

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Брянский государственный аграрный университет»

Институт экономики и агробизнеса

Кафедра агрохимии, почвоведения и экологии

ЧЕКИН Г.В.
ЧЕСАЛИН С.Ф.
СМОЛЬСКИЙ Е.В

МЕТОДЫ ПОЧВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
учебно-методическое пособие

Брянская область
2023

УДК 631.42 (076)

ББК 40.3

Ч 37

Чекин, Г. В. Методы почвенных исследований: учебно-методическое пособие / Г. В. Чекин, С. Ф. Чесалин, Е. В. Смольский. – Брянск: Изд-во Брянский ГАУ, 2023. – 88 с.

Учебно-методическое пособие написано в соответствии с программой дисциплины «Методы почвенных исследований» и отвечает требованиям Федерального государственного образовательного стандарта РФ. Издание предназначено для студентов сельскохозяйственных вузов, обучающихся по направлению подготовки 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение, также оно будет полезно специалистам, работающим в сельскохозяйственной сфере.

Целью учебно-методического пособия является формирование знаний и умений по методам почвенных исследований.

Пособие реализует компетенции для направления подготовки 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение: ОПК-5. Способен к участию в проведении экспериментальных исследований в профессиональной деятельности (проводить лабораторные анализы образцов почв, под руководством специалиста более высокой квалификации участвовать в проведении экспериментальных исследований в области агропочвоведения и использовать классические и современные методы исследования); ПКС-7. Способен разрабатывать рекомендации по управлению почвенным плодородием сельскохозяйственных земель (оценка текущего и прогнозного состояния показателей почвенного плодородия с учетом характера эксплуатации почвы).

Р е ц е н з е н т :

В.В. Мамеев – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры агрохимии, почвоведения и экологии Брянского государственного аграрного университета.

В.М. Никифоров – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры агрономии, селекции и семеноводства Брянского государственного аграрного университета.

Рекомендовано к изданию решением учебно-методической комиссии института экономики и агробизнеса Брянского государственного аграрного университета от 29 мая 2023 года, протокол № 7.

© Брянский ГАУ, 2023

© Коллектив авторов, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Техника безопасности при работе в химической лаборатории.....	6
Отбор и подготовка почвенных образцов к анализу....	7
Элементы валового анализа минеральной части почв..	14
<i>Лабораторная работа №1.</i> Разложение пробы почвы «мокрым» озолением.....	23
<i>Лабораторная работа №2.</i> Определение Fe, Al, Mn, P, Ca, Mg, K, Na.....	24
Ионно-солевой состав почв (обменные катионы, ЕКО)....	40
<i>Лабораторная работа №3.</i> Определение обменных Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+}	48
<i>Лабораторная работа №4.</i> Определение обменных Al^{3+} и H^{+} по Соколову.....	50
Минералогический состав почв.....	53
<i>Лабораторная работа №5.</i> Выделение из почвы илистой фракции отмучиванием в стоячей воде.....	54
<i>Лабораторная работа №6.</i> Диагностика глинистых минералов методом инфракрасной спектроскопии.....	56
Определение общего азота и углерода в почве.....	59

<i>Лабораторная работа №7.</i>	
Определение органического углерода в почве по Никитину с колориметрическим окончанием по Орлову-Гриндель.....	67
<i>Лабораторная работа №8.</i>	
Определение общего азота в почве по Кьельдалю с колориметрическим окончанием с реактивом Несслера.....	69
Определение группового и фракционного состава гумуса.....	72
<i>Лабораторная работа №9.</i>	
Определения состава гумуса ускоренным пирофосфатным методом по Кононовой и Бельчиковой.....	74
Параметры гумусного состояния почв.....	78
Коллоквиум	83
Список рекомендуемой литературы.....	86
Используемая литература.....	87

Введение

Целью изучения дисциплины является формирование знаний и умений по методам почвенных исследований.

Задачами дисциплины – изучение методологии и методов исследования фазового состава, статических и динамических свойств почв; методов исследования сорбционных взаимодействий в почвах, биогеохимического круговорота веществ, агроэкологического мониторинга почвенного покрова; методов полевых, лизиметрических, вегетационных опытов; лабораторных методов анализа почв.

Теоретический материал по курсу «Методы почвенного и агрохимического анализа» студенты изучают на лекциях и самостоятельно по тематическому плану:

Теоретический материал студенты закрепляют на лабораторно-практических занятиях в специализированной лаборатории под руководством преподавателя и самостоятельно, используя настоящий практикум.

Порядок работы в химической лаборатории

1. За студентом в химической лаборатории закрепляется постоянное рабочее место, которое он обязан содержать в чистоте и порядке.

2. Студент приступает к занятию после предварительного изучения соответствующего раздела настоящего практикума. Ему должна быть ясна цель, значение предстоящей работы и ход ее выполнения.

3. Перестановка и вынос химической посуды, реактивов и оборудования из лаборатории без разрешения преподавателя или лаборанта запрещены.

4. Студент обязан вести тетрадь лабораторно-практических занятий, которая является отчетным документом о выполнении задания.

Правила оформления лабораторных работ

Лабораторная работа должна быть аккуратно и грамотно оформлена в тетради по следующим правилам:

1. Номер занятия, название лабораторной работы;
2. Цели и задачи лабораторной работы;
3. Посуда и оборудование;
4. Методика выполнения работы (кратко);
5. Первичные данные, полученные на занятии;
6. Расчеты (если они требуются);
7. Выводы.

После оформления лабораторной работы, студент обязан отчитаться по данной теме преподавателю.

Техника безопасности при работе в химической лаборатории

Работа в химической лаборатории требует ответственного и осведомленного поведения. В противном случае не исключена возможность аварий и несчастных случаев, для предотвращения которых необходимо соблюдать правила техники безопасности в лаборатории.

1. Работать в химической лаборатории нужно в халате, чтобы попавшие реактивы не загрязняли и не разрушали одежду. На первом же занятии необходимо организовать свое рабочее место, ознакомиться с расположением реактивов и приборов.

2. Рабочее место студента, его посуда и приборы всегда должны быть безукоризненно чистыми. Перед началом работы следует изучить свойства используемых веществ, устройство аппаратуры, меры безопасности.

3. Опыты всегда нужно делать с такими количествами (или концентрациями) веществ и в такой последовательности и условиях, которые указаны в руководстве.

4. Бурно протекающие реакции следует проводить приняв надлежащие меры предосторожности, за стеклом

вытяжного шкафа.

5. Нюхать вещества нужно не наклоняясь над сосудом и не вдыхая полной грудью, а только направляя к себе пары или газ движением руки.

6. Категорически запрещается пробовать что-либо на вкус, принимать в лаборатории пищу и пользоваться для питья какой-либо химической посудой.

7. Запрещается набирать ртом при помощи пипетки или трубки ядовитые и едкие жидкости. Следует пользоваться пипетками, снабженными специальными всасывающим устройством, бюреткой или мерным цилиндром.

8. Все опыты с ядовитыми и дурно пахнущими веществами проводят в вытяжном шкафу под тягой.

9. Проводя химический опыт, приборы следует располагать таким образом, чтобы реагирующие вещества в случае выбрасывания не могли попасть на самого экспериментатора или людей находящихся поблизости.

10. В случае возгорания, вещества, не растворимые в воде (бензин, скипидар и др.) следует тушить, накрывая пламя одеялом, засыпая песком или при помощи огнетушителя.

11. Нельзя выливать в раковину концентрированные кислоты и щелочи, выбрасывать осадки, фильтры с почвой, битое стекло, бумагу и т.п.

12. При пользовании спиртовкой запрещается зажигать их одну от другой, так как при этом можно разлить спирт и вызвать пожар. Нельзя задувать пламя спиртовки, тушат ее, закрывая пламя колпачком.

Отбор и подготовка почвенных образцов к анализу

План занятия

1. Изучение техники безопасности при работе в химической лаборатории.

2. Освоение методики пробоотбора и подготовки пробы к анализу.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.
2. Законспектировать и выучить методики отбора почвенных проб и подготовки их к анализу.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Особенности элементного и вещественного состава почвы.
2. Пространственная неоднородность почвы.
3. Особенности почвенных процессов на различных уровнях структурной организации.
4. Почвенно-экологический смысл пространственной неоднородности почвы.
5. Необходимость использования вариационной методов статистики при исследовании почв.
6. Основные статистические показатели, применяемые при изучении свойств, состава почв и почвенных процессов.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Изучить технику безопасности при работе в химической лаборатории.
2. Освоить методики отбора проб и подготовки их к анализу.

Отбор почвенных образцов

Результаты любого анализа почвы зависят от правильного отбора проб и предварительной их обработки.

Перед внедрением программы отбора проб очень важно определить задачи отбора и, исходя из них, основные факторы, которые следует принимать во внимание при определении места, частоты, длительности, способа отбора и обработки проб, а также при выборе оборудования для проведения анализа. Следует принимать во внимание желаемый уровень точности, максимальные и минимальные результаты. Кроме того, следует установить перечень определяемых параметров. Должны также быть определены методы проведения анализов, поскольку они связаны с технологией подготовки их к анализу.

В зависимости от цели, пробы почвы берут либо из пахотного слоя либо по генетическим горизонтам, либо послойно через каждые несколько сантиметров буром определенной конструкции.

Отбор проб почвы проводят, как правило, на исследуемой территории, однородной по таким показателям как рельеф, почва, уровень загрязненности и т.п. При необходимости проводят полевое описание проб. В зависимости от целей исследования размер площадки отбора, количество и вид пробы должны соответствовать указанным в таблице 1.

При агрохимическом картировании, образцы на пашне отбирают на полную глубину пахотного слоя. Из подпахотных горизонтов их берут на орошаемых участках, а также при сильной пестроте почвенного профиля, не более 15% от количества образцов, взятых из пахотного слоя. На лугах и пастбищах образцы берут до глубины 15 – 16 см (слой наибольшей биологической активности) и 10 – 15% — из горизонта 20 – 40 см. Смешанный почвенный образец должен быть взят так, чтобы он мог характеризовать участок поля определенной площади. Частота отбора смешанных почвенных образцов неодинакова даже в пределах одного хозяйства и зависит от пестроты почвенного покрова,

обусловленной не только генезисом почвы, но главным образом различной удобренностью пахотных угодий.

Таблица 1 – Требования к количеству отобранных проб

Цель исследования	Размер площадки отбора, га		Количество проб по ГОСТ 17.4.3.01
	однородный почвенный покров	неоднородный почвенный покров	
Определение содержания химических веществ	1-5	0,5-1	Не менее одной объединенной пробы
Определение физико-химических свойств и структуры	1-5	0,5-1	От 3 до 5 точечных проб на один почвенный горизонт
Определение патогенных организмов и вирусов	0,1-0,5	0,1	10 объединенных проб, состоящих из 3 точечных проб каждая

Отбор индивидуальных проб бурами различных конструкций или лопатами влияет на точность проводимой работы. Для получения сопоставимых результатов на этих почвах объемы индивидуальных проб должны быть стандартизированы. В большей мере этим требованиям отвечают тростевые буры.

Отобранные пробы сопровождают регистрационной карточкой, в которой указывают следующие данные: номер пробы, место и глубину взятия пробы, рельеф и климатические характеристики местности, тип почвы, дату отбора.

Пробы, отобранные для проведения химического анализа, упаковывают в емкости из химически нейтрального материала. Если планируется проведение анализа летучих веществ или почвенных газов, пробу следует помещать в герметически закрываемые сосуды. Пробы почвы доставляют в лабораторию и сразу анализируют. Пробы, отобранные для определения физических свойств, должны

сохранять структуру почвы после доставки в лабораторию.

Пробы, анализируемые на наличие ядовитых веществ, необходимо упаковывать, транспортировать и хранить в герметичных емкостях.

Пробы почвы, предназначенные для бактериологического анализа, упаковывают в сумки-холодильники и сразу доставляют в лабораторию на анализ. При невозможности проведения анализа в течение одного дня пробы почвы хранят в холодильнике при температуре от 4 до 5°C не более 24 ч.

Пробы почвы, предназначенные для гельминтологического анализа, доставляют в лабораторию на анализ сразу после отбора. При невозможности немедленного проведения анализа пробы хранят в холодильнике при температуре от 4 до 5°C.

При необходимости хранения проб почвы более месяца применяют консервацию. Почву пересыпают в кристаллизатор, заливают 3% раствором формалина, приготовленном на изотоническом 0,85% растворе хлористого натрия, или 3% раствором соляной кислоты, а затем ставят в холодильник.

Предварительная обработка проб перед анализом

Различают 5 видов предварительной обработки проб перед анализом: сушка, дробление, просеивание, разделение и размалывание (рис. 1). В стандартах на конкретные методы инструментального анализа устанавливают ограничение на применение некоторых видов предварительной обработки, если они влияют на результаты.

Применяемое оборудование при обработке проб не должно удалять из пробы исследуемые компоненты и не должно добавлять в пробы посторонние вещества.

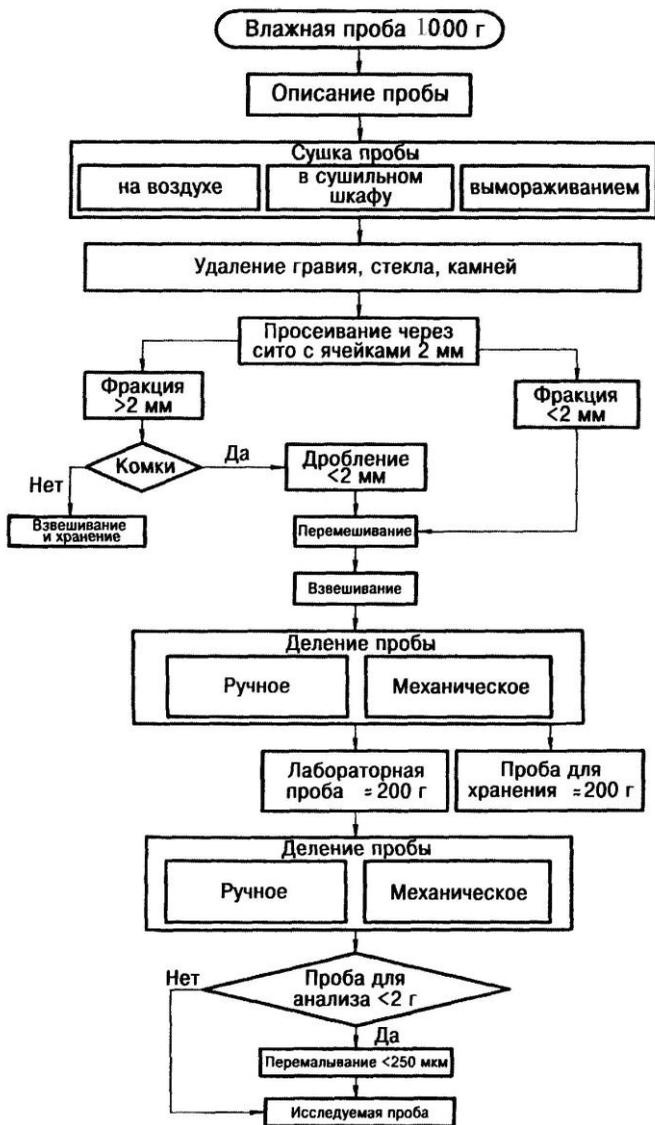


Рис. 1. Схема предварительной обработки проб перед анализом

Предварительную обработку проб рекомендуется проводить в изолированном помещении.

Сушка. Для ускорения процесса сушки большие комки разбивают деревянным молотком или разламывают руками. Перед выдерживанием на воздухе, помещением в сушильный шкаф или в морозильник пробу почвы раскладывают на поднос слоем около 1,5 см. Сушку на воздухе или в сушильном шкафу продолжают, пока потеря массы пробы почвы меняется более чем на 5% за 24 ч. Время сушки зависит от состава пробы почвы, толщины слоя, содержания влаги в почве, скорости воздушной вентиляции. В сушильном шкафу время сушки песчаных почв обычно составляет не более 24 ч, глинистых – не более 48 ч. Пробы почвы со свежим органическим материалом (корни растений и т.п.) обычно сушат от 72 до 96 ч.

Дробление и отделение камней. Просеивание. Если в почве присутствуют комки, необходимо их раздробить. Перед началом дробления камни, стекло, мусор удаляют просеиванием или руками. Прилипшую почву возвращают в пробу. Массу удаленного материала вычитают из общей массы пробы.

Если необходимо исследовать загрязненную почву, пробу разламывают, не извлекая, например, куски шлака, мусор и т.п.

После удаления камней и т.п. пробу почвы размалывают с помощью дробилки или вручную в ступке и пропускают через сито с размером ячейки 1 - 2 мм. Для торфяных почв допускается просеивание через сито с размером ячейки 2 - 3 мм.

Деление пробы. Если объем пробы велик для анализа или часть ее должна храниться, приготавливают лабораторную пробу. Для этого высушенную, раздробленную и просеянную пробу с размером частиц <2 мм разделяют на порции по 200-300 г. Представительные лабораторные

пробы получают методом квартования вручную или с помощью механического делителя.

Перемалывание. Если необходима аналитическая проба почвы менее 2 г, то для получения представительной пробы, ее перемалывают и пропускают через сито с размером ячеек 0,25 мм.

Все сведения о проведенных операциях по предварительной обработке пробы сводят в отчет. Он должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на соответствующий стандарт;
- б) описание методик обработки пробы, использованного оборудования;
- в) полное описание пробы, включая ее массу, наличие загрязнений, цвет, и т.п.;
- г) любые детали обработки, не включенные в стандартную методику, а также любые факторы, которые могут повлиять на конечный результат.

Элементы валового анализа минеральной части почв

План занятия

1. Освоение методов разложения почвенных образцов для проведения валового химического анализа.
2. Освоение методов определения Fe, Al, Mn, P, Ca, Mg, K, Na.
3. Использование данных элементного анализа для интерпретации результатов почвенных исследований.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.
2. Законспектировать и выучить методы разложения почвенных образцов.
3. Законспектировать и выучить методы определе-

ния Fe, Al, Mn, P, Ca, Mg, K, Na.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Разложение почв сплавлением.
2. Разложение почв спеканием.
3. Разложение почв действием кислот.
4. Методы определения валового содержания кремния, железа, алюминия.
5. Методы определения валового содержания титана, марганца, фосфора, кальция, магния, калия, натрия.
6. Характеристика методов, не требующих разрушения почвы (спектральный эмиссионный, нейтронно-активационный, флуоресцентный и др.).
7. Использование данных элементного анализа для интерпретации результатов почвенных исследований.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Освоить метод разложения почвенных образцов действием кислот.
2. Освоить методы определения Fe, Al, Mn, P, Ca, Mg, K, Na.
3. Научиться использовать данные элементного анализа для интерпретации результатов почвенных исследований.

Методы разложения почвенных проб

Целью разложения пробы материала для последующего анализа является переводение ее в состояние (преимущественно в раствор), обеспечивающее количественное определение соответствующих компонентов. Получить раствор анализируемой пробы твердого вещества можно, разложив пробу «*мокрым*» (разложение растворами кис-

лот, солей и щелочей) и «*сухим*» (разложение при помощи сплавления или спекания с различными плавнями) способами, а также путем использования некоторых специальных методов. Каких-либо общих правил в отношении выбора способа разложения не существует, так как в каждом конкретном случае способ вскрытия определяется рядом соображений, главнейшим из которых является *полнота* вскрытия анализируемого образца. Можно, однако, считать, что растворение в кислоте (или в смеси кислот) чаще всего является оптимальным способом разложения.

«Мокрые» способы разложения. Реагентами для «мокрого» способа разложения анализируемых проб могут быть растворы индивидуальных минеральных (HCl , HBr , HI , HF , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4) или их смеси: (H_2SO_4 , HNO_3) + H_2O_2 ; $\text{HCl} + \text{HF}$; $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$; $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ и т.д.

Выбор растворителя обуславливается целью анализа и способом измерения определяемого элемента. При определении содержания матричных элементов выбирают такой состав растворителя, в котором полностью и без потерь растворяются и находятся в растворенном состоянии все компоненты пробы. При выборе кислоты учитываются ее физические и химические свойства, которые могут влиять на конечный ход анализа и служить источником систематических помех. Так, при использовании метода ААС важны такие параметры кислоты как вязкость, плотность, поверхностное натяжение раствора. По своему действию на аналитический сигнал кислоты располагаются в ряд: $\text{HClO}_4 < \text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4$, где хлорная кислота практически не влияет на величину сигнала, а в присутствии анионов других кислот сигнал уменьшается.

Ускорить вскрытие почвенных проб и сократить количество применяемых для их разложения реактивов (и тем самым снизить поправки контрольного опыта) можно,

используя аналитические автоклавы (рис. 2) – герметично замкнутые химические реакторы, в которых реакции разложения протекают при повышенных давлениях и температурах.

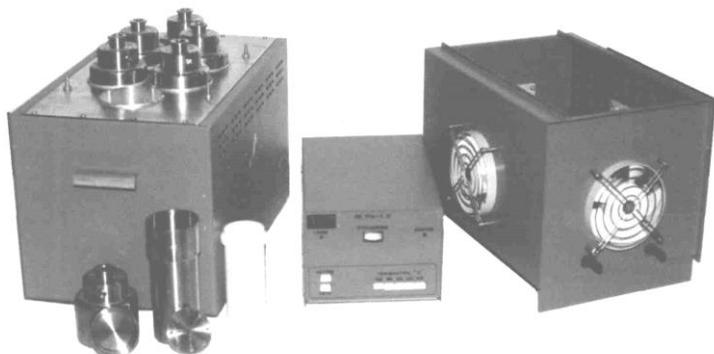
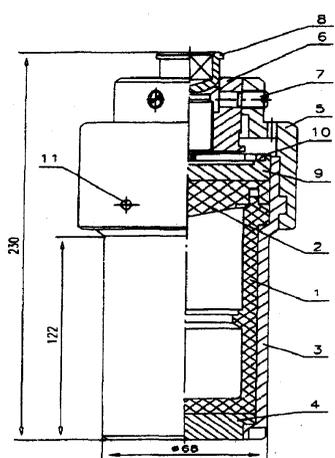


Рис. 2. Модуль автоклавной пробоподготовки МКБ-04

Автоклав представляет собой тефлоновую реакционную камеру, заключенную в небольшой металлический (стальной) корпус с резьбой (рис. 3).

Пробу помещают в камеру, добавляют растворяющие агенты (обычно смеси кислот), закрывают камеру тефлоновой крышкой, герметизируют в металлическом корпусе, помещают в электронагреватель и выдерживают в выбранном температурном режиме. После охлаждения до комнатной температуры автоклав разгерметизируют и полученный раствор анализируют. При вскрытии проб в автоклавах, как правило, удастся избежать потерь летучих продуктов реакции после охлаждения автоклава и его разгерметизации. Особенностью разложения кислотами в автоклавах является возможность использования почти стехиометрических соотношений концентраций элемента и реагента, в то время как в открытых системах разложение ведут в избытке

реагента. Время разложения навески пробы сокращается при этом в несколько раз по сравнению с разложением ее в открытой системе (для объектов, вскрывающихся в открытых системах в течение 5-6 ч, продолжительность растворения кислотами в автоклавах обычно не превышает 2,5 ч). Сочетание аналитических автоклавов и современных приборов позволяет полностью автоматизировать процесс анализа и лучше реализовать потенциальные возможности аналитических методов.



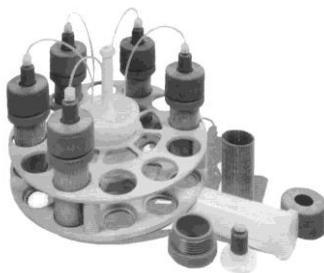
- 1 - реакционная емкость;
- 2 - крышка реакционной емкости;
- 3 - корпус металлического кожуха;
- 4 - доньшко металлического кожуха;
- 5 - крышка металлического кожуха;
- 6 - ползун;
- 7 - срезные винты;
- 8 - шток;
- 9 - тарелка;
- 10 - пружина;
- 11 - штифт.

Рис. 3. Автоклав модуля МКП-04

Новым эффективным способом разложения проб является использование микроволновых полей, осуществляемое в специальных устройствах – микроволновые системы пробоподготовки (рис. 4).



А



Б

Рис. 4. Микроволновая система пробоподготовки МС – 6.

А – общий вид. Б – блок контейнеров

Основным рабочим элементом микроволновых систем пробоподготовки является магнетрон. Современные магнетроны осуществляют непрерывное генерирование колебаний на волне 12 см для нагрева полями СВЧ. Для разложения используют как индивидуальные кислоты, так и их смеси. Для предотвращения коррозии внутренних деталей печи корпус изготавливается из химически стойких материалов. Предусмотрена система вентиляции.

Контейнеры герметически закрываются. Это позволяет создавать высокое давление (до 14 атм. и выше), что дополнительно увеличивает скорость минерализации. Безопасность работы гарантируется системой аварийного сброса давления.

Наиболее приемлемы навески проб до 2 г, оптимальный объем реакционной смеси 10 - 15 см³. Эффективное разложение проб наблюдается при постадийном нагревании печи (2 - 3 стадии по 3 - 5 мин каждая).

Микроволновые системы пробоподготовки хорошо зарекомендовали себя для разложения объектов окружаю-

щей среды, в том числе и почвенных проб. Их использование позволяет сократить длительность пробоподготовки на 80% и на практике реализовать экспрессность атомно-спектральных методов анализа.

«Сухие» способы разложения.

Сплавление. Сплавление, протекающее при высокой температуре, является глубоким и весьма энергичным средством воздействия на структуру анализируемого материала. При сплавлении происходят сложные процессы, зависящие как от состава сплавляемого материала, так и от температуры. Химизм этих процессов еще недостаточно изучен.

Сплавление не должно вести к получению только растворимых в воде продуктов: в результате такой обработки образуются также нерастворимые в воде соединения, которые обычно легко растворяются в кислотах. Следовательно, при сплавлении обычно одновременно с разложением пробы происходит разделение некоторых элементов. При ультразвуковой обработке плав легче отделяется от тигля, благодаря чему время растворения сплава в растворе кислот иногда сокращается в десятки раз.

Выбор плавня для каждого отдельного случая зависит от намеченного плана анализа.

Для сплавления нельзя применять такие реагенты, при действии которых может улетучиться определяемый компонент, а также такие, которые могут помешать дальнейшему анализу. Обычно применяют как плавни соединения щелочных металлов, например, *щелочные плавни* – карбонаты, щелочных металлов. При сплавлении могут происходить процессы окисления или восстановления. Окисляющее действие может быть усилено введением в состав плавней KNO_3 , KClO_3 и других окислителей.

Таблица 2 – Наиболее употребительные плавни (по А. М. Дымову)

Наименование плавня	Кол-во плавня по отношению к количеству сплавленного материала	Материал тигля				
		платина	железо	никель	фарфор	кварц
Na_2CO_3	6 - 8-кратн. по весу	+	+	+	-	-
NaHCO_3	12 - 14 » »	+	+	+	-	-
Смесь 1 ч. Na_2CO_3 1 ч. K_2CO_3	6 - 8 » »	+	+	+	-	-
Смесь 6 ч. Na_2CO_3 0,5 ч. KNO_3^*	8 - 10 » »	+	+	+	-	-
Смесь 2 ч. Na_2CO_3 1 ч. ZnO^{**}	8 - 10 » »	-	-	-	+	+
KHSO_4 или NaHSO_4	12 - 14 » »	+	-	-	+	+
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	8 - 12 » »	+	-	-	+	+

* Щелочно-окислительный пламень для определения общей серы, мышьяка, хрома, ванадия и фосфора.

** Щелочно-окислительный пламень для определения серы в сульфидных рудах.

+ сплавление можно производить.

- во избежание порчи тигля сплавление производить нельзя.

Количество применяемого плавня зависит от его природы и может быть от пяти- до сорокакратным по отношению к навеске пробы. В столь же широком диапазоне колеблются температура и время сплавления, составляя, соответственно, 400-1200 °С и от нескольких минут до нескольких часов.

При проведении разложения «сухим» путем весьма существенным является вопрос о выборе материала тигля для разложения (табл. 2). В силу высокой химической активности плавней при повышенных температурах и отмеченных выше их особых свойств данный вопрос следует решать конкретно для каждого отдельного случая, чтобы обеспечить точность анализа и предупредить разрушение

тигля. При неправильном выборе материала последнего может иметь место излишнее или даже недопустимое загрязнение плава элементами, входящими в состав материала тигля, из-за чего нельзя будет выполнить анализ. В ряде случаев неправильный выбор тигля влечет за собой повышенный его износ или полное разрушение.

С целью ускорения разложения пробы и снижения температуры процесса сплавления и последующее выщелачивание плава проводят с использованием ультразвуковой обработки, которая эквивалентна перемешиванию реакционной массы, благодаря чему процесс интенсифицируется.

Основным недостатком вскрытия сплавлением является применение значительного (по сравнению с массой пробы) избытка плавня. При последующем растворении плава получают растворы с высокой концентрацией солей, что нежелательно при проведении дальнейшего анализа методами ААС.

Разложение сплавлением в сочетании с методом РФА является одним из наиболее распространенных и часто наиболее удобным методом вскрытия пробы, так как позволяет полученный однородный плав (в виде «стекла» или приготовленной из него однородной таблетки) использовать непосредственно в качестве излучателя.

Спекание. В большинстве случаев разложение сплавлением представляет собой универсальный способ для вскрытия минерального сырья, однако в этих условиях нередко происходит коррозия материала применяемой посуды и, как следствие, частичный обмен следовыми количествами элементов между плавом и стенками посуды. Поэтому разложение сплавлением часто заменяют более простым и быстрым *спеканием* со щелочными смесями, также называемыми плавнями.

При спекании плавень берут в минимальном коли-

честве, поэтому реакционная смесь не плавится, а лишь спекается (образуется не расплав, а спек) и коррозии стенок тигля не происходит. При выполнении массовых определений без ущерба для качества получаемых результатов спекание проводят в фарфоровых тиглях. Вскрытие проб спеканием основано на высоком химическом средстве компонентов пробы к введенным реагентам, на процессах диффузии и реакциях двойного обмена.

Реакции спекания относятся к твердофазным процессам, поскольку как исходные, так и конечные продукты – твердые вещества. Физико-химическая природа этих процессов в большинстве своем до сих пор мало изучена.

Наиболее распространенными реагентами для спекания являются пероксид натрия и безводный карбонат натрия, к которым добавлены щавелевая кислота, нитрат калия и др.

Лабораторная работа №1. Разложение пробы почвы «мокрым» озолением

Аппаратура и материалы:

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.

2. Модуль автоклавной рибоподготовки МКП-04 или аналогичный.

3. Печь муфельная (1100⁰С).

4. Тигли фарфоровые № 2 или 3 (ГОСТ 9147).

5. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 5 и 10 см³ (ГОСТ 20292).

6. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 100 см³.

Реактивы:

1. Кислота азотная (ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125), $d = 1,40$.
2. Кислота хлорная («хч»), $d = 1,54$.

Ход работы

Навеску (0,5–1 г) почвы, растертой до состояния пудры, берут на аналитических весах в предварительно взвешенный тигель и прокаливают в муфельной печи при температуре 900 °С до постоянной массы. Тигель охлаждают, взвешивают. Вычисляют потерю при прокаливании. Одновременно определяют гигроскопическую влажность.

Вторую навеску почвы (0,5–1 г) переносят в тefлоновую камеру минерализатора. Тигель повторно взвешивают, вычисляя количество образца, оставшееся на его стенках. В камеру приливают смесь концентрированных азотной и хлорной кислот (4 : 1), закрывают автоклав, и нагревают его при температуре 100–150 °С в течение 2,5 часов. По окончании минерализации автоклав охлаждают и разгерметизируют. Его содержимое количественно переносят в мерную колбу объемом 100 см³.

Лабораторная работа №2. Определение Fe, Al, Mn, P, Ca, Mg, K, Na

Определение валового содержания натрия и калия методом фотометрии пламени

Аппаратура и материалы:

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Пламенный фотометр ПАЖ - 2 или аналогичный.
3. Шкаф сушильный, вентилируемый.

4. Эксикатор.
5. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 100 и 1000 см³.
6. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 1, 5 и 10 см³ (ГОСТ 20292).

Реактивы:

1. Хлорид натрия (ГОСТ 4233 «хч»).
2. Хлорид калия (ГОСТ 4234 «хч»).

Приготовление стандартных растворов

1. Приготовление эталонного раствора натрия

NaCl (хч) просушивают в сушильном шкафу при $t = 110 - 120^{\circ}\text{C}$ в течение часа, охлаждают в эксикаторе, берут навеску 2,542 г, помещают в мерную колбу объемом 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Концентрация Na⁺ в растворе 1 мг/мл. Для получения рабочих образцовых растворов необходимо отмерить бюреткой основной эталонный раствор в мерные колбы емкостью 100 см³ в следующих количествах:

Количество основного эталонного раствора, см ³	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Содержание Na ⁺ , мг/л	5	10	20	50	100

Довести объем содержимого колб дистиллированной водой до метки, хорошо перемешать.

2. Приготовление эталонного раствора калия

KCl (хч) просушивают в сушильном шкафу при $t = 110 - 120^{\circ}\text{C}$ в течение часа, охлаждают в эксикаторе, берут навеску 1,907 г помещают в мерную колбу объемом 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Концентрация K⁺ в растворе 1 мг/мл. Рабочие образцовые растворы готовят также, как и для натрия.

Определение содержания натрия и калия

Профотометрировать рабочие образцовые растворы и испытуемый раствор сначала для одного элемента. Записать результаты в тетрадь, построить градуировочный график до переключения светофильтра. Если точки хорошо укладываются на градуировочном графике, профотометрировать исследуемый раствор. Переменить светофильтр, выполнить измерения стандартных и исследуемого растворов для второго элемента.

Вычисление результатов анализа:

$$X = \frac{a \cdot V \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100}{c \cdot 1000}, \text{ где}$$

X – содержание K^+ (Na^+), мг/100 г почвы; а – содержание K^+ (Na^+), мг/л по графику; V – объем раствора; с – навеска воздушно-сухой почвы; 100 - коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Определение валового содержания кальция и магния трилонометрическим методом

Аппаратура и материалы:

1. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 500 и 1000 см³.
2. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 250 см³.
3. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 25 мл.

Реактивы:

1. Трилон Б (ГОСТ 10652 «чда»), 0,1 н раствор.
2. Хлоридно-аммиачный буферный раствор.
3. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 2 н раствор.

4. Гидроксиламин солянокислый (ГОСТ 5456 «чда»), 5%-ный раствор.
5. Натрия диэтилдитиокарбамат (ГОСТ 8864 «чда»).
6. Эриохром черный, индикатор.
7. Мурексид, индикатор.

Определение суммы кальция и магния.

Аликвоту (10 см³) исследуемого раствора помещают в коническую колбу и разбавляют дистиллированной водой в 2 – 3 раза. Прибавляют 2 см³ 5%-го солянокислого гидроксиламина и несколько кристалликов диэтилдитиокарбамата натрия. Добавляют 5 см³ хлоридно-аммиачной буферной смеси, несколько кристалликов эриохрома черного. После тщательного перемешивания раствор окрашивается в винно-красный цвет. Смесь титруют 0,1 н раствором трилона Б. Колбу с титруемым раствором непрерывно встряхивают. К концу титрования раствор меняет винно-красную окраску на фиолетовую. Раствор трилона Б прибавляют медленно, по каплям, перемешивая смесь в колбе после каждой капли. Титрование считается законченным, когда после очередной капли окраска раствора перейдет из фиолетовой в голубую.

Определение кальция

Аликвоту (10 см³) исследуемого раствора помещают в коническую колбу и разбавляют дистиллированной водой в 2 – 3 раза. Прибавляют 2 см³ 5%-го солянокислого гидроксиламина и несколько кристалликов диэтилдитиокарбамата натрия. Затем добавляют 10 см³ 2 н раствора гидроксида натрия и несколько кристалликов мурексида, и медленно титруют 0,1 н раствором трилона Б при энергичном встряхивании до перехода окраски от красного цвета к лиловому.

Вычисление результатов анализа:

$$X\% = \frac{V \cdot M \cdot V_0 \cdot M(\text{Me}) \cdot 100}{V_a \cdot m \cdot 1000}, \text{ где}$$

X% – массовая доля атомов металла; V – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование; M – молярная концентрация трилона Б, моль/л; M(Me) – молярная масса металла; V_a – объем титруемого раствора, см³; V₀ – общий объем анализируемого раствора, см³; m – масса абсолютно сухой почвы, г.

Для магния значение V – является разницей между объемом трилона Б пошедшим на титрование суммы (Ca + Mg) и объемом, пошедшим на титрование кальция.

Определение валового содержания железа колориметрически роданидным методом

Аппаратура и материалы:

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
3. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 50 и 1000 см³.
4. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 1, 5 и 10 см³ (ГОСТ 20292).

Реактивы:

1. Железоаммонийные квасцы (ГОСТ 1205 «хч»).
2. Калия роданид (ГОСТ 4139 «хч»), 10 %-ный раствор.
3. Кислота азотная (ГОСТ 11125 «осч»), d = 1,40, разбавленная 1:1.
4. Кислота серная кислота (ГОСТ 4204 «осч»), d = 1,834.

Приготовление стандартных растворов

Берут навеску железоаммонийных квасцов массой 0,864 г, помещают в мерную колбу объемом 1 л и растворяют в дистиллированной воде, подкисленной 5 см³ концентрированной серной кислоты. Доводят объем до метки. Концентрация Fe в растворе 0,1 мг/мл. Для получения рабочих образцовых растворов необходимо отмерить основной эталонный раствор в мерные колбы емкостью 50 см³ в следующих количествах:

Объем стандартного раствора, см ³	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Содержание Fe, мг	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0

Добавить в каждую из колб по 1 см³ разбавленной (1:1) азотной кислоты и по 5 см³ раствора роданида. Довести объем содержимого колб дистиллированной водой до метки, хорошо перемешать и измерить оптическую плотность.

Определение железа в исследуемом растворе

Аликвоту (1 - 5 см³) исследуемого раствора помещают в мерную колбу емкостью 50 см³. Прибавляют 5 см³ 10 %-ного раствора роданида аммония (или калия), доводят объем дистиллированной водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 1 см при $\lambda = 490$ нм.

Вычисление результатов анализа:

$$X\% = \frac{c \cdot V_0 \cdot 100}{V_a \cdot m \cdot 1000}, \text{ где}$$

X% – массовая доля атомов металла; c – концентра-

ция элемента в мг, найденная по графику; V_a – аликвота раствора, см^3 ; V_0 – общий объем анализируемого раствора, см^3 ; m – масса абсолютно сухой почвы, г.

***Определение валового содержания фосфора
колориметрически методом
молибденванадийфосфорной гетерополикислоты (МВФК)***

Аппаратура и материалы:

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
3. Электроплитка.
4. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 50 и 1000 см^3 .
5. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 1, 5 и 10 см^3 (ГОСТ 20292).

Реактивы:

1. Дигидрофосфат калия (ГОСТ 4198 «хч»).
2. Молибдат аммония (ГОСТ 3765 «чда»).
3. Метаванадат аммония (ГОСТ 9336 «чда»).
4. Кислота азотная (ГОСТ 11125 «осч»), $d = 1,40$.

Приготовление смешанного реактива на фосфор

Готовят из двух предварительно приготовленных растворов. Раствор А.: 10 г молибдата аммония растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. К раствору постепенно, порциями, при перемешивании добавляют 2 см^3 концентрированной азотной кислоты. Раствор Б: 0,3 г ванадата аммония растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды, нагретой до 50 - 60 $^{\circ}\text{C}$. Раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют к нему 50 см^3 разбавленной

азотной кислоты (5:100). К раствору Б небольшими порциями, при непрерывном перемешивании, приливают раствор А. Затем к смеси добавляют 10 см³ концентрированной азотной кислоты и снова перемешивают. Реактив хранят в темноте не более 1 месяца.

Приготовление стандартных растворов

Берут навеску дигидрофосфата калия массой 0,192 г, помещают в мерную колбу объемом 1 л и растворяют в дистиллированной воде. Доводят объем до метки. Концентрация P₂O₅ в растворе 0,01 мг/мл. Для получения рабочих образцовых растворов необходимо отмерить бюреткой основной эталонный раствор в мерные колбы емкостью 50 см³ в следующих количествах:

Объем стандартного раствора, см ³	0,5	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0
Содержание P ₂ O ₅ , мг/100 см ³ раствора	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30

Добавить в каждую из колб по 2,5 см³ концентрированной азотной кислоты, разбавить до половины. Прилить по 10 см³ смешанного реактива. Довести объем содержимого колб дистиллированной водой до метки, хорошо перемешать. Через 10 - 15 минут и измерить оптическую плотность при $\lambda = 400$ нм

Определение фосфора в исследуемом растворе

Аликвоту (1 - 5 см³) исследуемого раствора помещают в мерную колбу емкостью 50 см³. Обрабатывают аналогично стандартным растворам

Вычисление результатов анализа:

$$X\% = \frac{c \cdot V_0 \cdot 100}{V_a \cdot m \cdot 1000}, \text{ где}$$

X% – массовая доля атомов металла; c – концентрация элемента в мг, найденная по графику; V_a – аликвота раствора, см³; V_0 – общий объем анализируемого раствора, см³; m – масса абсолютно сухой почвы, г.

Определение валового содержания марганца колориметрически с персульфатом аммония

Аппаратура и материалы:

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
3. Электроплитка.
4. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 50 и 1000 см³.
5. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 1, 5 и 10 см³ (ГОСТ 20292).

Реактивы:

1. Марганца сульфат (ГОСТ 435 «хч»).
2. Аммония персульфат (ГОСТ 20478 «чда»), 25%-ный раствор.
3. Серебра нитрат (ГОСТ 1277), 0,1%-ный раствор.
4. Кислота ортофосфорная (ГОСТ 6552 «чда»),
 $d = 1,70$
5. Кислота серная (ГОСТ 4204 «хч»), $d = 1,834$.
6. Кислота серная (ГОСТ 4204 «хч») разбавленная 1:1.

Приготовление стандартных растворов

Берут навеску сульфата марганца, прокаленного при 400⁰С массой 2,730 г, помещают в мерную колбу объемом 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, подкисленной 10 см³ концентрированной серной кислоты. Доводят объем до метки. Концентрация Mn в растворе 1 мг/мл. Для получения рабочих образцовых растворов необходимо отмерить бюреткой основной эталонный раствор в мерные колбы емкостью 50 см³ в следующих количествах:

Объем стандартного раствора, см ³	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Содержание Mn, мг/ в 50 см ³	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0

Прибавляют в каждую из колб 1 см³ H₃PO₄, 5 см³ H₂SO₄, 2 см³ AgNO₃, 5 см³ персульфата аммония и нагревают на электрической плитке в течение 1,5 – 2 мин (пока окраска не перестанет усиливаться). Раствор охлаждают, доводят водой до метки (50 см³), тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность при λ = 550 нм.

Определение марганца в исследуемом растворе

Аликвоту, содержащему и 1-5 мг марганца, обрабатывают аналогично стандартным растворам.

Вычисление результатов анализа:

$$X\% = \frac{c \cdot V_0 \cdot 100}{V_a \cdot m \cdot 1000}, \text{ где}$$

X% – массовая доля атомов металла; c – концентрация элемента в мг, найденная по графику; V_a – аликвота раствора, см³; V₀ – общий объем анализируемого раствора, см³; m – масса абсолютно сухой почвы, г.

Определение валового содержания алюминия колориметрически с алюминоном

Аппаратура и материалы:

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
3. Шкаф сушильный, вентилируемый.
4. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 50 и 1000 см³.
5. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 1, 5 и 10 см³ (ГОСТ 20292).

Реактивы:

1. Алюминий металлический (ГОСТ 6058 «хч»).
2. Калия роданид (ГОСТ 4139 «хч»), 20 %-ный раствор.
3. Гидроксиламин солянокислый (ГОСТ 5456), 10%-ный раствор.
4. Ацетат аммония (ГОСТ 3117 «чда»), 10%-ный раствор.
5. Ацетатный буфер с рН 7.
6. Поливиниловый спирт (ГОСТ 10779), 2%-ный раствор.
7. Алюминон, 0,3%-ный раствор.
8. Кислота соляная (ГОСТ 14261 «осч»), разбавленная 1:1.

Приготовление стандартных растворов

Берут навеску металлического алюминия, массой 0,100 г, растворяют при нагревании в 25 см³ 6 н соляной кислоты, и разбавляют водой до 1 л. Концентрация Al в растворе 0,1 мг/мл. Для получения рабочего стандартного раствора (0,01 мг/мл), запасной разбавляют в 10 раз. Рабо-

чий стандартный растворов отмеряют бюреткой в мерные колбы емкостью 50 см³ в следующих количествах:

Объем стандартного раствора, см ³	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0	20
Содержание Al, мг/ в 50 см ³	0,01	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20

В каждую колбу добавляют 1 см³ раствора железа (0,1 мг/мл Fe₂O₃). Разбавляют до 25 см³ дистиллированной водой. Приливают 0,5 см³ 20%-ного раствора KCNS и 5 см³ 10%-ного раствора гидросиламина солянокислого для восстановления Fe(III). После обесцвечивания раствора (через 3-5 мин) приливают 1 см³ 10%-ного ацетата аммония, перемешивают и добавляют 5 см³ ацетатного буферного раствора с pH 7 (для нейтрализации раствора до pH 5). Затем добавляют 2 см³ 2%-ного водного раствора поливинилового спирта и 3 см³ 0,3%-ного водного раствора алюминона, перемешивают. Нагревают раствор до 90⁰С на водяной бане или в сушильном шкафу в течение 5 мин. Охлаждают колбу под струей водопроводной воды и доливают до метки водой. Измеряют оптическую плотность раствора при 540 нм относительно нулевого раствора.

Определение алюминия в исследуемом растворе

Аликвоту (1 - 5 см³) помещают в мерную колбу емкостью 50 см³ и обрабатывают аналогично стандартным растворам.

Вычисление результатов анализа:

$$X\% = \frac{c \cdot V_0 \cdot 100}{V_a \cdot m \cdot 1000}, \text{ где}$$

X% – массовая доля атомов металла; с – concentra-

ция элемента в мг, найденная по графику; V_a – аликвота раствора, см^3 ; V_0 – общий объем анализируемого раствора, см^3 ; m – масса абсолютно сухой почвы, г.

Использование данных элементного анализа для интерпретации результатов почвенных исследований

Данные валового анализа проверяют на точность. Для этого суммируют процентное содержание оксидов, вычисленное на сухую почву, вместе с величиной потери от прокаливания. Анализ считается выполненным точно, если указанная сумма составляет 100 % или отклоняется на $\pm 1,0\%$ - $1,5\%$.

Данные валового анализа, вычисленные в процентах на сухую почву, затем обрабатывают путем различных пересчетов. Оформляют результаты в виде таблицы.

Пересчет на безгумусную, безводную и бескарбонатную почву

Данные валового состава пересчитывают на прокаленную, безгумусную, бескарбонатную почву. Такие пересчеты позволяют получить правильное представление о химическом составе минеральной части почвы, сравнить его с составом материнской породы и выявить наличие или отсутствие разрушения и перемещения по профилю минералов.

Прежде всего вычисляют общее количество безгумусной, безводной и бескарбонатной массы. Если почва содержит карбонаты, нужно по количеству CO_2 определить часть валового CaO , связанного в форме карбонатов. При этом допускают, что CO_2 связана только с CaO . Расчет производят по формуле:

$$\text{CaO}_{\text{кар}} = 56a : 44, \text{ где}$$

a – количество CO_2 (в %) в исследуемом образце.

Определив количество СаО связанной в форме СаСО₃, вычитают его из валового содержания, определяя тем самым часть СаО, входящую в состав алюмосиликатов и силикатов. Суммируя количество СаО карбонатов и СО₂, получают содержание СаСО₃ в образце. Общее количество безгумусной, безводной и бескарбонатной почвы равно:

$$100 - (a + б + СаСО_3), \text{ где}$$

а – количество гумуса, г; б – количество химически связанной воды, г.

Затем вычисляют переводный коэффициент на безгумусную, безводную и бескарбонатную массу, который равен:

$$K = \frac{100}{100 - (a + б + СаСО_3)}$$

Умножив процентное содержание каждого оксида в сухой почве на этот коэффициент, получают его количество в процентах к безгумусной, безводной и бескарбонатной массе. Необходимо помнить, что при вычислении количества силикатной СаО на переводный коэффициент нужно умножать не валовое количество СаО, а лишь силикатную СаО. В бескарбонатных образцах расчет ведется на безгумусную и безводную почву.

Вычисление молярных отношений $SiO_2:Al_2O_3$, $SiO_2:Fe_2O_3$

Вычисление молекулярных отношения $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$, $\frac{SiO_2}{R_2O_3}$, $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$ дает возможность вскрыть относительное перемещение или накопление указанных оксидов в генетических горизонтах профиля, а также судить о присутствии

тех или иных минералов, так как молекулярные отношения оксидов являются характерными величинами для многих минералов (вторичные глинистые алюмосиликаты).

Содержание кремнезема в рыхлых породах почти всегда выше, чем в магматических, но сильно колеблется в зависимости от генетического типа почвообразующей породы, ее механического состава. Увеличение количества SiO_2 связано с обогащением рыхлых пород кварцем в процессе выветривания, а также переотложением продуктов выветривания, их сортировкой.

Обогащение кварцем происходит не только вследствие разрушения других минералов, но и в результате новообразования вторичного кварца из кремнезема, отщепляющегося при выветривании.

Связанного кремнезема в рыхлых породах меньше, чем в магматических, так как он частично выщелачивается в процессе выветривания. Менее подвижные оксиды железа и алюминия накапливаются в рыхлых породах. Эти закономерности отчетливо выявляются химическим анализом бескварцевой части пород.

Потеря связанного кремнезема (десиликация) и накопление окисей алюминия и железа хорошо иллюстрируются расчетом молярных отношений $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ в илистой фракции почв и пород. Выбор отношения $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ оправдывается особенно в тех случаях, когда имеется относительная или абсолютная аккумуляция в коре выветривания железа.

Наиболее подвижны среди продуктов выветривания простые соли; растворимость их тем больше, чем ниже валентность их ионов. Поэтому оснований в рыхлых породах и почвах в среднем меньше, чем в литосфере. Во влажном климате рыхлые породы обеднены основаниями, в засушливом основания накапливаются. По содержанию щелочно-земельных и щелочных оснований почвообразующие поро-

ды делятся на засоленные, карбонатные и выщелоченные.

Химический состав почвообразующей породы отражает в известной мере ее механический и минералогический состав. Песчаные породы, богатые кварцем, состоят преимущественно из кремнезема.

Для вычисления молекулярных отношений надо иметь данные по содержанию оксидов, перечисленные на безгумусную прокаленную почву. Для вычисления молекулярных отношений используют формулу:

$$(a:M_1):(b:M_2),$$

где a – содержание одного оксида, %; M_1 – относительная молекулярная масса этого оксида; b – содержание второго оксида, %; M_2 – относительная молекулярная масса второго оксида.

Распределение SiO_2 и R_2O_3 в профиле почвы

Позволяет судить о наличии или отсутствии процессов разрушения почвенных минералов. Дифференциация почвенного профиля по этим компонентам может быть также следствием внутрипочвенного выветривания или развития лессиважа.

Чаще всего наблюдается два типа распределения валового содержания SiO_2 и R_2O_3 по профилю почв, развитых на однородных породах.

Первый – равномерное распределение, без какой-либо существенной дифференциации. Оно свойственно почвам степного типа почвообразования. Их генезис, прежде всего, связан с гумусово-аккумулятивным процессом и для них нехарактерно разрушение почвенных минералов (за исключением солонцеватых и осолоделых родов).

Второй – дифференцированное распределение с обеднением верхних горизонтов R_2O_3 и обогащением их SiO_2 . Вниз по профилю содержание R_2O_3 возрастает и может наблюдаться их максимум в иллювиальной части профиля. Такое перераспределение отчетливо выражено в почвах, образование которых связано с развитием процессов оподзоливания, лессиважа, осолодения, солонцового и элювиально-глеевого. Обогащение средней части профиля R_2O_3 может быть обусловлено также процессом внутрипочвенного выветривания (оглинения).

*Валовое содержание фосфора,
калия и некоторых других элементов*

Позволяет оценить потенциальное богатство почвы наиболее важными элементами питания растений. Имея показатели плотности почвы, можно вычислить абсолютные запасы элементов, по формуле:

$$Z = X \cdot d_v \cdot h, \text{ где}$$

Z – запас химического элемента (кг/га); X – содержание химического элемента, мг/100 г почвы; d_v – плотность почвы, г/см³, h – мощность горизонта, см.

Ионно-солевой состав почв (обменные катионы, ЕКО)

План занятия

1. Освоение методов определения обменных катионов.
2. Использование данных анализа ионно-солевого состава для интерпретации результатов почвенных исследований.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.
2. Законспектировать и выучить методики определения обменных катионов, емкости катионного обмена, карбонатов и гипса.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Система показателей свойств почв и почвенных компонентов.
2. Характеристика методов изучения ионно-солевого состава почв.
3. Методы определения водорастворимых соединений.
4. Методы определения обменных катионов и емкости катионного обмена.
5. Методы определения карбонатов и гипса.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Освоить методы определения обменных катионов.
2. Научиться использовать данные анализа ионно-солевого состава для интерпретации результатов почвенных исследований.

Под ионно-солевым составом (ИСС) понимают совокупность ионов и солей, находящихся в ионообменной части почвенного поглощающего комплекса (ППК), жидкой и твердых фазах почвы. Он включает: 1) водорастворимые (или легкорастворимые) соли, которые могут находиться как в жидкой, так и в твердой фазах в зависимости от количества солей и степени увлажнения почвы; 2) обменные катионы, находящиеся в ППК; 3) малорастворимые соли (карбонаты, гипс), находящиеся в твердой фазе, Все компоненты взаимодействуют друг с другом, перерас-

пределяясь между жидкой, твердыми, частично газовой фазами и ионообменной частью ППК, стремясь к определенному равновесию при прочих неизменных условиях (рис. 4). ИСС – одна из наиболее динамичных составляющих почвы. В связи с этим существует много методических трудностей при исследовании его в целом и отдельных его компонентов.

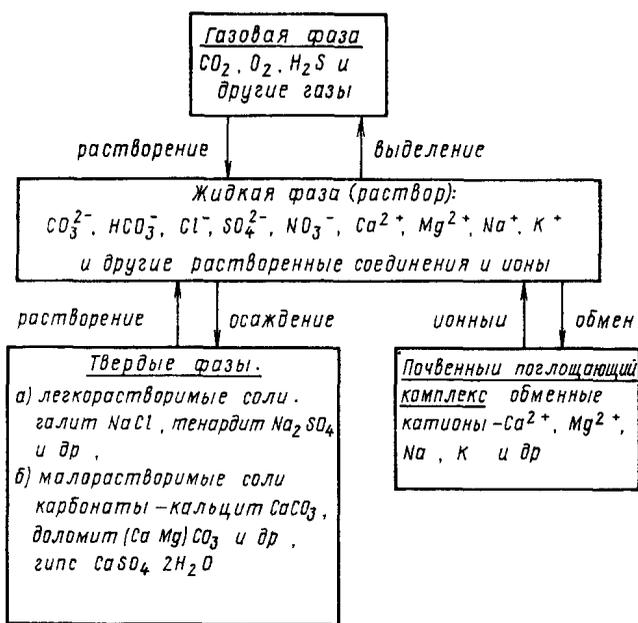


Рис. 4. Схема взаимодействия компонентов ионно-солевого состава почвы

От правильного выбора метода зависит интерпретация результатов и в конечном счете – достижение поставленной цели. В общем виде задача выбора метода сводится к нахождению оптимального соотношения ряда требований. Метод должен быть правильным, надежным и эконо-

мически выгодным. Естественно, что решение этих разных по своей сути задач накладывает отпечаток на каждое требование, определяя предпочтительное использование разных методов.

В мировой практике сложилось несколько систем методов исследования ионно-солевого состава почвы – советская (российская), американская, австралийская и др. Каждая из них включает в той или иной степени стандартизированные методы определения каждого компонента и ряд дополнительных или альтернативных методов, необходимых для решения специальных мелиоративных задач. Эти системы сложились сравнительно давно. Все методы, входящие в соответствующую систему, стали считаться «стандартными», и участились случаи их приложения к почвам, для которых они не пригодны. В последнее время расширился арсенал методов. Кроме того, существующие в настоящее время системы лабораторных методов исследования ионно-солевого состава почвы по своей сути представляют наборы разных методов, не связанных друг с другом. Это обусловлено в известной степени общей тенденцией в почвенных исследованиях рассматривать отдельные компоненты ИСС изолированно друг от друга, хотя еще работами К. К. Гедройца была установлена их тесная взаимосвязь. В результате водорастворимые соли определяют с помощью водных вытяжек с различным соотношением почва : вода (в СССР, Австралии, Сирии и некоторых других странах – вытяжка 1 : 5, в США и ряде других стран – вытяжка из водонасыщенной пасты) или в почвенных растворах, обменные катионы – в воздушно-сухих образцах или при небольшом увлажнении (до состояния пасты) и т. д. Иначе говоря, отдельные компоненты, находящиеся в разных фазах или в ППК, определяют в разных условиях, прежде всего отличающихся по степени увлажнения образца.

Это приводит к существенной потере информации, а в отдельных случаях – к некорректным или ложным выводам.

Для решения задач мелиоративного прогнозирования используют математические модели солевого переноса в почвах. Но, поскольку в рамках традиционного подхода водорастворимые соли, обменные катионы, карбонаты и гипс охарактеризованы при разных условиях увлажнения, данные об их содержании в таких моделях использовать нельзя.

Общая система методов изучения ионно-солевого состава почвы должна включать полевые и лабораторные методы, характеризующиеся последовательным усложнением, увеличением точности, воспроизводимости результатов. Кроме того, каждый метод необходимо использовать в соответствии с его областью применения, определяющей круг почв, для которых приложение метода является корректным.

За последние годы при описании почвенных процессов, в частности с помощью математического моделирования возрос интерес к сопряженной оценке компонентов ИСС в равновесных условиях. Поэтому в основу новой системы лабораторных методов был положен принцип определения равновесного перераспределения компонентов ионно-солевого состава между ионообменной частью ППК, жидкой и твердыми фазами почвы при одной степени увлажнения и прочих равных условиях

Обеспечивая получение такой же, как и при традиционном подходе, информации, этот принцип имеет ряд преимуществ. Во-первых, комплексная оценка равновесного состояния ионно-солевого состава позволяет дать объективную картину перераспределения его компонентов между жидкой, твердой фазами и ионообменной частью ППК в заданных условиях. Во-вторых, использование ма-

тематического моделирования на основе такой оценки и известных закономерностей явлений растворения, осаждения и ионного обмена катионов позволяет прогнозировать перераспределения солей и ионов между фазами и ППК при других условиях, в частности при другой степени увлажнения. Облегчается практическое приложение методов математического моделирования к решению мелиоративных задач. В-третьих, использование этого принципа позволяет снять некоторые вопросы, связанные с учетом водорастворимых солей при определении обменных катионов и гипса. В-четвертых, на основе комплексной оценки равновесного состояния ИСС возможно получение дополнительной информации о свойствах почвы, в частности о коэффициентах селективности обмена катионов.

Реализовать выдвинутый принцип можно при любой влажности: 1) при состоянии увлажнения, соответствующем водной вытяжке 1:5; 2) при влажности получения вытяжки из водонасыщенной пасты; 3) при естественной влажности получения почвенного раствора; 4) при любой иной фиксированной или переменной степени увлажнения образца. Следует отметить, что обменные катионы и гипс необходимо определять при той же влажности, при которой извлекались водорастворимые соли. Кроме того, при интерпретации данных следует учитывать, при какой степени увлажнения проведены определения и насколько такая ситуация возможна в реальной почве.

Хотя потенциально принцип определения равновесного перераспределения компонентов ионно-солевого состава между фазами почвы и ППК можно реализовать при любой влажности, постановка задачи часто определяет его значение. Учитывая все возрастающие потребности количественной оценки процессов, протекающих в реальной почве, на наш взгляд, следует выбирать как можно более низкую влажность (естественную или близкую к ней), до-

статочную для корректного разделения фаз. Мы рекомендуем: 1) влажность, соответствующую нижней границе текучести (контроль состояния пасты по конусу Васильева), при этом все образцы имеют одинаковое физическое состояние; 2) фиксированную влажность, близкую к нижней границе текучести, в случае небольшой вариабельности последней.

При изменении влажности наиболее сильные изменения претерпевают состав и концентрация ионов в растворе, состав обменных катионов и содержание гипса. Изменение общего содержания карбонатов при разной степени увлажнения, как правило, сопоставимо с погрешностями методов его определения. Поэтому выдвинутый принцип следует особо строго выдерживать при определении водорастворимых солей, обменных катионов и гипса.

Конкретная реализация принципа возможна двумя способами – расчетным и экспериментальным, каждый из которых имеет свои преимущества и ограничения. Расчетный способ заключается в определении содержания обменных катионов и гипса (по количеству SO_4) по разнице между содержанием одного и того же иона в вытяжке, извлекающей одновременно водорастворимые соли и обменные катионы или гипс (назовем ее суммарной вытяжкой), и в вытяжке (или почвенном растворе) при интересующей степени увлажнения образца, извлекающей только водорастворимые соли. Например, содержание обменного натрия можно определить по разнице содержания натрия в суммарной вытяжке 1 М раствором NH_4Cl (или другим аналогичным реактивом) и в вытяжке из водонасыщенной пасты; содержание гипса можно определить по разнице содержания SO_4 в суммарной исчерпывающей на сульфаты вытяжке 0,2 М раствором HCl и в вытяжке из водонасыщенной пасты (или в почвенном растворе в зависимости от интересующей степени увлажнения). Расчетный способ

наиболее удачен с точки зрения получения «правильных» результатов по конвенции о проведении условной границы между обменными и водорастворимыми катионами. Однако этим способом можно пользоваться только в том случае, если в суммарную вытяжку определяемый ион поступает лишь из двух источников, одним из которых являются водорастворимые соли, а другим – определяемый компонент ИСС (обменный катион, гипс). Если имеются дополнительные источники поступления иона в суммарную вытяжку (например, кальция и магния за счет растворения гипса и карбонатов при определении обменных катионов), расчетный способ применять нельзя.

Экспериментальный способ заключается в физическом разделении фаз при гарантии отсутствия в пределах допустимых погрешностей смещения равновесия. Дополнительное условие – определение обменных катионов и гипса необходимо проводить после предварительного увлажнения образца до требуемого значения и достижения равновесного состояния. Преимущество этого способа по сравнению с расчетным заключается в возможности определения обменных кальция и магния в присутствии карбонатов и гипса. Ограничения определяются конкретными особенностями используемых методов.

Удаление водорастворимых солей наиболее универсально и корректно можно провести путем отмывания солевого раствора (а не просто солей) 70%-ным (об.) этанолом. Специальная проверка показала отсутствие в пределах допустимых погрешностей смещения равновесия. Основное ограничение – присутствие водорастворимых солей в твердой фазе при выбранной степени увлажнения, которые в дальнейшем переходят в вытяжку, экстрагирующую обменные катионы.

Для вытеснения обменных катионов из образцов почв, содержащих карбонаты (но без гипса), при условии

корректного удаления водорастворимых солей наиболее часто применяют 0,1 М раствор BaCl_2 , забуференный триэтилоламинолом до pH 8,1, и 1 М раствор NH_4Cl в 60%-ном (вес.) этаноле с pH 8,5, доведенном аммиаком. В присутствии гипса эти реактивы не позволяют определить обменный кальций. Из почв, содержащих карбонаты и гипс, вытеснять обменные катионы можно только 0,1 М раствором NH_4Cl в 70%-ном (об.) этаноле с pH 7,0. Однако этот реактив не обеспечивает полноты извлечения обменных катионов при емкости катионного обмена (ЕКО) более 30 мг-экв на 100 г. В почвах, обладающих ЕКО более 30 мг-экв на 100 г и содержащих гипс, определить полный состав обменных катионов (в частности, обменный кальций) не удастся.

Последовательность действий при анализе, например, почв с ЕКО менее 30 мг-экв на 100 г будет следующей. Готовят пасту. После достижения равновесия приблизительно через сутки из пасты берут навеску для определения влажности и навеску для определения обменных катионов, карбонатов и гипса. Из оставшейся пасты получают вытяжку. В отобранной навеске отмывают солевой раствор, вытесняют обменные катионы, а затем растворяют карбонаты и гипс. Возможен также анализ разных компонентов из разных параллельно взятых навесок, но при условии одинакового увлажнения, времени настаивания, температуры и т.д.

Лабораторная работа №3. Определение обменных Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+

Аппаратура и материалы:

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.

2. Ротатор.
3. Пламенный фотометр ПАЖ - 2 или аналогичный.
4. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 500 и 1000 см³.
5. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 250 см³.
6. Воронка лабораторная (ГОСТ 25336).
7. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 25 мл.
8. Бумага фильтровальная (ГОСТ 12026).

Реактивы:

1. Трилон Б (ГОСТ 10652 «чда»), 0,1 н раствор.
2. Хлоридно-аммиачный буферный раствор.
3. Аммония хлорид (ГОСТ 3773 «чда»), 1 н раствор.
3. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 2 н раствор.
4. Гидроксиламин солянокислый (ГОСТ 5456), 5%-ный раствор.
5. Натрия диэтилдитиокарбамат (ГОСТ 8864 «чда»).
6. Эриохром черный, индикатор.
7. Мурексид, индикатор.
8. Хлорид натрия (ГОСТ 4233 «хч»).

Ход работы

Навеску почвы, массой 1 г, помещают в коническую колбу емкостью 250 см³ и приливают 100 см³ 1 н раствора хлорида аммония. Взбалтывают в течение 1 часа и отстаивают 1 сутки. Полученную суспензию фильтруют, стараясь не переносить почву на фильтр.

В полученном фильтрате определяют методом пламенной фотометрии обменный натрий, трилонометрическим методом – обменный кальций и магний.

Вычисление результатов анализа:

1. Количество эквивалентов кальция или магния в

анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$X[\text{ммоль}/100 \text{ г почвы}] = \frac{(V - V_0) \cdot c \cdot 100 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{V_1 \cdot m_a}, \text{ где}$$

V - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование ионов кальция или магния в пробе, см^3 ; V_0 - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование ионов кальция или магния в холостой пробе, см^3 ; c - концентрация раствора трилона Б ($1/2 \text{ Na}_2\text{ЭДТА}$) по кальцию или магнию, $\text{ммоль}/\text{см}^3$; V_1 - объем аликвоты, см^3 ; $K_{\text{H}_2\text{O}}$ - коэффициент влажности; m_a - масса образца, соответствующая аликвоте, г.

2. Количество обменного натрия рассчитывают по формуле:

$$\text{Na}[\text{ммоль}/100 \text{ г почвы}] = \frac{a \cdot p \cdot 100 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{m \cdot 23}, \text{ где}$$

a - количество ионов натрия, определенное по графику, мг; p - разведение; m - масса воздушно-сухой навески, г; $K_{\text{H}_2\text{O}}$ - коэффициент влажности; 23 - молярная масса натрия.

Лабораторная работа №4. Определение обменных Al^{3+} и H^+ по Соколову

Аппаратура и материалы:

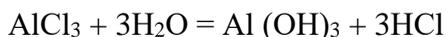
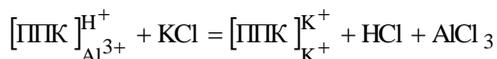
1. Весы лабораторные 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Ротатор
3. Электроплитка.

4. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 500 и 1000 см³.
5. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 500 см³.
6. Цилиндр мерный (ГОСТ 1770) объемом 100 см³.
7. Воронка лабораторная (ГОСТ 25336).
8. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 25 мл.
9. Бумага фильтровальная (ГОСТ 12026).

Реактивы:

1. Хлорид калия (ГОСТ 4234 «хч»), 1,0 н раствор.
2. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 0,01 н раствор.
3. Натрия фторид (ГОСТ 4463 «чда»), 3,5%-ный раствор.
4. Фенолфталеин, индикатор, 1%-ный спиртовой раствор.

Метод основан на вытеснении из ППК ионов водорода и алюминия 1,0 н. раствором КСl:



После титрования образовавшейся кислоты рассчитывается величина обменной кислотности, которая обусловлена суммой ионов водорода и алюминия. Последние могут быть осаждены 3,5%-ным раствором фтористого натрия с образованием комплексной нейтральной соли – криолита:



Повторное титрование позволяет определить кислотность, обусловленную только ионами водорода. По разности данных легко провести расчет содержания алюминия.

Ход работы

На технических весах взять навеску средней пробы почвы 40 г. Перенести навеску в колбу емкостью 300 – 500 см³. Прилить цилиндром 100 см³ 1,0 н раствора КСl. Взбалтывать на ротаторе 1 ч. Отфильтровать через воронку с сухим бумажным фильтром (белая лента), отбросив первую порцию фильтрата. Для определения обменной кислотности взять пипеткой 25 см³ фильтрата в коническую колбу объемом 100 см³. На электроплитке кипятить фильтрат 5 мин для удаления углекислого газа. Оттитровать горячий раствор 0,01 н раствором NaOH по фенолфталеину до устойчивой слабо-розовой окраски. В другую коническую колбу взять пипеткой также 25 см³ фильтрата, прокипятить в течение 5 мин, охладить до комнатной температуры. В охлажденный фильтрат прилить пипеткой 3 см³ 3,5%-ного раствора фторида натрия. Оттитровать раствор 0,01 н раствором щелочи до слабо-розовой окраски по фенолфталеину.

Вычисление результатов анализа:

1. Обменная кислотность, обусловленная ионами Н⁺ и Al³⁺ (в ммоль/100 г абсолютно сухой почвы):

$$H_{\text{обм}} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot N \cdot p \cdot 100 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{m}, \text{ где}$$

V_{KOH} – объем щелочи, пошедшей на титрование, см³; N – концентрация щелочи, моль-экв/л; p – разведение; $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – коэффициент влажности; m – навеска воздушно-сухой почвы, г.

2. Расчет кислотности, обусловленной ионами Н⁺, тот же по результатам второго титрования после осаждения алюминия.

3. Расчет содержания ионов Al^{3+} :

$$(H^+ + Al^{3+}) - H^+ = Al \text{ мэкв}/100 \text{ г почвы}$$

Умножив полученное значение на 9 (эквивалент Al), узнаем количество обменного алюминия в мг/100 г почвы.

Минералогический состав почв

План занятия

1. Ознакомление с методами анализа минералогического состава почв.
2. Использование данных минералогического анализа для интерпретации результатов почвенных исследований.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.
2. Законспектировать и выучить методику выделения илистой фракции.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Гетеродисперсность и полиминеральность почвы.
2. Структура, устойчивость, трансформация и выветривание минералов.
3. Инструментальные методы определения минералов в почвах (рентгеноструктурный анализ, дериватография, ИК-спектроскопия, электронно-микроскопический метод и другие).
4. Использование данных химического анализа для характеристики особенностей минералогического состава почв.
5. Микроморфологический метод изучения почв.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Освоить метод выделения илистой фракции.
2. Ознакомиться с методами минералогического состава почв.
3. Научиться использовать данные минералогического анализа для интерпретации результатов почвенных исследований.

При изучении генезиса почв и их плодородия необходимым является определение первичных и вторичных минералов. Первичные минералы определяются, как правило, под микроскопом, при предварительном разделении фракций по размеру, весу, магнитной восприимчивости, при снятии пленок органического вещества, карбонатов и гидроокисей. Часто определение производится также в шлифах. Достоверность изучения состава и особенно количества вторичных минералов дает, как правило, только совокупность таких методов как: термография; рентгеноструктурный анализ; инфракрасная спектроскопия; валовой анализ почв; определение емкости поглощения; определение максимальной гигроскопичности; просмотр под электронным микроскопом.

Сопоставление данных, полученных перечисленными методами, позволяет правильно определить минералогический состав почв.

Лабораторная работа №5. Выделение из почвы илистой фракции отмучиванием в стоячей воде

Аппаратура и материалы:

1. Весы лабораторные 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Центрифуга (4000 об/мин).

3. Цилиндр мерный (ГОСТ 1770) объемом 1000 см³.
4. Ступки фарфоровые №3 (ГОСТ 9147).
5. Пестики с резиновым наконечником.
6. Сито с диаметром отверстий 0,25 мм (ГОСТ 3584).

Ход работы

Берут навеску почвы от 50 г. Навеску почвы, увлажненную до состояния густой пасты, растирают в течение 10 минут в фарфоровой ступке пестиком с резиновым наконечником. Затем добавляют дистиллированную воду (до жидкого состояния) и переносят почву на сито с диаметром отверстий 0,25 мм. Собранную на сите фракцию 1 – 0,25 мм отмывают (при легком растирании) от глинистых частиц до тех пор, пока с сита будет идти совершенно прозрачная вода; частицы почвы с сита помещают в стаканчик и высушивают (если фракция не нужна, ее отбрасывают). Так собирают и определяют средний и крупный песок диаметром 1 – 0,25 мм.

После растирания влажной почвы в чашке в нее добавляют дистиллированную воду. Суспензию для отмучивания переносят в цилиндр путем сливания. Перед каждым сливанием почву в чашке растирают с небольшим количеством воды пестиком с резиновым наконечником и оставляют на 10 мин. После этого срока крупные частицы суспензии осадут на дно. Суспензию со взвешенными частицами переносят в цилиндр. Для отмучивания берут цилиндр высотой 35 см, диаметром около 10 см с общей ёмкостью 3,5 л; на сосуде делают отметку до которой впоследствии доливают, воду; на 7 см ниже первой отметки наносят вторую отметку, до которой сливают суспензию при отмучивании частиц размером < 0,001 мм. Сифон для сливания суспензии должен иметь боковые отверстия для всасывания, как в пипетке для механического анализа, или же его, конец должен быть загнут кверху под углом 45°; для погружения

сифона на заданную глубину на него на расстоянии 7 см от нижнего конца надевают резиновое кольцо.

Отстаивание суспензии при отмучивании частиц размером $< 0,001$ мм длится около суток. В начале, середине и в конце срока отмечают температуру суспензии, для чего рядом ставится цилиндр с термометром. Из трех отсчетов выводят среднюю температуру и – затем по специальной таблице устанавливают точно срок сливания суспензии. При одном сливании фракции $< 0,001$ мм получают около 500 см^3 суспензии. Для полного удаления частиц ила требуется 10 – 20, а то и более сливаний. После каждого сливания цилиндр вновь доливают суспензией из фарфоровой чашки до тех пор, пока в ней слой воды над осадком не станет прозрачным. После этого содержимое чашки переносят в цилиндр, где отмучивание продолжают до момента просветления слоя от поверхности до 7 см. Для выделения частиц $< 0,001$ мм из воды собранную суспензию центрифугируют. Осадок частиц размером $< 0,001$ мм доводят до воздушно-сухого состояния, растирают в фарфоровой ступке до состояния пудры. Образец хранят в стеклянной банке, откуда и берут навески ила для анализа.

Лабораторная работа №6. Диагностика глинистых минералов методом инфракрасной спектроскопии

Аппаратура и материалы:

1. ИК-спектрометр.
2. Устройство для прессования дисков.

Ход работы

С помощью прессовального устройства получить «таблетку» илистой фракции. Пользуясь инструкцией ознакомиться с порядком работы на ИК-спектрометре. Подготовить прибор к работе и снять ИК-спектр образца.

Метод ИКС применяется в основном для диагностики и количественного определения минералов группы окислов. В ряде случаев он может быть использован для оценки связей в минералах группировки ППК-О-Ме, что представлено в таблице 3.

Таблица 3 – Применение ИК-спектроскопии для диагностики глинистых минералов

Волновые числа в см ⁻¹	Природа эффекта
430 – 470	Деформационные Si-O
540	Si-O-Al
680; 1000 – 1100; 3400 – 3550	Si-O
767-795; 785-805	Дуплет кварца
795 не дублет	Аморфный кварц
910-915	Si-O-Mg
900	H-O-Al
1100; 1033; 910; 935 дублет	Каолинит
1000 – 1100	Монтмориллонит
910; 1330 – 1380	В гидроморфных почвах повышенная интенсивность, связанная с Fe, Al минералами
1430 – 1450, 870 – 875; 705-707	CO ₃ ²⁻ в карбонатах
3670 – 3400	Валентные колебания OH-групп, смешанные в область меньших частот, указывают на участке водородных связей

Пример интерпретации ИК-спектра.

ИК-спектр ОМВ показывает, что в минеральной части преобладают слюды и присутствуют небольшие количества монтмориллонита (слабый пик 3620 см⁻¹ валентных колебаний групп –ОН), каолинит (слабый пик 3700 см⁻¹) и кварца (дублет либрационных колебаний групп Si-O при 790, 770 см⁻¹, рис. 5).

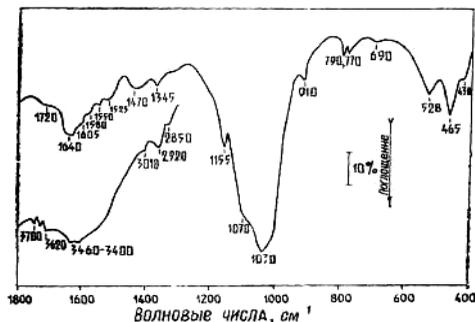


Рис. 5. ИК-спектр фракции органо-минеральных веществ (ОМВ)

В органической части ОМВ содержатся карбоновые кислоты преимущественно алифатической структуры (валентные колебания групп СН – триплет пиков 3010, 2920, 2850 см^{-1}), с азотсодержащими группировками (полосы «амид I» и «амид II» при 1640, 1550 см^{-1}), частично незамещенные (полоса валентных колебаний С = О в СООН при 1720 см^{-1}). Водородные связи между компонентами ОМВ прослеживаются достаточно ясно (плечо 1605 см^{-1} , дублет 1470, 1345 см^{-1}). Следует отметить, что интенсивность полосы поглощения с максимумом 1640 см^{-1} в несколько раз ниже интенсивности главного пика поглощения с максимумом 1030 см^{-1} , что указывает на отсутствие свободных органических веществ в изученных ОМВ.

Использование данных минералогического состава

Состав вторичных минералов определяется условиями внешней среды, в которые входят как внешние факторы взаимодействия, так и первоначальный субстрат. В связи с этим сочетание отдельных минералов должно быть характерным для отдельных типов почв. Однако в связи с тем, что состав минералов в значительной степени зависит от

предыстории развития почвы и породы, четких зависимостей генезиса почв и минералогического состава до настоящего времени установить не удалось. В значительной степени это связано с отсутствием хорошего количественного определения. В то же время состав минералов в значительной степени определяет генезис и плодородие почв. Представляет интерес не только количественное определение минералов и их состава, но и процесс изменения минералов в почве. Это достигается съемом характеристик внешней и внутренней поверхностей отдельных, значительных по размерам, отдельностей минералов, а также изучением минералов верхних и нижних горизонтов почвы и породы при наличии одночленности профиля по породе. Преобладание в минералогическом составе почв определенных минералов обуславливает особенности сорбции и десорбции минеральных и органических соединений.

Определение общего углерода и азота в почве

План занятия

1. Освоение метода определения общего органического углерода в почве.
2. Освоение метода определения общего азота в почве.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.
2. Законспектировать и выучить методику определения общего органического углерода в почве.
3. Законспектировать и выучить методику определения общего азота в почве.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Сравнительная характеристика методов определения содержания общего углерода почвы.
2. Методы определения содержания и состава легкоразлагаемых органических веществ в почвах.
3. Методы определения органических и минеральных форм азота в почвах.
4. Методы определения общего азота в почве.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Освоить метод определения общего органического углерода в почве.
2. Освоить метод определения общего азота в почве.

Прямое определение органических веществ почвы не применяется из-за множества возникающих при этом затруднений: сложности выделения органических веществ, прочно связанных с минеральной частью почвы, возможного изменения их состава в процессе экстракции, а также из-за трудоемкости анализа. Поэтому для оценки содержания гумуса в почве прибегают к косвенным методам, основанным на разложении гумуса почвы до углекислого газа и воды. В ходе анализа определяют количество углерода, сохранившегося в органическом веществе, подвергнувшись разложению. Таким образом, эти методы основаны на предположении о том, что состав органических веществ в почве относительно постоянен и по количеству углерода, входящего в состав гумуса, можно судить о содержании последнего. Несмотря на такое довольно условное допущение, этот подход является единственным принятым в аналитической практике для определения содержания гумуса в почвах и, как правило, в применении к большинству используемых в сельском хозяйстве почв дает достаточно корректные оценки этого показателя.

Разложение органического вещества до углекислого газа и воды может быть осуществлено методами сухого или мокрого озоления.

Сухое озоление органического вещества. При использовании метода сухого озоления по Г.Г. Густавсону достигается практически полное разложение органических веществ, так как реакция протекает при температуре около 600°C. Количество выделившегося в результате разложения углекислого газа может быть определено гравиметрически, волюмометрически или титриметрически. В классической модификации этот метод отличается большой трудоемкостью и длительностью проведения анализа. Однако поскольку метод отличается высокой точностью и воспроизводимостью, то именно его обычно используют в автоматических анализаторах для определения углерода. Так как в этих приборах температура, при которой происходит сжигание, может быть установлена точно, то исключается практически единственный недостаток этого метода – возможность разложения присутствующих в почве карбонатов с выделением углекислого газа при температуре более 700°C.

Газоволюмометрические методы основаны на измерении объема диоксида углерода, выделившегося при озолении гумуса, и вычислении количества углерода по объему CO₂. Вычисления проводят с учетом температуры и давления, при которых проводился анализ. Газоволюмометрическое определение углерода в почвах может быть проведено с помощью газоанализаторов. Озоление анализируемого вещества проводят в термостойкой трубке в муфельной печи в токе кислорода. В процессе анализа измеряют объем смеси CO₂ и кислорода. Затем смесь газов пропускают через раствор с поглотителем диоксида углерода (CO₂ + 2KOH = K₂CO₃ + H₂O) и измеряют объем кислорода. Объем диоксида углерода, образовавшегося в результате озоления органического вещества, вычисляют по разности.

Этот вариант метода для анализа почв применила Е.В. Аринушкина (1970). Для анализа карбонатных почв метод не пригоден.

Титриметрические методы также используются для определения диоксида углерода, выделяющегося при озолении гумуса. В этом случае диоксид углерода поглощают раствором КОН. В щелочной среде диоксид углерода трансформируется в CO_3^{2-} . Ион CO_3^{2-} осаждают хлоридом бария в виде BaCO_3 . Осадок карбоната бария отфильтровывают, промывают водой и растворяют в титрованном растворе HCl , избыток которой определяют титрованием щелочью. По количеству HCl , пошедшему на растворение карбоната бария, судят о количестве диоксида углерода, образовавшегося при озолении гумуса.

Экспресс-методы. В последние десятилетия для определения углерода органических соединений используют анализаторы, позволяющие получить результат в течение нескольких минут.

Один из методов основан на оценке скорости выделения CO_2 . Метод разработан специально для анализа почв и позволяет отдельно оценивать диоксид углерода, выделившийся при разложении органических соединений и при разложении карбонатов.

По мере нагревания навески почвы в токе кислорода до 700°C растет скорость выделения CO_2 вследствие окисления углерода органических соединений, достигает максимума и затем уменьшается. Скорость разложения карбонатов начинает увеличиваться при более высокой температуре. Анализатор автоматически регистрирует кривую скорости выделения диоксида углерода по мере нагревания почвы и позволяет отдельно определять диоксид углерода, образующийся в результате разложения гумуса и карбонатов.

Мокрое озоление органического вещества. Как правило, в аналитической практике при определении углерода

органических соединений используют метод Кнопа-Сабанина – мокрое озоление почвы раствором бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) в серной кислоте. О количестве углерода органических соединений, подвергшихся мокрому озолению, можно судить как непосредственно по количеству выделившегося углекислого газа, так и по количеству окислителя, пошедшего на сжигание органического вещества. Классический метод Кнопа-Сабанина предусматривает прямое гравиметрическое определение выделившегося при разложении органических веществ углекислого газа. Многие современные модификации предусматривают определение остаточного количества окислителя титриметрическими (метод Тюринга) или фотометрическими (метод Орлова-Гриндель) методами. Поскольку все предлагаемые ниже методы представляют собой модификации этого подхода, т.е. мокрого сжигания органического вещества с последующим определением избытка окислителя, рассмотрим вначале общие принципы, лежащие в его основе.

Принципы определения гумуса методом мокрого озоления

Отбор проб почвы и подготовка их к анализу. В процессе мокрого озоления разложению до углекислого газа и воды могут подвергаться все органические вещества, содержащиеся в пробе, в том числе негумифицированные растительные остатки и органические вещества негумусовой природы. Поэтому при подготовке почвы к анализу особое внимание следует обратить на возможно полное отсутствие в ней корешков и различных органических остатков растительного и животного происхождения. Тем не менее при определении общего содержания углерода органических соединений в почвах, используемых в земледелии, даже после тщательной подготовки проб следует иметь в виду, что получаемые результаты могут характе-

ризовать количество углерода не только гумусовых веществ, но и не подвергшихся гумификации неспецифических органических соединений, поступивших в почву с навозом или различными компостами. Так как навеска почвы при определении общего содержания углерода весьма невелика, ее однородность также имеет большое значение.

Из взятого в поле и доведенного до воздушно-сухого состояния образца берут среднюю пробу почвы массой около 50 г. Корни и видимые глазом органические остатки тщательно отбирают пинцетом. Раздавливают почвенные комки и вновь тщательно отбирают корешки, используя лупу. Почву растирают в агатовой или фарфоровой ступке и отбирают среднюю аналитическую пробу массой около 5 г, которую пропускают через сито с диаметром отверстий 1 мм, и вновь отбирают корешки. В процессе отбора корешков надо неоднократно перемешивать почву и вновь распределять ее тонким слоем.

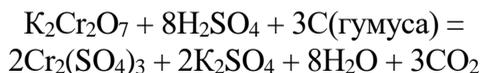
Очищенную от органических остатков почву снова растирают в ступке и пропускают через сито с диаметром отверстий 0,25 мм. Трудно поддающуюся растиранию часть образца отбрасывать нельзя.

Зависимость величины навески от содержания гумуса в почве

Цвет почвы	Содержание гумуса, %	Примерная масса навески, г
Черный	> 10	0,1
Темно-серый	10-5	0,2
Серый	5-1	0,3
Светло-серый	1,0-0,5	0,4
Белесый	< 0,5	0,5

Особенности мокрого озоления органического вещества почв

Озоление (окисление) органических соединений почвы до углекислого газа и воды проводят 0,4 н. раствором $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте, разбавленной водой в соотношении 1:1. Этот реактив часто называют хромовой или окислительной смесью. Процесс окисления углерода гумуса можно условно представить уравнением



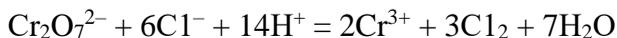
Полнота окисления органического вещества составляет около 85 - 95%, причем в оторфованных горизонтах она обычно ниже. Она также сильно зависит от температуры и времени протекания реакции. Воспроизводимость результатов обычно невелика, и поэтому определение следует проводить в не менее чем трехкратной повторности. В классической модификации, используемой в методе Тюрина, нагревание проводят на электрической плитке. В этом случае следует весьма тщательно контролировать идентичность условий сжигания для каждой пробы. Б.А. Никитин рекомендовал проводить сжигание в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$ в течение 20 мин, что позволило несколько повысить воспроизводимость результатов и весьма упростило саму процедуру анализа. Метод мокрого озоления достаточно быстр, удобен в использовании, не требует сложной аппаратуры и в большинстве почв дает вполне приемлемые результаты. Исключения могут составлять лишь карбонатные почвы и почвы с избыточным количеством извести. Карбонаты не подвергаются разложению хромовой смесью, но образующийся при взаимодействии карбоната кальция и серной кислоты гипс может обволакивать частицы почвы, препятствуя проникновению

окислительного раствора и разложению органического вещества внутри частиц.

Особенности определения содержания углерода органических соединений по расходу бихромата калия

Во всех предлагаемых модификациях количество углерода органических соединений оценивается косвенно – по количеству восстановленного или оставшегося в избытке бихромата калия. Это значительно упрощает процедуру анализа, но при этом следует иметь в виду, что фактически определяется не количество углерода, а окисляемость органических веществ, содержащихся в пробе, и почвы в целом.

Величина окисляемости органических веществ количественно совпадает с содержанием углерода только в том случае, если соотношение водорода и кислорода в составе органических соединений равно 2. Если $H:O > 2$, то получаются завышенные результаты определения углерода, так как бихромат калия вступает во взаимодействие с «избыточным» водородом. Если соотношение $H:O < 2$, окисление углерода происходит отчасти за счет кислорода самих органических соединений, что занижает результаты. Некоторые неорганические восстановители, присутствующие в почве, также могут подвергаться окислению хромовой смесью. В частности, происходит количественное окисление присутствующих в почве хлорид-ионов с выделением свободного хлора.



Влияние хлорид-ионов на результаты определения углерода в засоленных или удобренных хлоридными солями почвах может быть учтено при параллельном определении их в отдельной навеске. Можно также перед озолением отмыть почву от хлоридсодержащих солей.

Взаимодействие закисного железа и марганца в низких степенях окисления с бихроматом, по-видимому, может оказывать заметное влияние только при анализе высушенных образцов почвы, что, как правило, не практикуется при определении общего содержания углерода органических соединений в почвах.

Пересчет содержания углерода органических соединений на содержание гумуса. Результаты определения углерода органических соединений используются для оценки содержания гумуса в почве. Поскольку доля углерода в составе гумуса может сильно варьировать в разных почвах и, кроме того, определяемый в пробе углерод может входить не только в состав гумуса, но и в состав неспецифических органических соединений, то такая оценка является несколько условной. Однако так называемый пересчет углерода на гумус получил широкое распространение. Обычно для этого результаты определения углерода в почве умножают на коэффициент 1,724, предполагая, что в гумусе содержится в среднем 58% углерода.

Лабораторная работа №7. Определение органического углерода в почве по Никитину с колориметрическим окончанием по Орлову-Гриндель

Аппаратура и материалы:

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.

2. Шкаф сушильный, вентилируемый.

3. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

4. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 50 и 1000 см³.

5. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 1, 5 и 10 см³ (ГОСТ 20292).

б. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 25 мл.

Реактивы:

1. Хромовая смесь: 0,4 н $K_2Cr_2O_7$ в разбавленной 1:1 серной кислоте.
2. Глюкоза.

Ход работы

Навеску подготовленной для определения органического углерода пробы почвы помещают в конические колбы на 50 см³. В колбы с навесками приливают из бюретки по 20 см³ хромовой смеси.

Колбы ставят на поднос и помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 150°C. Колбы следует ставить на расстоянии 3 – 4 см от стенок шкафа для обеспечения более равномерного нагрева.

Через 30 мин колбы вынимают и дают им охладиться. Затем приливают дистиллированную воду до метки. Через сутки раствор фотометрируют при длине волны 590 нм или с оранжевым светофильтром.

В качестве раствора сравнения используют холодную пробу.

Приготовление стандартных растворов

Отвешивают на аналитических весах 2,5022 г глюкозы или 2,3771 г сахарозы и растворяют в мерной колбе на 1 дм³ дистиллированной воды. Концентрация $C_{орг}$ в растворе 1 мг/мл. Для получения рабочих образцовых растворов необходимо отмерить основной эталонный раствор в мерные колбы емкостью 50 см³ в следующих количествах:

Количество основного эталонного раствора, см ³	0,0	2,5	5,0	10,0	15,0
Содержание C _{орг} , мг	0,0	2,5	5,0	10,0	15,0

Затем приливают из бюретки по 20 см³ хромовой смеси. Колбы помещают в сушильный шкаф так же, как колбы с пробами почвы. После сжигания добавляют дистиллированную воду до метки и через сутки колориметрируют. По найденным значениям оптических плотностей и содержанию углерода строится калибровочный график.

Вычисление результатов анализа:

Содержание углерода (в %) рассчитывают по формуле:

$$C = (a/m) * 100, \text{ где}$$

a – содержание углерода в пробе, найденное по графику, мг; m – навеска почвы, мг.

Лабораторная работа №8. Определение общего азота в почве по Кьельдалю с колориметрическим окончанием с реактивом Несслера

Аппаратура и материалы:

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
3. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 50, 250 и 1000 см³.

4. Колбы Кьельдаля (ГОСТ 25336).
5. Устройство для нагревания колб Кьельдаля.
6. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 2, 5 и 10 см³ (ГОСТ 20292).
7. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 25 мл.

Реактивы:

1. Кислота серная (ГОСТ 4204 «хч»), $d = 1,834$.
2. Реактив Несслера (ГОСТ 4517).
3. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 2,0 н раствор.
3. Аммония хлорид (ГОСТ 3773 «хч»).
4. Калия сульфат (ГОСТ 4145 «хч»).
5. Селен металлический, порошок или селенит натрия, хч.
6. Сегнетова соль (ГОСТ 5845 «чда»), 50%-ный раствор.

Ход работы

Навеску подготовленной для анализа почвы, массой 0,5 – 1,0 г, помещают в колбу Кьельдаля. Приливают 10 см³ концентрированной серной кислоты, добавляют сульфат калия и селен или селенит натрия (на кончике скальпеля). Горло колбы закрывают воронкой (обратный холодильник) и нагревают колбу на электроплитке до полного обесцвечивания раствора. После остывания, количественно переносят раствор в мерную колбу на 250 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Колбу оставляют на ночь для осаждения нерастворившихся компонентов почвы.

Аликвоту пробы (2 – 10 см³) помещают в мерную колбу объемом 50 см³. Добавляют 2 см³ 50 % сегнетовой соли, перемешивают. Нейтрализуют раствор 2н гидроксидом натрия до pH = 7,0 – 7,5. Содержимое колбы разбавляют дистиллированной водой до половины, перемешивают.

ют и прибавляют 2 см³ реактива Несслера. Доводят раствор до метки дистиллированной водой и оставляют на 10 – 15 минут для развития окраски. Колориметрируют при 400 нм, с толщиной кюветы – 1 см. Желательно, чтобы все реагенты были охлаждены до 5 – 10⁰С.

Приготовление стандартных растворов

Отвешивают на аналитических весах 0,3820 г хлорида аммония и растворяют в мерной колбе на 1 дм³ дистиллированной воды. Концентрация N в растворе 0,1 мг/мл. Рабочий эталонный раствор (10 мкг N/мл) получают, разбавляя запасной в 10 раз. Для получения рабочих образцовых растворов необходимо отмерить основной эталонный раствор в мерные колбы емкостью 50 см³ в следующих количествах:

Количество основного эталонного раствора, см ³	2,0	4,0	6,0	8,0
Содержание N, мкг	20	40	60	80

Колбы со стандартным раствором обрабатывают аналогично пробе. По найденным значениям оптических плотностей и содержанию азота строится калибровочный график.

Вычисление результатов анализа:

Содержание азота (в %) рассчитывают по формуле:

$$N\% = \frac{a \cdot p \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

где: а – содержание азота в пробе, найденное по графику, мг; m – навеска почвы, мг; p – разведение.

Определение группового и фракционного состава гумуса

План занятия

1. Освоение методов определения группового и фракционного состава гумуса.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе
2. Законспектировать и выучить методику определения группового и фракционного состава гумуса.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Сравнительная характеристика методов определения содержания общего углерода почвы.
2. Характеристика методов анализа группового и фракционного состава гумуса.
3. Методы определения содержания и состава легкоразлагаемых органических веществ в почвах.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Освоить метод определения группового и фракционного состава гумуса.

Органическое вещество почвы – это все органические соединения, находящиеся в пределах почвенной толщи и утратившие связь с живыми организмами. К органическим веществам почвы относятся: специфические гумусовые вещества, неспецифические органические соединения, т.е. органические вещества, входящие в ткани отмерших частей растений и животных, лесной опад, корни и т.д.

Специфические гумусовые вещества подразделяются на 3 основные группы: фульвокислоты (ФК), гуминовые кислоты (ГК) и гумины. В свою очередь, каждую из ука-

занных групп можно разделить на отдельные фракции различными методами. Соответственно различают групповой и фракционный состав гумуса. Неспецифические гумусовые вещества содержат в своем составе вещества индивидуальной природы: полисахариды, аминокислоты, полифенолы, низкомолекулярные кислоты и т.д., которые могут быть как в относительно свободном состоянии, так и в различных формах связи друг с другом и с гумусовыми веществами. В последнем случае, их можно определить только после разрушения. Отделение собственно гумусовых веществ от веществ индивидуальной природы – один из проблематичных вопросов в исследовании гумуса. Проблематичным остается и строение молекулы собственно гумусовых веществ: их химическая формула остается неизвестной вплоть до настоящего времени, хотя и существует целый ряд гипотетических построений.

Следует отметить, что в почвах гумусовые вещества присутствуют в основном в форме органо-минеральных соединений с различной прочностью связи, что затрудняет их изучение.

Все методы изучения органического вещества почв условно можно подразделить на 2 большие группы. К 1-й группе относятся методы, которые служат для общей характеристики органического вещества почвы. Это методы определения общего содержания гумуса, углерода, азота, фосфора и серы, органических веществ, группового и фракционного состава гумуса, биохимического состава растительных остатков. Ко 2-й группе следует отнести специальные методы, направленные на исследование состава, структуры и свойств гумусовых веществ. Это методы препаративного выделения гумусовых веществ, методы их фракционирования различными приемами, определение степени конденсированности, элементного состава, оптических свойств и др.

Лабораторная работа №9. Определения состава гумуса ускоренным пирофосфатным методом по Кононовой и Бельчиковой

Аппаратура и материалы:

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
3. Колбы мерные 2-го класса точности объемом 50, 100 и 1000 см³.
4. Цилиндр мерный (ГОСТ 1770) объемом 100 см³.
5. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 5, 10 и 25 см³.
6. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 25 мл.
7. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 100 и 500 см³.
8. Воронка лабораторная (ГОСТ 25336).
9. Баня водяная, лабораторная.
10. Бумага фильтровальная (ГОСТ 12026).

Реактивы:

1. Пирофосфат натрия с NaOH: 44,6 г Na₄P₂O₇*10H₂O и 4 г NaOH растворить в небольшом количестве дистиллированной воды и довести объем до 1 л.
2. Кислота серная кислота (ГОСТ 4204 «хч»), d = 1,84, 0,1 и 1,0 н раствор.
3. Натрия сульфат (ГОСТ 4171 «хч»), насыщенный раствор.
4. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 0,1 н раствор.

Ход работы

На технических весах взять 10 г почвы и перенести в коническую колбу на 250 – 300 см³. Прилить цилиндром 200 см³ свежеприготовленного раствора пирофосфата натрия и закрыть колбу резиновой пробкой для изоляции от углекислого газа. Колбу с раствором оставить на 16 – 18 ч, перемешивая несколько раз. Прибавить пипеткой 50 см³ насыщенного раствора Na₂SO₄ (т.е. в количестве 1/4 объема жидкости) для коагуляции илистых частиц и ускорения фильтрации, оставить на 15 – 20 мин, перемешать и фильтровать через гладкий бумажный фильтр, перенося первые порции фильтрата снова на фильтр до тех пор, пока фильтрат не будет прозрачным. Взять пипеткой от 2 до 50 см³ фильтрата (в зависимости от интенсивности окраски) для определения общего углерода.

Определение содержания гуминовых кислот. Взять пипеткой 20 – 50 см³ пирофосфатной вытяжки в коническую колбу на 100 см³. Прибавить пипеткой соответственно 10 или 25 см³ 1,0н. раствора серной кислоты, доводя рН раствора до 1,3 – 1,5. Поставить колбу на водяную баню и при 70 – 80°С нагревать до образования и отстаивания хлопьев гуминовой кислоты. Теплый раствор отфильтровать через фильтр «белая лента».

Осадок гуминовых кислот в колбе и на фильтре промыть 2 – 3 раза от примеси фульвокислот 0,1 н раствором серной кислоты. Воронку с осадком гуминовых кислот вставить в ту же колбу, в которой проводилось осаждение. Осадок на фильтре и в колбе растворить из промывалки небольшими порциями горячего 0,1н раствора NaOH. Раствор охладить, перенести в мерную колбу на 100см³, ополаскивая небольшими порциями воды, довести водой до метки, перемешать. Взять пипеткой 5 – 25 см³ фильтрата в коническую колбу для определения углерода гуминовых кислот. Углерод фульвокислот вычисляется по разности

между общим углеродом щелочной вытяжки и углеродом гуминовых кислот.

Свободные и связанные с подвижными формами R_2O_3 гуминовые кислоты.

Взять в коническую колбу на 300 – 400 см³ навеску почвы от 2,5 до 20 г в зависимости от общего содержания в почве гумуса.

Навеска почвы, г	Гумус, %
2,5	>10
5 – 10	10 – 3
10 – 15	3 – 0,5
20	<0,5

Прилить цилиндром 200 см³ 0,1 н раствора NaOH, перемешать и оставить на ночь, закрыв колбу корковой пробкой. Прилить пипеткой 50 см³ насыщенного раствора Na₂SO₄ для коагуляции илистых частиц, перемешать колбы, оставить на 15 – 20 мин. Перемешать и отфильтровать через бумажный фильтр, перенося на фильтр раствор с почвой. Первые порции фильтрата снова вылить на фильтр с почвой, добиваясь абсолютной прозрачности фильтрата.

В отдельных порциях вытяжки провести следующие определения.

1. Определение органического углерода.

2. Определение органического углерода бурых гуминовых кислот

Взять пипеткой 50 – 100 см³ щелочной вытяжки в коническую колбу на 200 см³. Прибавить пипеткой двойное эквивалентное количество 1,0 н раствора H₂SO₄ (концентрация свободной серной кислоты должна быть в подкисленной вытяжке около 0,05 н и рН раствора 1,3 – 2,5; осаждение гуминовых кислот концентрированной серной кислотой недопустимо). Раствор нагревать до 70 – 80°C (не доводить до кипения). Отфильтровать через беззольный фильтр.

Осадок гуминовых кислот в колбе и на фильтре промыть 2 – 3 раза 0,1 н раствором серной кислоты. Воронку с осадком гуминовых кислот на фильтре вставить в ту же колбу, в которой проводилось осаждение, так как на их стенках всегда остаются частицы гуминовых кислот. На фильтр из промывалки приливать небольшие порции раствора 0,1 н NaOH. Раствор перенести в мерную колбу на 100 см³ щелочным раствором 0,1 н NaOH и им же довести объем до черты, перемешать. Взять аликвоту для определения углерода гуминовых кислот.

Углерод фульвокислот вычисляют по разности между общим углеродом щелочной вытяжки и углеродом гуминовых кислот.

Вычисление результатов анализа:

По полученным данным заполняют таблицу 4 и 5.

Таблица 4 – Содержание органического углерода в вытяжках из почв

Показатель	C _{общ}	Непосредственная 0,1н NaOH-вытяжка			Вытяжка щелочным раствором Na ₄ P ₂ O ₇		
		C _{общ}	C _{гк}	C _{фк}	C _{общ}	C _{гк}	C _{фк}
% к почве							
% к C _{общ} в почве							

Таблица 5 – Углерод фракций гумуса, % к общему органическому углероду почвы

C _{общ} , %	C _{гк}			C _{фк}			C _{гк} + C _{фк}	C _{гк} / C _{фк}
	1	2	Сумма	1 + 1а	2	Сумма		

Гуминовые кислоты:

Фракция 1 – растворима непосредственно в 0,1N NaOH, свободная и связанная с подвижными полуторными окислами.

Фракция 2 – связанная в основном с кальцием ($C_{гк} Na_4P_2O_7 - C_{гк} NaOH$)

Фульвокислоты:

Фракция 1 + 1a – растворима непосредственно в 0,1N NaOH, свободная и связанная с подвижными полуторными окислами, фракцией 1 гуминовых кислот.

Фракция 2 – связанная с фракцией 2 гуминовых кислот ($C_{фк} Na_4P_2O_7 - C_{фк} NaOH$).

Параметры гумусного состояния почв

План занятия

1. Научиться рассчитывать и применять основные параметры гумусного состояния почв.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Характеристика состояния органического вещества в почвах.

2. Использование данных фракционно-группового состава гумуса, состава и свойств гумусовых веществ для диагностики почв и почвенных процессов.

3. Методы изучения минерализации и гумификации растительных остатков и трансформации гумуса.

4. Коэффициенты минерализации и гумификации.

5. Баланс гумуса и методы его изучения.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Рассчитать основные параметры гумусного состояния исследуемой почвы.

Гумусное состояние почв характеризуется большим набором показателей, отражающих уровни накопления гумуса в почве, его профильное распределение, качественный состав, образование органоминеральных производных и миграционную способность гумусовых веществ. Набор определяемых показателей гумусного состояния почв может меняться в зависимости от стоящей перед исследователем задачи.

Важнейшие из этих показателей, используемые в генетических, агрономических целях, приведены в таблице 6.

Одним из важнейших показателей является содержание гумуса в перегнойно-аккумулятивном горизонте, а для культурных почв – в пахотном горизонте. С этим показателем связаны практически все свойства почвы, влияющие на ее плодородие. Однако только этот показатель недостаточен ни для оценки обеспеченности почвы гумусом, ни для выявления темпов гумусонакопления. Более полную характеристику дает учет запасов гумуса.

Необходимость учета запасов гумуса вытекает из следующих примеров. В почвах легкого механического состава содержание гумуса обычно бывает ниже, чем в аналогичных, но более тяжелых по механическому составу почвах, хотя при большей мощности гумусированной толщи запас гумуса в легкой почве может оказаться не меньше, а даже больше, чем в тяжелой. Сравнение двух таких почв только по концентрации гумуса в верхнем горизонте может привести к неверным выводам о замедленных темпах гумусонакопления в легких почвах. Учет запасов гумуса позволяет избежать такого рода ошибок.

Таблица 6 – Показатели гумусного состояния почв
(по Гришиной и Орлову)

Показатель, единицы измерения	Уровень, характер проявления	Пределы величин
Содержание гумуса в гумусном горизонте, %	очень высокое	> 10
	высокое	6 – 10
	среднее	4 – 6
	низкое	2 – 4
	очень низкое	< 2
Запас гумуса в слоях 0 – 20 см (0 – 100 см), т/га	очень высокий	> 200 (> 600)
	высокий	150 – 200 (400 – 600)
	средний	100 – 150 (200 – 400)
	низкий	50 – 100 (100 – 200)
	очень низкий	< 50 (< 100)
Обогащенность гумуса азотом по отношению C:N	очень высокая	< 5
	высокая	5 – 8
	средняя	8 – 11
	низкая	11 – 14
	очень низкая	> 14
Степень гумификации органического веще- ства, (C _{гк} /C _{общ})*100%	очень высокая	> 40
	высокая	30 – 40
	средняя	20 – 30
	слабая	10 – 20
	очень слабая	< 10
Тип гумуса, C _{гк} : C _{фк}	гуматный	> 2
	фульватно- гуматный	1 – 2
	гуматно- фульватный	0,5 – 1
	фульватный	< 0,5
Содержание «свобод- ных» гуминовых кис- лот, % к сумме ГК	очень высокое	> 80
	высокое	60 – 80
	среднее	40 – 60
	низкое	20 – 40
	очень низкое	< 20
Содержание гумино- вых кислот, связанных с Ca ²⁺ , % к сумме ГК	очень высокое	> 80
	высокое	60 – 80
	среднее	40 – 60
	низкое	20 – 40
	очень низкое	< 20

Очень важен учет запасов гумуса при сравнении пахотных почв или пахотной и целинной почвы.

Обогащенность гумуса азотом оценивают по атомному отношению C:N. Высокая и средняя обогащенность азотом при отношении C:N порядка 8 – 10 характерна для большинства гумусных горизонтов почв зонально-генетического ряда. Очень высокое отношение C:N, порядка 18 – 20, свойственно бедному азотом гумусу красноземов, грубо-гумусным горизонтам некоторых лесных почв. Встречающееся иногда слишком узкое отношение C:N, равное 2 – 3, характерно только для очень бедных гумусом горизонтов и обусловлено высокой долей минеральных соединений азота.

Качество гумуса оценивается показателем степени гумификации, показателями группового и фракционного состава гумуса и природы гуминовых кислот.

Степень гумификации оценивается как доля гуминовых кислот в составе органического вещества. Иными словами, количество гуминовых кислот относят к общему содержанию всех органических веществ, включая и остатки, не утратившие анатомического строения. Этот показатель несколько условен, так как гумифицированные компоненты представлены не только гуминовыми кислотами. Степень гумификации считается очень высокой, если более 40% органического вещества представлено гуминовыми кислотами.

Тип гумуса оценивается по отношению $C_{гк}:C_{фк}$. Эта величина безразмерная, и ее можно вычислить по результатам анализа группового состава гумуса независимо от способа его выражения – в процентах к почве или к общему содержанию гумуса. Данное отношение удобно и тем, что оно не зависит от общего содержания гумуса в почве и, следовательно, от ошибок его определения. Для гуматного и фульватно-гуматного типов гумуса характерно преобла-

дание гуминовых кислот над фульвокислотами, $C_{гк}:C_{фк} > 1$. Таков гумус черноземов, темно-каштановых почв, темно-серых лесных, некоторых луговых и дерновых почв.

Фульватный и гуматно-фульватный гумус характеризуется величинами отношения $C_{гк}:C_{фк}$ меньше единицы; гумус этих типов свойствен подзолистым и дерново-подзолистым почвам, серым лесным, светло-каштановым, бурым почвам, сероземам.

Показатели фракционного состава гумуса – содержание гуминовых кислот, свободных или связанных с Ca^{2+} , характеризуют связь гумусовых веществ с минеральной частью почвы и активность, агрессивность гумусовых веществ. Наиболее удобно и наглядно содержание каждой фракции вычислять в процентах от суммы фракций данной группы веществ.

Используя результаты, полученные при выполнении лабораторных работ 7 – 9, рассчитать параметры гумусного состояния исследуемой почвы и заполнить таблицу 7.

Таблица 7 – Основные показатели гумусного состояния _____ почвы и их оценка

Показатель	Величина	Оценка

Коллоквиум

Вопросы к коллоквиуму

1. Особенности элементного и вещественного состава почвы.
2. Пространственная неоднородность почвы и особенности почвенных процессов на различных уровнях структурной организации.
3. Основные статистические показатели, применяемые при изучении свойств, состава почв и почвенных процессов.
4. Подготовка почвенных образцов к анализу.
5. Разложение почв сплавлением
6. Разложение почв спеканием
7. Разложение почв действием кислот.
8. Методы определения валового содержания кремния, железа, алюминия.
9. Методы определения валового содержания титана, марганца, фосфора, кальция, магния, серы, калия, натрия и микроэлементов.
10. Характеристика методов не требующих разрушения почвы (спектральный эмиссионный, нейтронно-активационный, флуоресцентный и др.).
11. Использование данных элементного анализа для интерпретации результатов почвенных исследований.
12. Система показателей свойств почв и почвенных компонентов.
13. Характеристика методов изучения ионно-солевого состава почв.
14. Методы определения водорастворимых соединений.
15. Методы определения емкости катионного обмена, обменных катионов, карбонатов и гипса.
16. Гетеродисперсность и полиминеральность почв.

вы. Структура, устойчивость, трансформация и выветривание минералов.

17. Почвенные коллоиды. Методы выделения и исследования.

18. Инструментальные методы определения минералов в почвах (рентгеноструктурный анализ, дериватография, ИК-спектроскопия, электронномикроскопический метод и другие).

19. Использование данных химического анализа для характеристики особенностей минералогического состава почв.

20. Микроморфологический метод изучения почв.

21. Сравнительная характеристика методов определения содержания общего углерода почвы.

22. Характеристика методов анализа группового и фракционного состава гумуса.

23. Методы определения содержания и состава легкоразлагаемых органических веществ в почвах.

24. Элементный анализ органического вещества

25. Применение термического анализа, электронной микроскопии и спектроскопических методов для изучения органических соединений почвы.

26. Характеристика методов изучения основных структурных фрагментов молекул гумусовых веществ.

27. Исследование молекулярно-массового распределения гумусовых веществ.

28. Характеристика состояния органического вещества в почвах.

29. Использование данных фракционно-группового состава гумуса, состава и свойств гумусовых веществ для диагностики почв и почвенных процессов.

30. Методы изучения минерализации и гумификации растительных остатков и трансформации гумуса.

31. Баланс гумуса и методы его изучения.

32. Функциональные группы гумусовых веществ и методы их определения.
33. Природа связи органических веществ с минеральными компонентами.
34. Сравнительная характеристика методов изучения орвано-минеральных соединений.
35. Экологические функции орвано-минеральных соединений почв.
36. Классификация сорбционных процессов.
37. Основные параметры, характеризующие сорбционные процессы.
38. Изотермы сорбции и их применение в почвенных исследованиях.
39. Методы изучения кинетики сорбции.
40. Методы изучения статики сорбции.
41. Методы изучения динамики сорбции.
42. Сорбция химических элементов удобрений
43. Сорбция тяжелых металлов, радиоактивных веществ и пестицидов.
44. Применение основных параметров сорбции для оценки доступности химических соединений растениям, их миграционной способности и прогностических целей.
45. Основные направления использования хроматографии в почвенных исследованиях.
46. Методики изучения биологического круговорота химических элементов в почве.
47. Особенности биологического круговорота веществ в агроценозах.
48. Основная цель и задачи почвенно-химического мониторинга. Источники загрязнения почв.
49. Контролируемые показатели глобального, регионального и локального химического мониторинга. Фоновое содержание и ПДК основных загрязнителей.
50. Методы диагностики загрязнения почв.

Список рекомендуемой литературы

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1970.
2. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: МГУ, 1968.
3. Ковда В.А. Геохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985.
4. Методы стационарного изучения почв. М.: Наука, 1977.
5. Орлов Д.С. Химия почв. М.: МГУ, 1985.
6. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса М.: МГУ, 1981.
7. ГОСТ 29269-91 Почвы. Общие требования к проведению анализов. переизд. июль 2004. введен 01.07.93. М.: ИПК изд. стандартов, 2004.
8. Практикум по почвоведению (под ред. И.С. Кауричева) М.: Агропромиздат, 1986.

Используемая литература

1. Пейве Я.В. Биохимия почв. М.: Сельхозгиз, 1961. 422 с.
2. Сапрыкин Ф.Я. Геохимия почв и охрана природы. Геохимия, повышение плодородия и охрана почв. Л.: Недра, 1984. 231 с.
3. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990. 325 с.
4. Карпухин А.И., Сычѐв В.Г. Комплексные соединения органических веществ почв с ионами металлов. М.: ВНИИ агрохимии им. Д.Н. Прянишникова, 2005. 188 с.
5. Методы почвенных и агрохимических исследований: метод. указания к лаб.-практ. занятиям / Г.Е. Гришин, Е.Н. Кузин, Н.А. Фомин, А.Н. Арефьев. Пенза: ПГСХА, 2003. 42 с.
6. Минеев В.Г., Сычѐв В.Г., Амелянчик О.А. Практикум по агрохимии: учеб. пособие для вузов / под ред. В.Г. Минеева. М.: МГУ, 2001. 689 с.
7. Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. Практикум по биохимии гумуса. М.: МГУ, 1969. 157 с.
8. Ганжара Н.Ф., Борисов Б.А., Байбеков Р.Ф. Практикум по почвоведению: учеб. пособие для вузов по агр. спец. М.: Агроконсалт, 2002. 280 с.
9. Мамонтов В.Г., Гладков А.А. Практикум по химии почв: учеб. пособие для вузов. М.: Форум, 2017. 272 с.
10. Чекин Г.В. Физико-химические методы анализа: практикум. Брянск: БГСХА, 2004. 72 с.
11. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв: учеб. для вузов. М.: Высш. шк., 2005. 558 с.

Учебное издание

ЧЕКИН Геннадий Владимирович
ЧЕСАЛИН Сергей Фёдорович
СМОЛЬСКИЙ Евгений Владимирович

МЕТОДЫ ПОЧВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

учебно-методическое пособие

Редактор Лебедева Е.М.

Подписано к печати 20.10.2023 г. Формат 60х84 ¹/₁₆.

Бумага печатная. Усл. п. л. 5,11. Тираж 500 экз. Изд. № 7587.

Издательство Брянский государственный аграрный университет
243365 Брянская обл., Выгоничский район, с. Кокино, Брянский ГАУ