1369-8 (ч. 2), 978-5-4497-1365-0.

### Дополнительная литература

1. Биненко, В.И. Физико-химические методы и приборы контроля окружающей среды: лабораторный практикум / В.И. Биненко, С.В. Петров. – Электрон. текстовые данные. – Санкт-Петербург: РГГУ, 2008. – 112 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/17979.html> (дата обращения: 08.08.2021). – ISBN 978-5-86813-224-7.



2. Варганов, А.З. Методы и приборы контроля окружающей среды и экологический мониторинг: учебное пособие / А.З. Варганов, А.Д. Рубан, В.Л. Шкуратник. – Электрон. текстовые данные. – Москва: Горная книга, 2009. – 647 с. – URL: [http:// www.iprbookshop.ru/6622.html](http://www.iprbookshop.ru/6622.html) (дата обращения: 18.05.2021). – ISBN 978-5-98672-188-0.
3. География почв: учебное пособие для обучающихся по направлению 35.03.03 «Агрохимия и агропочвоведение». – Электрон. текстовые данные. – Воронеж: Воронежский государственный аграрный университет им. Императора Петра Первого, 2017. – 242 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/72826.html> (дата обращения: 12.05.2021). – ISSN 2227-8397.
4. Джирард, Д.Е. Основы химии окружающей среды / Д.Е. Джирард. – Электрон. текстовые данные. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 640 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/17387.html> (дата обращения: 18.08.2021). – ISBN 978-5-9221-1013-6.
5. Наумов, В.Д. География почв: терминологический словарь / В.Д. Наумов. – Москва: Ай Пи Ар Медиа, 2020. – 775 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/97334.html> (дата обращения: 05.10.2021). – ISBN 978-5-4497-0617-1.
6. Шабанова, А.В. Методы контроля окружающей среды в примерах и задачах: учебное пособие / А.В. Шабанова. – Электрон. текстовые данные. – Самара: СГАСУ, ЭБС АСВ, 2009. – 209 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/20478.html> (дата обращения: 05.10.2021). – ISBN 978-5-9585-0312-4.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аринушкина, Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. – Москва: Изд-во МГУ, 1970. – 487 с.
2. Воробьева, Л.А. Химический анализ почв: учебник / Л.А. Воробьева. – Москва: Изд-во МГУ, 1998. – 272 с. – ISBN 5-211-03973-4.
3. Воробьева, Л.А. Химический анализ почв. Вопросы и ответы / Л.А. Воробьева, Д.В. Ладонин, О.В. Лопухина, Т.А. Рудакова, А.В. Кирюшин. – Москва: Изд-во МГУ, 2011. – 186 с. – ISBN 978-5-85941-432-1.
4. Ганжара, Н.Ф. Практикум по почвоведению / Н.Ф. Ганжара, Б.А. Борисов, Р.Ф. Байбеков. – Москва: Агроконсалт, 2002. – 280 с. – ISBN 5-94325-023-9.
5. Определение количественных и качественных характеристик гумуса различными методами и интерпретация полученных результатов: методические указания / сост. Е.В. Каллас, А.С. Новикова, Т.О. Валевиц. – Томск: Издательство ТГУ, 2020. – 60 с.
6. Орлов, Д.С. Практикум и семинары по химии почв: методическое пособие / Д.С. Орлов, Е.И. Горшкова, И.А. Салпагарова. – Москва: Изд-во МГУ, 2001. – 42 с. – ISBN 5-211-04649-8.
7. Пиманова, Н.А. Лабораторный практикум по химии окружающей среды (химические методы анализа природных объектов). Часть 2: учебно-методическое пособие / Н.А. Пиманова. – Нижний Новгород: Мининский университет, 2018. – 50 с.

8. Пименова, Е.В. Химические методы в агроэкологическом мониторинге почвы: учебное пособие / Е.В. Пименова, А.Е. Леснов. – Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО Пермская ГСХА, 2008. – 145 с.
9. Рагимов, А.О. Почвоведение: лабораторный практикум / О.А. Рагимов, М.А. Мазиров, Е.М. Шентерова. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2017. – 120 с. – ISBN 978-5-9984-0763-5.
10. Самофалова, И.А. Химический состав почв и почвообразующих пород: учебное пособие / И.А. Самофалова. – Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО Пермская ГСХА, 2009. – 132 с. – ISBN 978-5-94279-074-5.
11. Середина, В.П. Методы определения питательных элементов (НРК): учебно-методическое пособие / В.П. Середина, В.З. Спирина. – Томск: Издательство ТГУ, 2007. – 87 с.
12. Соколова, Т.А. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе / Т.А. Соколова, И.И. Толпешта, С.Я. Трофимов. – Тула: Гриф и К, 2012. – 124 с. – ISBN 978-5-8125-1722-9.
13. Спирина, В.З. Агрохимические методы исследования почв, растений и удобрений: учеб. пособие / В.З. Спирина, Т.П. Соловьева. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 336 с. – ISBN 978-5-94621-385-1.
14. Уваров, Г.И. Практикум по почвоведению с основами бонитировки почв / Г.И. Уваров, П.В. Голеусов. – Белгород: Изд-во Белгор. гос. ун-та, 2004. – 140 с.
15. Чибисова, Н.В. Практикум по экологической химии: учебное пособие / Н.В. Чибисова. – Калининград: Калинингр. ун-т, 1999. – 94 с.
16. Чупрова, В.В. Экологическое почвоведение: задачи, упражнения и тесты: учеб.-метод. пособие / В.В. Чупрова, Ю.П. Ковалева. – Красноярск: Краснояр. гос. аграр. ун-т, 2008. – 60 с.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### ПРИЛОЖЕНИЕ 1

#### СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Таблица 1.1 – Перечень источников загрязнения и химических элементов, накопление которых возможно в почве в зонах влияния этих источников

Вид промышленности	Производственный объект	Химический элемент	
		приоритетный	сопутствующий
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Цветная металлургия	Производство цветных металлов непосредственно из руд и концентратов	Свинец, цинк, медь, серебро	Олово, висмут, мышьяк, кадмий, сурьма, ртуть, селен
	Вторичная переработка цветных металлов	Свинец, цинк, олово, медь	Ртуть
	Производство твердых и тугоплавких цветных металлов	Вольфрам	Молибден
	Производство титана	Серебро, цинк, свинец, бор, медь	Титан, марганец, молибден, олово, ванадий
Черная металлургия	Производство легированных сталей	Кобальт, цинк, молибден, висмут, вольфрам	Свинец, кадмий, хром, цинк
Машиностроение и металлообрабатывающая промышленность	Железорудное производство	Цинк, вольфрам, таллий, мышьяк	Цинк, вольфрам, кобальт, ванадий
	Предприятия с термической обработкой металлов (без литейных цехов)	Свинец, цинк	Никель, хром, ртуть, олово, медь
	Производство аккумуляторов, производство приборов для электротехнической и электронной промышленности	Свинец, никель, кадмий	Сурьма, свинец, цинк, висмут

Окончание таблицы 1.1

1	2	3	4
Химическая промышленность	Производство суперфосфатных удобрений	Стронций, цинк, фтор, барий	Редкоземельные элементы, медь, хром, мышьяк, иттрий
	Производство пластмасс	Сернистые соединения	Медь, цинк, серебро
Промышленность строительных материалов	Производство цемента (при использовании отходов металлургических производств возможно накопление соответствующих элементов)	Барий	Ртуть, цинк, стронций
Полиграфическая промышленность	Шрифтолитейные заводы и типографии		Свинец, цинк, олово
Твердые бытовые отходы крупных городов, используемые в качестве удобрений		Свинец, кадмий, олово, цинк, медь, серебро, сурьма	Ртуть
Осадки канализационных сточных вод		Свинец, олово, кадмий, медь, ванадий, цинк, никель, хром	Ртуть, серебро
Загрязненные поливочные воды		Свинец, цинк	Медь

Таблица 1.2 – Предельно допустимые концентрации (ПДК) неорганических химических веществ в почве и допустимые уровни их содержания по показателям вредности

Вещество	Форма содержания	ПДК, мг/кг почвы	Уровни показателей вредности, мг/кг			
			Транслокационный	миграционный		Общесанитарный
				водный	воздушный	
1	2	3	4	5	6	7
Cu	Подвижные формы, извлекаемые из почвы ацетатно-аммонийным буфером с pH 4,8	3	3,5	72	–	3
Cr		6	6	6	6	6
Ni		4	6,7	14	–	4
Zn		23	23	200	–	37
Mn, чернозем; дерново-подзолистая: pH 4,0 pH 1,4–5,6 pH > 6		140	320	1860	–	140
		60	220	1000		60
		80	220	1000		80
		100	–	1600		100
Mn, чернозем; дерново-подзолистая: pH 4,0 pH 1,4–5,6 pH > 6	Извлекаемый 0,1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	700	1600	9300	–	700
		300	1100	5000		300
		400	1100	5000		400
		500	1100	8000		500
Mn	Валовый	1500	3500	15000	–	1500
V		150	170	350	–	150
Mn + V		1000 + 100	1500 + 150	2000 + 200	–	1000 + 100
Sb		4,5	4,5	4,5	–	50
Pb		32	35	260	–	32
Hg		2,1	2,1	33,3	2,5	5
Hg + Pb		20 + 1	20 + 1	30 + 2	–	30 + 2
As		2	2	15	–	10

Окончание таблицы 1.2

1	2	3	4	5	6	7
Со	Аммонийно-натриевый буфер рН 3,5 для сероземов и 4,7 для дерново-подзолистой почвы	5	25	>1000	–	5
КCl (по K <sub>2</sub> O)		560	1000	560	1000	5000
S (элементарная и сернистых соединений)		160	180	380	–	–
H <sub>2</sub> S		0,4	160	140	0,4	160
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		160	180	380	–	160
Отходы флотации угля		3000	9000	3000	6000	3000
Комплексные гранулированные удобрения NPK (64:0:15)		120	800	120	800	800
Жидкие комплексные удобрения NPK (10:4:0)		80	>800	80	>8000	800
Бенз(а)пирен		0,02	0,2	0,5	–	0,02

Таблица 1.3 – Наиболее распространенные минеральные удобрения

Название удобрения	Химический состав	Норма внесения, г/м <sup>2</sup>
1	2	3
Азотные удобрения		
Аммиачная селитра	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	15–25
Кальциевая селитра	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	30–50
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	30–40
Мочевина	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	10–20 (с заделкой в почву под лопату); 50 г/10 дм <sup>3</sup> воды (для некорневых подкормок)
Калийные удобрения		
Хлорид калия	$\text{KCl}$	15–20
Калийная соль	$\text{KCl} + \text{сильвинит}$ ( $\text{KCl} + \text{NaCl}$ )	30–40
Сульфат калия	$\text{K}_2\text{SO}_4$	20–25
Зола	Совокупность минеральных элементов	300 (растительная); 700 (древесная)
Фосфорные удобрения		
Простой суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с примесями $\text{CaSO}_4$	40–60
Двойной суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20–30
Фосфоритная мука	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$	30–40
Преципитат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20



*Окончание таблицы 1.3*

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Комплексные удобрения		
Калиевая селитра	$\text{KNO}_3$	50–60
Аммофос	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	20–30
Диаммофос	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	20–30
Нитро-аммофоска	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl}$	70–80

**Учебное издание**

Андрей Александрович Сутягин  
Владимир Владимирович Меньшиков

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ  
ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПОЧВ**

Учебное пособие

**ISBN 978-5-907611-28-3**

Работа рекомендована РИС ЮУрГГПУ  
Протокол № 25 от 2022 г.

Редактор Е.М. Сапегина  
Технический редактор О.М. Нежиренко

Издательство ЮУрГГПУ  
454080 г. Челябинск, пр. Ленина, 69

---

Подписано в печать 24.05.2022 г.

Объем 5,4 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная

Заказ № \_\_\_\_\_

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии ЮУрГГПУ  
454080 г. Челябинск, пр. Ленина, 69