

Министерство образования и науки РФ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Владимирский государственный университет

Е.П. ГРИШИНА

ОСНОВЫ ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебное пособие

В трех частях

Часть 3

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЧВ

Владимир 2011

УДК 631.41
ББК 40.323
Г85

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии
Владимирского государственного гуманитарного университета
С.Ю. Морев

Доктор медицинских наук, профессор, зав. кафедрой химии
Владимирского государственного гуманитарного университета
Н.П. Ларионов

Печатается по решению редакционного совета
Владимирского государственного университета

Гришина, Е. П.

Г85 Основы химии окружающей среды : учеб. пособие. В 3 ч. Ч. 3.
Химические процессы в зоне гипергенеза и физико-химические
свойства почв / Е. П. Гришина ; Владим. гос. ун-т. – Владимир :
Изд-во Владим. гос. ун-та, 2011. – 50 с.
ISBN 978-5-9984-0107-7

Рассмотрены факторы почвообразования, основные процессы выветрива-
ния горных пород, состав и важнейшие физико-химические свойства почв.

Предназначено для студентов старших курсов направления бакалавриата
020100 – химия, изучающих курс «Химия окружающей среды» в цикле специ-
альных дисциплин.

Ил. 7. Табл. 6. Библиогр.: 8 назв.

УДК 631.41
ББК 40.323

ISBN 978-5-9984-0107-7

© Владимирский государственный
университет, 2011

Предисловие

Почвенный покров Земли является тончайшей оболочкой на суше планеты, в которой наиболее тесно переплетены и взаимосвязаны геологические и биологические процессы, развивающиеся на поверхности Земли. Почвенный слой располагается в поверхностной части *зоны гипергенеза* – верхнего слоя твердой земной коры, где происходят процессы преобразования горных пород и минералов в результате взаимодействия с атмосферой, гидросферой и живым веществом.

Современное понятие о почве было сформулировано в трудах основоположника научного почвоведения В.В. Докучаева, который открыл почву как особое природное образование – естественноисторическое органоминеральное природное тело, возникшее на поверхности земной коры в результате совместного длительного воздействия абиотических и биотических факторов.

Почвообразование – природный процесс, протекающий при взаимодействии минерального вещества земной коры с живыми организмами и продуктами их жизнедеятельности при прямом и косвенном влиянии других факторов внешней среды. Наиболее важными слагаемыми почвообразовательного процесса являются создание органического вещества и его разложение; образование органоминеральных соединений и их разрушение; аккумуляция органических, неорганических и органоминеральных веществ и их вынос, поступление влаги в почву.

Знания о генезисе почв, их свойствах и протекающих в них процессах имеют важное практическое значение как с точки зрения сохранения почвенного плодородия, так и в связи с обостряющимися проблемами, связанными с загрязнением окружающей среды, поскольку почвенные процессы являются неотъемлемой частью глобальных круговоротов веществ и химических элементов.

1. ПОЧВООБРАЗУЮЩИЕ ПОРОДЫ

Минеральный субстрат, на котором развивается почва, называется *почвообразующей (материнской) породой*. Особенности состава материнских пород определяют минеральный состав почвы, строение и структура пород обуславливают многие механические, водно-физические и другие свойства почвы.

1.1. Химический состав земной коры.

Минералы и горные породы

Почвенный покров образуется на континентальной поверхности земной коры – верхнего слоя литосферы. Средний химический состав земной коры (в %) характеризуется значениями кларков химических элементов. К настоящему времени установлено, что земная кора более чем на 99 % состоит всего из 9 элементов: O, Si, Al, Fe, Ca, K, Na, Mg, Ti, на долю остальных элементов, называемых редкими и рассеянными, приходится всего 0,52 % массы земной коры (табл. 1).

Таблица 1

Кларки основных химических элементов земной коры

Элемент	Кларк, % (мас.)	Элемент	Кларк, % (мас.)	Элемент	Кларк, % (мас.)
Кислород	47,0	Железо	4,65	Натрий	2,50
Кремний	29,5	Кальций	2,96	Магний	1,87
Алюминий	8,05	Калий	2,50	Титан	0,45

Ввиду неравномерности распределения элементов в земной коре для количественной оценки их распределения используются кларки концентраций:

$$K_k = A/K,$$

где A – содержание элемента в земной коре в данном регионе, % (мас.);
K – кларк элемента в земной коре, % (мас.).

Химические элементы входят в состав различных *минералов* – однородных структур соединений химических элементов, образующихся в земной коре при различных физико-химических процессах. Рас-

сеянные элементы либо изоморфно входят в кристаллические решетки минералов, образованных главными элементами, либо находятся в твердом кристаллическом веществе в неупорядоченном состоянии.

Минералы в земной коре, как правило, входят в состав различных *горных пород* – природных совокупностей минералов более или менее постоянного минералогического состава, образующих самостоятельное тело в земной коре.

Магматические горные породы возникают при затвердевании магматического расплава силикатного состава на поверхности земной коры (эффузивные породы) или в ее глубинах (интрузивные породы). Интрузивные магматические породы образуются при медленном застывании изверженной магмы, не достигшей поверхности Земли. К ним относятся, например, гранит, диорит, габбро, перидотит. Эффузивные магматические породы при сходном минералогическом составе существенно отличаются от интрузивных пород по своей структуре, поскольку образуются при быстром остывании на поверхности Земли, что обуславливает их мелкокристаллическую структуру. Аморфные минералы, образовавшиеся при очень быстром остывании магмы, получили название вулканических стекол.

Осадочные горные породы образуются путем отложения материала разрушенных или растворенных горных пород, их характерной особенностью является залегание слоями. По составу и происхождению осадочные породы подразделяются на обломочные, хемогенные и биогенные.

Обломочные породы являются продуктом механического разрушения исходных пород. К ним относятся (в порядке увеличения размера частиц) глины, песок, гравий, галька, щебень, глыбы и валуны.

Хемогенные породы образуются в результате кристаллизации соединений из природных растворов. К ним относятся галит (NaCl), ангидрит (CaSO_4), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), известняки (CaCO_3) и др.

Биогенные горные породы формируются в результате жизнедеятельности живых организмов. По химическому составу их подразделяют на карбонатные, кремнистые и фосфатные.

Метаморфические породы формируются в результате преобразования (метаморфизма) магматических или осадочных пород в глубинах Земли под воздействием высоких температур и давлений в ре-

зультате твердофазных превращений. Метаморфизм проявляется в преобразовании структуры пород, их перекристаллизации без изменения химического состава. К метаморфическим породам относятся сланцы, гнейсы, кварциты, мрамор и др.

Большая часть земной коры состоит из силикатов, которые кристаллизуются из магмы или образуются в процессе метаморфизма. Основной структурной единицей силикатов является кремний-кислородный тетраэдр. Силикаты классифицируются по степени сложности кремний-кислородных решеток.

Мономерные силикаты (ортосиликаты) – оливин, форстерит (Mg_2SiO_4) и другие – построены из отдельных тетраэдров SiO_4^{4-} , связанных с атомами металла, и имеют четыре атома кислорода, не входящих в мостики. В *цепочечных* силикатах, например энстатите $MgSiO_3$, каждый тетраэдр имеет два обобщенных атома кислорода, связывающих тетраэдры в цепочку, и два немостиковых атома кислорода.

В структуре силикатов с *двойной цепочкой* отдельные цепочки соединены так, что чередующиеся тетраэдры имеют обобщенный кислород с соседней цепочкой и общее отношение Si : O равно 4:11. Такую структуру имеют минералы группы амфиболов, например тримолит $Ca_3Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$.

Следующую ступень полимеризации представляют слоистые силикаты, в которых цепочки соединены в непрерывные, наполовину ковалентно связанные листы так, что каждый тетраэдр имеет три обобщенных атома кислорода с соседним тетраэдром. В этой структуре имеется один не входящий в мостики атом кислорода и общее отношение Si : O равно 4:10. В гексагональных кольцах, образующихся при скрещивании цепочек, могут помещаться дополнительные анионы, обычно OH⁻. Данная структура является основным каркасом для группы слюд, например мусковита $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_4$, и всех глинистых минералов.

В структуре каркасных силикатов каждый атом кислорода принадлежит двум соседним тетраэдрам, соотношение Si : O равно 1:2. Простейший минерал этого класса – кварц SiO_2 . Некоторые тетраэдрические позиции могут замещаться алюминием, что обуславливает большое разнообразие каркасных алюмосиликатов. К этому классу относятся, например, полевые шпаты – наиболее распространенная

группа минералов земной коры. Дисбаланс заряда, возникающий при замещении четырехвалентного кремния трехвалентным алюминием, нейтрализуется присоединением других одновалентных или двухвалентных катионов. Так, в полевом шпате ортоклазе $KAlSi_3O_8$ на атом алюминия в тетраэдрической позиции приходится один ион калия.

1.2. Процессы выветривания горных пород

Почва формируется на продуктах выветривания горных пород. Выветриванием горных пород называется сумма процессов преобразования горных пород на поверхности суши под влиянием воды, воздуха, колебаний температуры и жизнедеятельности организмов. Термин «выветривание» (нем. *Verwitterung*) является не совсем удачным, поскольку часто ассоциируется с деятельностью ветра, поэтому все более часто в литературе для обозначения процессов преобразования горных пород на поверхности Земли используется термин «гипергенез». Сущность процессов выветривания (гипергенеза) состоит в образовании из минералов, сформировавшихся в условиях высоких температур и давлений, химических соединений, устойчивых в условиях земной поверхности. Процессы гипергенеза распространяются на некоторую глубину, образуя зону гипергенеза, нижняя граница которой проходит по кровле верхнего горизонта подземных вод.

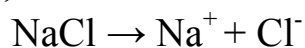
Нижнюю, большую часть зоны гипергенеза занимает кора выветривания – горные породы, в той или иной степени измененные процессами выветривания. В верхней части зоны гипергенеза располагается почва. Почва и кора выветривания обычно связаны между собой постепенными переходами.

Процесс преобразования исходных пород в кору выветривания включает в себя многочисленные частные процессы и явления, которые действуют на горные породы совместно и одновременно. Среди этих взаимосвязанных процессов обычно выделяют процессы физического и химического выветривания.

Физическое выветривание является механическим процессом, в результате которого порода размельчается до частиц меньшего размера без существенных изменений в химическом составе. Разрушение монолитной породы происходит в результате термического расшире-

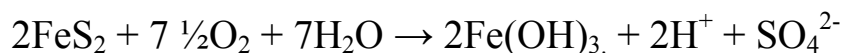
ния трещин под действием суточных изменений температуры, расширения воды в процессе замерзания, воздействия корней растений. К ослаблению и разрушению породы приводят такие физические процессы, как ледниковая деятельность, оползни, истирание песком. В результате процессов физического выветривания значительно увеличивается величина поверхности породы, подверженной действию агентов *химического выветривания* – воды, газов воздуха, органических кислот, воздействие которых приводит к изменению химического состава пород.

Известны различные механизмы химического выветривания. Простейший из них – *растворение минералов*. Вода, являясь полярным растворителем, хорошо растворяет минералы с ионным характером химической связи, например, галит:

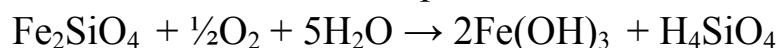


Процесс растворения не зависит от pH.

Другой распространенный механизм – *окисление минералов* под действием кислорода воздуха. Реакции катализируются микроорганизмами. Примером является окисление пирита, катализируемое железобактериями:



Образование серной кислоты в этой реакции является причиной кислой реакции дренажных вод заброшенных рудников. Восстановленные железосодержащие силикаты, например богатый железом оливин фаялит, также окисляются кислородом:



В результате данной реакции образуется кремниевая кислота и коллоидный гидроксид железа (III), который при дегидратации переходит последовательно в гетит и лепидорит FeOOH (желтый или цвета ржавчины) и гематит Fe_2O_3 (темно-красный). Наиболее интенсивно окисление происходит в водной среде. Вода, находящаяся в контакте с воздухом, имеет значение окислительно-восстановительного потенциала $E_h \approx 810$ мВ, что намного больше значения, необходимого для окисления железа. Окислительно-восстановительный потенциал зависит от парциального давления кислорода и кислотности раствора.

Большое значение для преобразования горных пород в процессе выветривания имеет катализируемое микроорганизмами окисление ор-

ганического вещества детрита. Продуктом полного окисления восстановленного органического вещества является углекислый газ, растворяющийся в воде с образованием слабой угольной кислоты, что может приводить к снижению рН до 4 – 5. Продукты частичного окисления также обладают кислотностью, поскольку имеют в своем составе карбоксильные и фенольные функциональные группы. Кислотность, накапливаемая при разложении органического вещества, используется в процессах кислотного гидролиза.

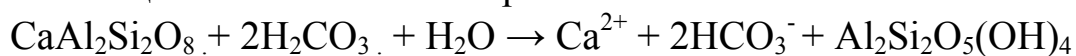
Кислотный гидролиз является доминирующим процессом выветривания в верхнем слое земной коры. Основными источниками кислотности континентальных вод являются атмосферный и почвенный углекислый газ, природный и антропогенный диоксид серы. Данный механизм, например, имеет место в процессе выветривания кальцита:



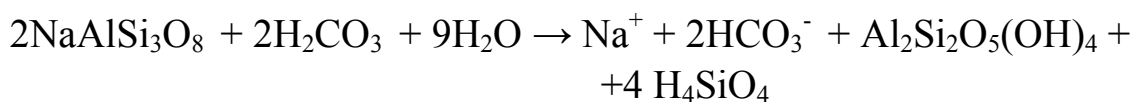
Процесс зависит от количества доступного диоксида углерода. Высокое парциальное давление CO_2 над раствором способствует растворению кальцита, при низком парциальном давлении CO_2 , наоборот, происходит обратная реакция осаждения карбоната кальция, примером чему являются образующиеся в пещерах в результате дегазации грунтовых вод сталактиты и сталагмиты. Другим примером кислотного гидролиза является гидролиз простого силиката – форстерита, происходящий в соответствии с общим уравнением:



В рассмотренных примерах происходит полное растворение минерала, все продукты реакции находятся в фазе раствора. Такое растворение называется конгруэнтным. Более распространено при кислотном гидролизе неполное (инконгруэнтное) растворение, при котором растворение исходного минерала сопровождается осаждением другого малорастворимого соединения и соответственно образованием другого минерала. Усредненный процесс выветривания пород верхнего слоя земной коры, в которой преобладают полевые шпаты серии плагиоклазов, иллюстрируется упрощенной реакцией выветривания богатого кальцием плагиоклаза анортита:



Другой пример инконгруэнтного растворения – химическое выветривание богатого натрием полевого шпата альбита:



Твердым продуктом в этих реакциях является каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – важный представитель серпентин-каолиновой группы глинистых минералов. В результате кислотного гидролиза, таким образом, образуется частично разрушенный и гидратированный остаток и растворенные в воде кремниевая кислота и гидрокарбонат.

Относительная устойчивость силикатов к выветриванию зависит от степени полимеризации тетраэдрических единиц и соответствует последовательности, которая противоположна исходному порядку их кристаллизации в процессе образования. Высокотемпературные мономерные силикаты с ионными связями, такие как, например, оливины, выветриваются легко, тогда как каркасные силикаты, например кварц, устойчивы.

1.3. Гипергенные минералы

Глинистые минералы – продукты выветривания полевых шпатов – являются наиболее типичными гипергенными минералами коры выветривания. Они характеризуются очень высокой дисперсностью и представлены в почвах частицами, имеющими вид чешуек с размерами не более 4 мкм, чаще всего менее 1 мкм.

Глинистые минералы – это слоистые силикаты, построенные из слоев атомов в тетраэдрической и октаэдрической координации, известных как тетраэдрические и октаэдрические сетки. Тетраэдрические сетки представляют собой слои тетраэдров SiO_4 , имеющих три общих атома кислорода с соседними тетраэдрами. Сетка несет отрицательный заряд. Октаэдрическая сетка построена из катионов (обычно алюминия, железа или магния), расположенных на равных расстояниях от шести анионов кислорода (или гидроксила). Идеальный октаэдрический слой имеет состав минерала гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$. Если октаэдрические позиции заполняются катионами алюминия, электронейтральность достигается при заполнении двух из каждых трех позиций (диоктаэдрическая сетка). Если октаэдрические позиции заполняются двухвалентными катионами, то занимают все доступные позиции (триоктаэдрическая сетка).

Различные группы глинистых минералов являются результатом разного расположения и взаимного обобщения ионов в тетраэдрической и октаэдрической сетках. Простейшее расположение 1:1 имеет место в минералах серпентин-каолинитовой группы. В каолините пакеты 1:1 удерживаются вместе водородными связями между группами ОН верхнего слоя октаэдрической сетки и базальными кислородными атомами вышележащей тетраэдрической сетки (рис. 1).

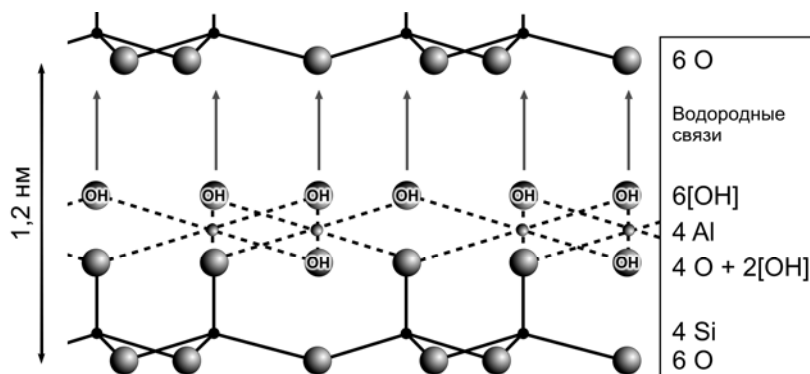


Рис. 1. Структура каолинита

Пакеты 1:1 прочно удерживаются вместе водородными связями, не позволяя катионам проникать в межпакетное пространство.

Структура глинистых минералов 2:1 сложена октаэдрической сеткой, заключенной между двумя тетраэдрическими. Такую структуру имеют все остальные группы глинистых минералов, например широко распространенные иллитовые глины, состав которых близок к слюде мусковиту (рис. 2).

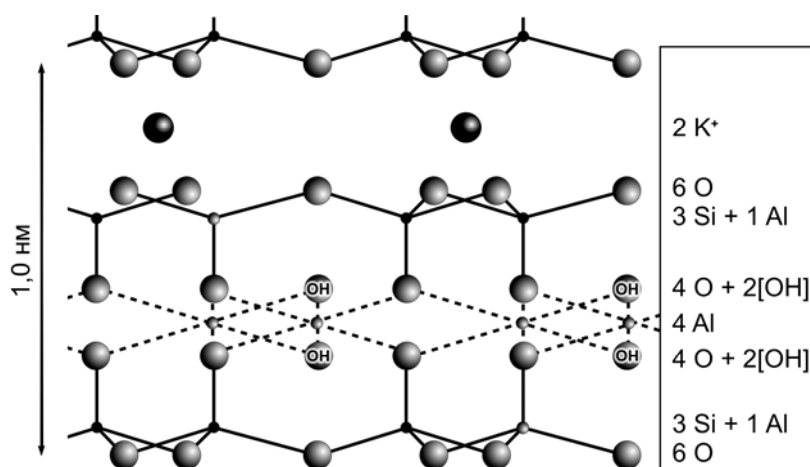


Рис. 2. Структура мусковита

Замещение атомов четырехвалентного кремния в тетраэдрической сетке на атомы трехвалентного алюминия, а также атомов алюминия в октаэдрической сетке на атомы двухвалентных железа и магния придает пакетам 2:1 сильный чистый отрицательный заряд, известный как заряд слоя. Этот заряд нейтрализуется крупными катионами, обычно K^+ , располагающимися между пакетами 2:1. Ионная связь между K^+ межпакетного пространства и атомами кислорода тетраэдрической сетки объясняет устойчивость иллитовых глин.

Аналогичную структуру (рис. 3) имеют смектитовые глины, но заряд слоя, определяемый изоморфными замещениями, в этих минералах втрое меньше. Пакеты 2:1 связаны между собой непрочно, что позволяет воде и другим полярным растворителям проникать в межпакетное пространство.

Связь между пакетами 2:1 осуществляется с помощью прослойки гидратированных катионов (H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), нейтрализующих отрицательный заряд. Связывание осуществляется за счет сочетания водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. Эти относительно слабые связи не способны прочно удерживать катионы в межпакетном пространстве, позволяя им замещаться на другие катионы. Это обуславливает высокую катионообменную способность глинистых минералов смектитовой группы. Смешанослойные иллит-смектитовые глины имеют среднюю емкость катионного обмена.

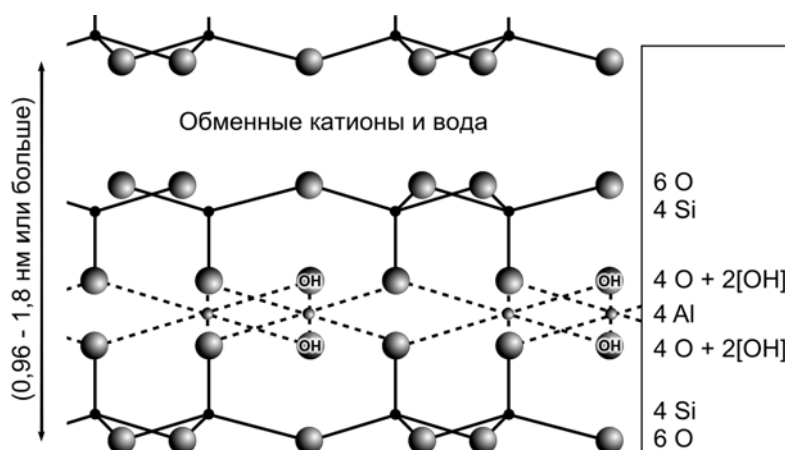


Рис. 3. Структура смектита

Распространенными новообразованиями зоны гипегенеза являются также *минералы группы гидроксидов железа* – $FeO(OH) \cdot n H_2O$

(гидрогетит) и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (гидрогематит), *минералы группы гидроксидов марганца* – пиролюзит и псиломелан, имеющие сложный состав, выражаемый условной формулой $p (\text{Mn})\text{O} \cdot t \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где М – одно- и двухзарядные катионы.

Наиболее распространенным минералом *группы карбонатов* является CaCO_3 (кальцит), среди *сульфатов и хлоридов* – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (мирабилит), NaCl (галит).

2. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОЧВ

Являясь биокосной системой, почва обладает рядом физико-химических особенностей, отличающих ее от водной и воздушной среды.

Характерной особенностью почв является их полихимизм – большой набор химических элементов и веществ, причем один и тот же элемент, как правило, представлен несколькими соединениями, которые, в свою очередь, входят в состав различных фаз. Элементный состав почв характеризуется, с одной стороны, присутствием практически всех природных элементов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, с другой стороны, сочетанием высокого содержания углерода и кремния, что отражает одновременное влияние двух факторов почвообразования – живых организмов и почвообразующих пород. По сравнению со средним составом пород почвы обогащены биогенными элементами – органическим углеродом, азотом, фосфором и серой, накапливающимися с гумусом.

По абсолютному содержанию в почвах различают:

– макроэлементы – Si, O (десятки процентов), Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, C (от десятых долей процента до нескольких процентов);

– переходные к микроэлементам – Ti, Mn, N, P, S, H (сотые и десятые доли процента);

– микро- и ультрамикроэлементы – Ba, Sr, B, Rb, Cu, V, Cr, Ni, Co, Li, Mo, Cs, Se и др. (от 10^{-3} до 10^{-10} процента).

Почва представляет собой многофазную систему с развитыми и неоднородными поверхностями раздела. Специфическая почвенная структура рыхлой комковатости характеризуется наличием пор и капилляров, которые заполнены почвенным воздухом или почвенным раство-

ром. Для типичных почв характерно следующее соотношение объемов твердых, жидкой и газообразной фаз: Т : Ж : Г = 2 : 1 : 1.

Состав почвенных растворов меняется в широких пределах. В незасоленных почвах концентрация почвенного раствора составляет от 5 – 7 до 100 – 150 мэкв/л катионов и анионов. Наиболее типичными компонентами почвенных растворов являются катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Na^+ ; анионы HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- . В состав почвенных растворов наряду с ионами входят нейтральные молекулы, ионные пары и другие ассоциаты ионов.

Почвенный воздух отличается большим по сравнению с атмосферным воздухом содержанием углекислого газа (обычно от 0,1 до 2 – 3 %, а в торфяных почвах – до 10 – 12 %). В то же время концентрация кислорода в почвенном воздухе верхнего слоя почвы на 0,5 – 1,5 % ниже его содержания в воздухе атмосферы. В почвенном воздухе часто обнаруживаются такие газы, как оксид азота (I), сероводород, метан, и другие органические газообразные соединения, образующиеся в результате биохимических процессов.

В число важнейших процессов, обуславливающих распределение различных элементов в почвах, входят включение в минералы, адсорбция, выщелачивание; осаждение соединений элементов в почве. Доминирующая форма и характер распределения элемента между фазами определяются процессами взаимодействия между твердыми фазами, почвенным воздухом, почвенным раствором и живым веществом почвы.

3. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВЫ

Органическим веществом почвы называют совокупность всех органических соединений, присутствующих в почве, за исключением веществ, входящих в состав живых организмов. Мертвое органическое вещество в почве подразделяют на остатки животных и растений, не утратившие анатомического строения, и *гумус* – органическое вещество на различных стадиях разложения.

Почвенный гумус представляет собой сложный комплекс органических соединений, его состав непрерывно обновляется в результате разложения и синтеза органических веществ. В составе гумуса с точ-

ки зрения морфологии выделяются следующие составные части. Так называемый *грубый гумус* представляет собой слабо разложившиеся остатки бурого цвета, преимущественно растительного происхождения, в которых под микроскопом различимы детали растительной ткани. *Остатки в стадии глубокого преобразования* имеют вид однородной черной массы перегноя, частично сохраняющие реликты клеточного строения. *Собственно гумус* представляет собой специфические почвенные органические образования, диффузно распределенные в почвенной массе в виде сгустков либо склеивающие минеральные частицы почвы.

В составе гумуса с химической точки зрения выделяют три группы соединений: неспецифические органические соединения, специфические гумусовые вещества и промежуточные продукты распада и гумификации.

Неспецифические гумусовые вещества синтезируются в живых организмах и поступают в почву в составе растительных и животных остатков, а также продуктов жизнедеятельности организмов. *Специфические гумусовые вещества* образуются непосредственно в почве в результате процессов *гумификации* органических остатков.

3.1. Неспецифические вещества гумуса

К неспецифическим гумусовым веществам относятся белки, углеводы, органические кислоты, лигнин, смолы, воски и др. В сумме эти соединения составляют всего 10 – 15 % всей массы органического вещества почвы.

Углеводы составляют 50 % и более массы растений. Среди них моносахариды и дисахариды, растворимые в воде, и полисахариды, в воде не растворимые. Полисахариды составляют главную массу углеводов во всех органических остатках, важнейшими из них являются целлюлоза, крахмал, хитин. Разрушение углеводов происходит на начальных стадиях гумификации под влиянием целлюлозных бактерий. Легко и быстро разрушается глюкоза, наиболее устойчива целлюлоза.

Общее содержание углеводов в почвах колеблется от 5 – 7 до 25 – 30 % общего количества органических веществ. Преобладающая часть углеводов в почве находится в связанной форме в составе гумусовых

кислот и гумина. Свободные углеводы в почве в процессе химических реакций образуют комплексные соединения с ионами тяжелых металлов, вступают во взаимодействие с глинистыми минералами, подвергаются процессам минерализации.

Лигнин содержится в растительных остатках в значительных количествах, особенно много его (до 30 %) в древесной растительности, меньше – в травянистой (10 – 20 %). Лигнин является наиболее устойчивой к разложению частью растительных остатков. Разрушается лигнин под действием грибной микрофлоры.

Углеродный скелет лигнина сходен со скелетом ароматических продуктов деструкции гумусовых кислот, поэтому многие исследователи относят его к основным гумусообразователям. Основой строения молекулы лигнина является фенилпропановое звено. В качестве заместителей в ароматическом кольце могут быть атомы и группы: –H, –OCH₃; в пропановой цепочке заместителями являются –OH, –O–, =C=O и др. В лигнинах различного происхождения соотношение структурных единиц различно (рис. 4).

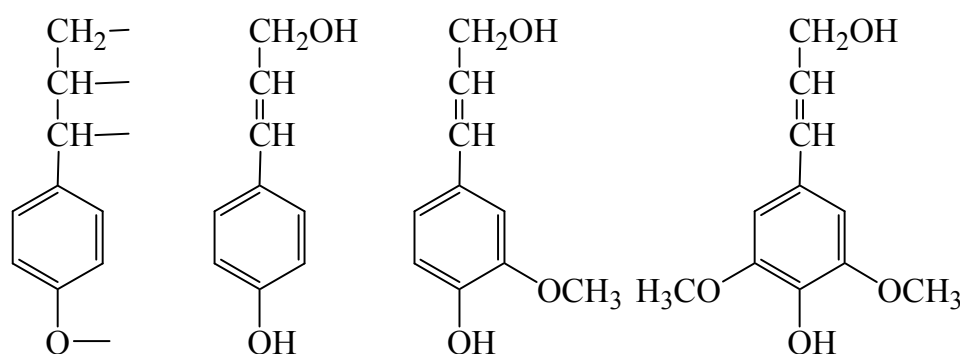


Рис. 4. Структурные единицы лигнинов

Важнейшими неспецифическими азотсодержащими веществами почв являются белки, полипептиды, аминокислоты, аминокислоты, аминокислоты, аминокислоты, нуклеиновые кислоты и их производные, хлорофилл, амины. Белковые вещества входят в состав протоплазмы и ядра клетки, в значительных количествах содержатся в травах (около 10 %), значительно меньше их содержание в древесине (до 1% и менее). Особенно много белков в бактериях (40 – 70 %). Под влиянием ферментативной деятельности микроорганизмов белки расщепляются на менее сложные компоненты, легко гумифицируются и минерализуются.

Белки, так же, как и другие азотсодержащие вещества, в почве обнаруживаются в свободном состоянии, но большая часть этих «свободных форм» адсорбирована на поверхности глинистых минералов или образует нерастворимые соединения с минеральными компонентами почв.

Липиды – аналитическая группа веществ, объединяемых не по общему типу строения, а по характеру растворимости. В группу липидов включают все вещества, извлекаемые из почвы органическими растворителями. Главными компонентами этой группы являются воска и смолы. Также органические растворители извлекают из почв углеводороды, в том числе полициклические, стероиды, глицериды, фосфолипиды, органические кислоты, пигменты и др.

Воска образованы сложными эфирами высших жирных кислот и высокомолекулярных одноатомных или двухатомных спиртов. Кроме того, в составе восков всегда присутствуют свободные спирты и кислоты, а также углеводороды и различные примеси. Входящие в состав восков спирты и кислоты обычно представлены насыщенными соединениями с неразветвленной углеродной цепью длиной от C_{12} до C_{34} .

Доля липидов в составе органического вещества минеральных горизонтов почв колеблется от 2 – 4 до 10 – 12 % общего количества органического углерода. В органогенных горизонтах и торфах липиды накапливаются в больших количествах – до 15 – 20 %. Накопление липидов в гумусных горизонтах обычно находится в обратной зависимости от степени гумификации.

3.2. Специфические вещества гумуса

Неспецифические органические соединения существуют в почве относительно короткое время, так как подвергаются химическому преобразованию в процессе гумификации в специфические органические соединения, свойственные только почве. Среди них выделяют прогуминовые вещества, сходные с промежуточными продуктами распада органических остатков, гумусовые кислоты и гумин.

Гумусовые кислоты – главные продукты гумификации – высокомолекулярные азотсодержащие оксикислоты с ароматическим ядром, входящие в состав гумуса.

Классификация гумусовых кислот основана на различной растворимости в воде, кислотах, щелочах и спирте. Гумусовые кислоты подразделяют на гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты и фульвокислоты.

Гуминовые кислоты (ГК) имеют темную окраску (от бурой до черной), нерастворимы в воде и кислотах, но растворяются в щелочах. Из щелочного раствора они осаждаются минеральными кислотами в виде аморфного осадка – геля. Среди гуминовых кислот выделяют две подгруппы – черные гуминовые кислоты (обогащенные углеродом) и бурые гуминовые кислоты. Их разделяют путем обработки щелочного раствора 2 н. раствором NaCl. При этом черные гуминовые кислоты коагулируют и выпадают в осадок.

Фульвокислоты (ФК) в высушенном состоянии имеют буровато-желтый цвет, растворяются в воде, кислотах и щелочах, также хорошо растворимы и их соли.

Гиматомелановые кислоты – это группа гумусовых кислот, растворимых в этаноле. Их спиртовой раствор имеет вишнево-красный цвет.

Гумусовые кислоты экстрагируют из почвы раствором щелочи (0,1 – 0,5%-ный NaOH). При подкислении щелочной вытяжки до pH = 1 – 2 гуминовые и гиматомелановые кислоты выпадают в осадок, а фульвокислоты остаются в растворе. При обработке осадка этанолом гиматомелановые кислоты переходят в спиртовой раствор.

Гумусовые кислоты являются соединениями переменного состава. Замена в молекуле отдельных структурных фрагментов, концевых цепей и функциональных групп не приводит к значительному изменению химических и физических свойств таких соединений. В связи с этим для описания строения гуминовых кислот применяются вероятностные (статистические) формулы, отражающие усредненные состав, строение и свойства. Предложенные к настоящему времени формулы соответствуют накопленным данным, но имеют гипотетический характер.

Гуминовые кислоты имеют элементный состав: углерод 46 – 61; водород 2 – 6, кислород 31 – 40, азот 2 – 6 %. Основное количество гуминовых кислот имеет молекулярную массу 20000 – 80000. Элементный состав фульвокислот характеризуется меньшим, чем у гуми-

новых кислот содержанием углерода и азота. Содержание элементов в них составляет: углерод 44 – 49; водород 3 – 5, кислород 44 – 49, азот 2 – 4 %. Фульвокислоты характеризуются меньшей молекулярной массой по сравнению с гуминовыми кислотами, они представлены одной или двумя фракциями с молекулярными массами 10000 – 15000 и 4000 – 6000.

В составе гумусовых кислот установлено присутствие таких функциональных групп, как аминогруппы, амидные, альдегидные, карбоксильные, карбоксилатные, кетонные, метоксильные, фенольные, хинонные, гидроксихинонные, пептидные, спиртовые и фенольные гидроксильные группы. Их среднее количество для гуминовых кислот и фульвокислот приведено в табл. 2.

Таблица 2

Функциональные группы в гумусовых кислотах (ммоль/100 г почвы)

Функциональные группы	Гуминовые кислоты	Фульвокислоты
–COOH	360	820
–ОН фенольные	390	300
–ОН слабых кислот и спиртов	260	610
–C=O хинонные, кетонные	290	270
–OCH ₃	60	80

Вероятностная схема строения структурной ячейки ГК, по Д.С. Орлову (рис. 5), выделяет в ней «ядерную» и гидролизуемую части. Минимальная молекулярная масса структурной ячейки составляет около 1500 единиц при четырех атомах азота, один из которых принадлежит гидролизуемой аминокислоте, а другой – негидролизуемой. Остальной азот входит в гетероциклы. Гидролизуемая часть ячейки составляет 45 % массы препарата и включает около 6 % аминокислот, до 25 % углеводов и остатки типа ФК. Построенная из таких фрагментов молекула ГК может иметь вытянутую форму и обладать необходимой гибкостью для изменения своего состояния при высушивании и образовании солей. Данная схема, однако, не предполагает, что все структурные ячейки гуминовой кислоты идентичны по составу и строению. В составе компонентов гидролизуемой части, в типах замещения шестичленных колец ядра, в наборе и характере сочленения этих колец возможны замещения, не влияющие на общие типовые признаки ГК.

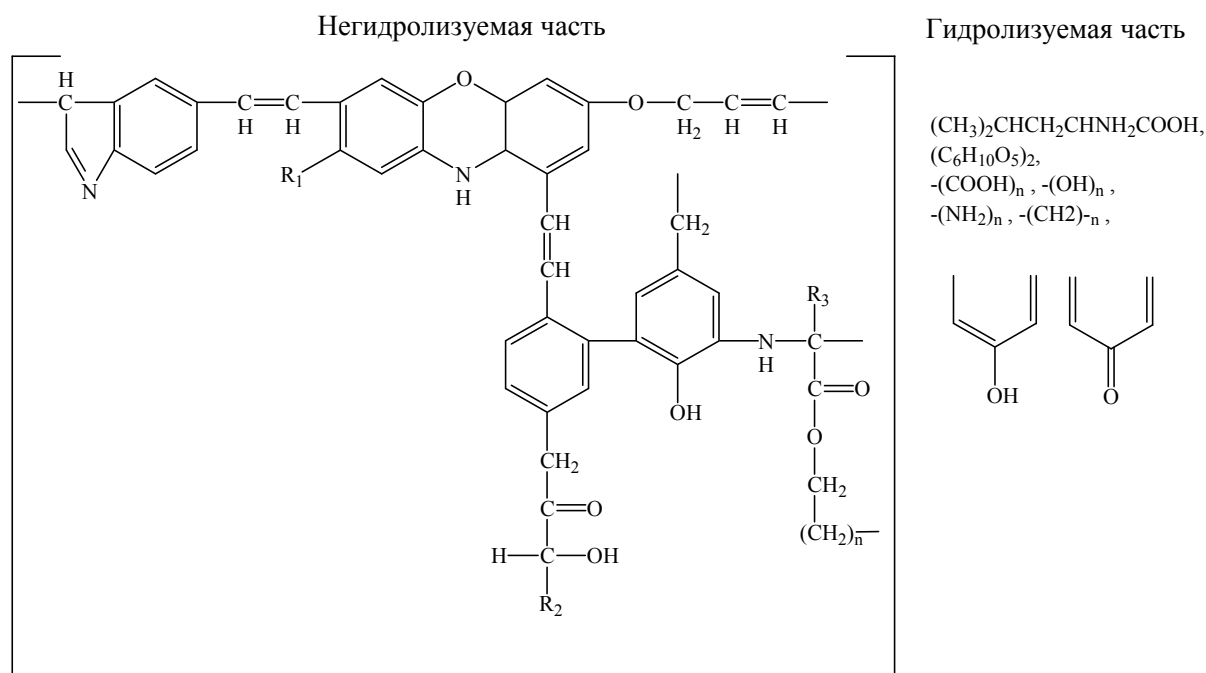


Рис. 5. Схема структурной ячейки гуминовой кислоты (по Д.С. Орлову)

Строение фульвокислот изучено в значительно меньшей степени, чем строение гуминовых кислот. Согласно представлениям, основанным на результатах анализа распределения электронной плотности в молекуле ФК, фрагмент ФК с молекулярной массой около 700 единиц должен включать два ароматических кольца, шесть карбоксильных групп, две кетонные группы, два фенильных и три спиртовых гидроксильных. При этом возможно различное сочетание этих структурных элементов.

Гумин является частью гумусовых веществ, которая не растворяется ни в одном растворителе. Неизвлекаемые растворителями гумусовые соединения частично представлены гуминовыми кислотами, прочно связанными с высокодисперсными гипергенными минералами. В состав нерастворимых гумусовых соединений также входят обуглившиеся растительные остатки – гумусовые угли, которые не принимают непосредственного участия в почвенных процессах.

3.3. Органоминеральные соединения почв

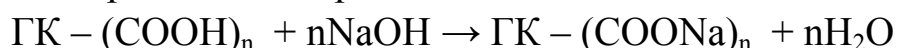
Органические вещества почвы обладают высокой реакционной способностью и активно взаимодействуют с минеральными компонен-

тами почвы, образуя органоминеральные соединения. Такие взаимодействия имеют очень большое значение в процессах почвообразования. Под влиянием органических веществ происходит преобразование минералов почвенной породы, они способствуют переходу химических элементов минералов в растворимые формы, доступные растениям. С другой стороны, органические вещества способны ингибировать процессы выветривания в результате образования покрытий на поверхности почвенных частиц или труднорастворимых соединений элементов. В результате органоминеральных взаимодействий происходит формирование почвенных агрегатов.

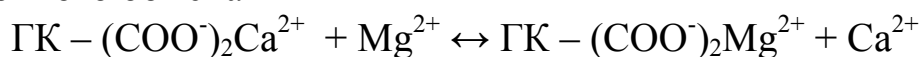
Органоминеральные соединения в почвах многообразны. В целом, этот термин обозначает все виды продуктов взаимодействия неспецифических веществ почвы и специфических гуминовых веществ с любыми минеральными компонентами: катионами металлов, гидроксидами, неорганическими анионами, силикатами и т.д. Частным случаем органоминеральных соединений являются продукты взаимодействия органических веществ с почвенными минералами, чаще всего слоистыми алюмосиликатами. Эти вещества называют почвенными минералоорганическими соединениями.

Среди органоминеральных соединений выделяют три группы веществ: простые гетерополярные соли гумусовых кислот; комплексные гетерополярные соли и сорбционные комплексы.

Простые гетерополярные соли гумусовых кислот образуются в результате реакций нейтрализации



Образование таких солей возможно также в результате реакций катионного обмена



При определенных значениях pH наряду с нейтрализацией карбоксильных групп происходит также замещение ионов водорода фенольных групп.

Гуматы щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Это используется для извлечения гуминовых кислот из почвы. Для почв, насыщенных основаниями, характерно накопление гуматов кальция и магния. Гуматы кальция очень плохо растворимы в воде при любых значениях pH, гуматы магния имеют несколько большую

растворимость, могут пептизироваться водой и мигрировать по почвенному профилю.

Железо, алюминий и некоторые другие металлы образуют в почве комплексные гуматы. Эти комплексные соединения обладают свободными карбоксильными и фенольными группами и поэтому могут вступать в реакцию образования простых гетерополярных солей. В результате образуются комплексные гетерополярные соли, содержащие металл как в анионной части, так и в виде способного к диссоциации катиона (рис. 6).

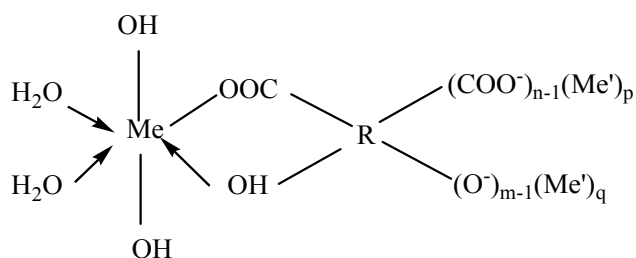
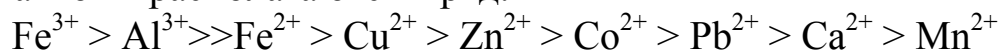


Рис. 6. Схема строения комплексной гетерополярной соли
 $Me - Fe^{3+}, Al^{3+}, Me' - Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$

Гумусовые кислоты склонны образовывать комплексные соединения со всеми переходными металлами, находящимися в почве в виде микроэлементов или поступающими с антропогенными выбросами. По способности образовывать соединения с гуминовыми веществами катионы располагаются в ряд:



Этот ряд может несколько изменяться в зависимости от химических особенностей гуминовых веществ, их происхождения и pH среды, в которой происходит реакция. Комплексы гуминовых кислот с катионами металлов, как правило, значительно более устойчивы, чем фульватные комплексы.

Под *сорбционными комплексами* понимают продукты взаимодействия гуминовых кислот с кристаллическими и аморфными минералами почв или органоминеральные продукты поглощения гумусовых веществ минералами. Их называют также глино-гумусными комплексами или минералоорганическими соединениями. Образование таких комплексов возможно как за счет межмолекулярных связей (физическая адсорбция), так и ионных или координационных связей (хемосорбция).

4. ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ И ИОННЫЙ ОБМЕН

Выделяют несколько видов почвенной поглотительной способности. *Механическая* поглотительная способность проявляется при фильтрации воды через почву и связана со свойством почвы задерживать взмученные в воде частицы, размеры которых превышают размеры почвенных пор и капилляров. *Физическая* поглотительная способность (молекулярно-сорбционная) заключается в поглощении и удерживании почвой молекул газов и веществ в составе молекулярных растворов за счет их концентрирования у поверхности почвенных коллоидов (адсорбции). *Биологическая* поглотительная способность обусловлена жизнедеятельностью населяющих почву микроорганизмов и растений, поглощающих из почвенного раствора легкоподвижные соединения. *Химическая* поглотительная способность связана с образованием при взаимодействии ионов в почвенном растворе малорастворимых солей, которые выпадают в осадок и примешиваются к твердым фазам почвы. *Физико-химическая (обменная)* поглотительная способность заключается в обмене ионов, содержащихся в твердой фазе почвы, на эквивалентное количество ионов почвенного раствора. Между тонкодисперсной фазой почвы и почвенным раствором существует подвижное равновесие, которое смещается при изменении состава почвенного раствора.

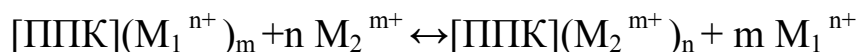
4.1. Поглощение почвой катионов

Емкость обменного поглощения определяется составом высокодисперсных частиц почвы и их количеством. Для поглотительной способности почвенных коллоидов важное значение имеют содержание в них гумусовых веществ, а также минеральный состав, особенно соотношение между минералами группы гидрослюдов и монтмориллонита, с одной стороны, и каолинита – с другой. Монтмориллонит обладает высокой дисперсностью и значительной поглотительной способностью. Каолинит менее дисперсен и в силу своей кристаллохимической структуры обладает емкостью поглощения в 5 – 10 раз меньшей, чем монтмориллонит. Гидрослюды занимают промежуточное положение.

Совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов твёрдой фазы почвы, обладающих ионообменной способностью, носит название *почвенного поглощающего комплекса* (ППК). Многокомпонентность ППК обуславливает наличие большого количества разных по химическому составу и свойствам функциональных групп на поверхности почвенных частиц, способных участвовать в ионообменных процессах. Поглощенные ионы удерживаются за счет взаимодействия с активными центрами, находящимися на поверхности частиц твердой фазы почв и имеющими положительный или отрицательный заряд.

Почва способна поглощать как катионы, так и анионы, но катионная поглотительная способность значительно выше анионной, поскольку количество отрицательно заряженных активных центров почвенных частиц значительно больше, чем положительно заряженных. Причиной образования отрицательных зарядов на поверхности твердой фазы почв являются несовершенства структурной решётки минералов, изоморфные замещения; диссоциация функциональных групп, находящихся у поверхности компонентов ППК, адсорбция анионов на поверхности твёрдых частиц.

Реакцию обмена катионов M_1^{n+} и M_2^{m+} формально можно записать так:



Важной характеристикой ППК является *ёмкость катионного обмена* (ЕКО). Под ёмкостью катионного обмена понимают общее количество катионов одного рода, удерживаемых почвой в обменном состоянии при стандартных условиях и способных к обмену на катионы взаимодействующего с почвой раствора. Единица измерения ЕКО - ммоль эквивалентов (ммоль положительных зарядов) на 100 г почвы (ммоль(+)/100 г). Величина ЕКО существенно зависит от рН взаимодействующего с почвой раствора и несколько варьирует при замене одного вида насыщающего катиона на другой. Для сравнения катионообменной способности различных почв используется значение стандартной ёмкости катионного обмена ($\text{ЕКО}_{\text{ст}}$), которое определяется по количеству поглощенного почвой бария из буферного раствора с рН 6,5. Величина ЕКО зависит от гранулометрического состава почв, преобладающей группы минералов и в первую очередь от содержания гу-

мусовых веществ в ППК. Глинистые, тяжелые почвы имеют большую емкость поглощения, чем песчаные. Емкость поглощения значительно выше в случае преобладания в высокодисперсной части почвы минералов группы монтмориллонита, чем при наличии минералов группы каолинита. Значительно большую емкость поглощения по сравнению с минеральными коллоидами имеют органические коллоиды почвы. В гумусовом горизонте почв на их долю приходится 50 – 70 % емкости поглощения. Значения ЕКО и состав поглощенных катионов различных почв представлены в табл. 3.

Таблица 3

Поглотительная способность почв

Почвы	ЕКО, мэкв/100 г	Поглощенные катионы
Дерново-подзолистые	10 – 30	Ca, H > Mg
Серые лесные	20 – 40	Ca > Mg > H
Черноземы	40 – 60	Ca > Mg
Каштановые	15 – 30	Ca > Mg > Na
Серо-бурые	10 – 20	Ca > Mg, Na, K
Красноземы	10 – 18	H > Mg > Ca

Катионы, которые входят в состав ППК и могут быть замещены катионами другого рода при взаимодействии с нейтральными растворами солей, называют обменными катионами; в качестве синонима употребляют термин «поглощенные катионы». При характеристике ППК и обменных реакций часто используют термин «обменные основания», под которыми понимают только обменные катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , тогда как в число обменных катионов входят, кроме того, Al^{3+} , H^+ и др.

Для характеристики ионообменных процессов наряду с ЕКО используется величина *суммы обменных катионов* (СОК), которая определяется как общее количество катионов, вытесняемых из почвы нейтральным раствором соли. Следует отметить, что СОК и ЕКО по численному значению не совпадают, так как сумма обменных катионов – это общее количество катионов, вытесняемых из почвы нейтральным раствором соли, а не забуференным раствором, как в случае ЕКО.

4.2. Обменные катионы почв

Состав обменных катионов почв является одним из важнейших показателей, используемых при диагностике и классификации почв. Состав поглощенных ионов определяет состояние высокодисперсной части почвы, а вместе с тем и некоторые свойства почвы в целом. Насыщение высокодисперсной части почвы ионами водорода отрицательно сказывается на питании растений и структуре почвы. Ионы натрия еще в большей степени способствуют разрушению почвенных агрегатов, диспергированию высокодисперсных частиц и их вымыванию. Насыщение высокодисперсной части почвы ионами кальция, наоборот, обуславливает коагуляцию частиц, их неподвижность и образование прочной структуры почвы.

На количественный и качественный состав обменных катионов значительное влияние оказывает природа почвенного поглощающего комплекса. Почвы обладают различной способностью селективно поглощать катионы одного рода в ущерб катионам другого рода. Коэффициент селективности катионного обмена K , количественно характеризующий это явление, может быть определен по формуле

$$K = \frac{M_i a_i^{z_i}}{M_j a_j^{z_j}},$$

где M_i и M_j – концентрации обменных катионов i -го и j -го видов в ППК; z_i и z_j – их заряды; a_i и a_j – активности соответствующих катионов в равновесном растворе.

Значение коэффициента селективности зависит от свойств катионов и химических особенностей компонентов ППК. В общем случае предпочтительнее связываются катионы с более высоким зарядом, а при равных зарядах – катионы с большей атомной массой.

В зависимости от содержания катионов H^+ и Al^{3+} все почвы можно разделить на две группы: почвы, насыщенные основаниями (не содержат H^+ и Al^{3+}), и почвы, не насыщенные основаниями (содержат H^+ и Al^{3+}).

За степень насыщенности почв основаниями принимается величина

$$V = \frac{S}{EKO} 100 \%,$$

где V – степень насыщения почв основаниями, % от ЕКО; S – сумма концентраций обменных оснований (сумма концентраций катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+); ЕКО – стандартная емкость катионного обмена.

На практике оценку степени насыщенности почв основаниями проводят на основании определения величин суммы обменных оснований S и гидролитической кислотности H :

$$V = \frac{S}{S + H} 100 \%,$$

Данная формула совпадает с приведенной выше при $\text{ЕКО} = S + H$.

Почвы, не насыщенные основаниями, содержат некоторые количества обменных катионов H^+ и Al^{3+} , и для них всегда $S < \text{ЕКО}$. В эту группу почв входят подзолистые, дерново-подзолистые, болотные, серые и бурые лесные почвы, некоторые черноземы и почвы влажных субтропиков.

Насыщенные основаниями почвы – это преимущественно степные почвы (черноземы, каштановые, сероземы, бурые и серо-бурые степные), а также почвы различных зон, сформированные при участии жестких грунтовых вод или на карбонатных породах.

Среди почв, насыщенных основаниями, особо выделяются почвы, содержащие в значительных количествах обменный катион Na^+ . К ним относятся солонцеватые почвы, солонцы, многие солончаки. Повышенное содержание обменного катиона натрия в солонцах, например, приводит к появлению таких отрицательных свойств почв, как высокая щелочность, плотная слеживаемость в сухом состоянии, сильная трещиноватость мощной почвенной корки, что вызывает разрыв корневой системы растений и гибель всходов; во влажном состоянии такие почвы отличаются плохими водно-физическими свойствами (вязкость, заплывание и липкость почвенной массы).

Первичное засоление почвы обусловлено морским генезисом почвообразующей породы. Вторичное засоление почвенной толщи может происходить с поверхностными водами либо путем капиллярного поднятия солей с влагой снизу. Эти пути засоления связаны с неправильным сельскохозяйственным использованием земель, которое приводит к нарушению сложившихся в естественных условиях соотношений обменных катионов. Наибольшее влияние на состав обменных катионов в почвах, используемых для сельского хозяйства, оказывают внесение

минеральных удобрений, орошение и осушение полей, поскольку эти агротехнические мероприятия способны вызвать изменение состава почвенных растворов. Несмотря на способность почв преимущественно связывать катионы кальция, при орошении почв в них возможно накопление Na^+ . Это объясняется тем, что воды рек и водохранилищ, используемые для орошения в засушливых районах, содержат заметные количества натриевых солей. При попадании в почву эти воды способны сместить установившееся равновесие в составе обменных катионов.

5. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ В ПОЧВАХ

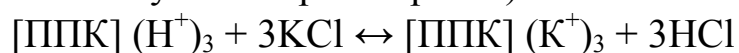
Проявление почвой кислотно-основных свойств находит выражение в характеристиках почвенной кислотности и щелочности.

5.1. Почвенная кислотность

Различают три вида кислотности почв: активную, обменную и гидролитическую.

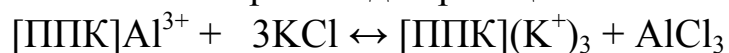
Активная кислотность почвы определяется наличием в почвенном растворе свободных неорганических и органических кислот и выражается величиной рН почвенных суспензий. В зависимости от величины рН водной вытяжки почвы относят к кислым (рН < 7 – подзолистые, болотные почвы) и щелочным (рН > 7 – солонцеватые, карбонатные). Степень кислотности почв является важным показателем, так как характеризует многие генетические и производственные качества почвы. Как правило, в кислых почвах отсутствуют хлориды, сульфаты, карбонаты. В нейтральных почвах присутствуют карбонаты. В почвах с щелочной реакцией среды накапливаются не только карбонаты, но также сульфаты и хлориды. Различные растения нормально развиваются в определенных интервалах значения рН.

Обменная кислотность обусловлена ионами водорода и алюминия, связанными с почвенным поглощающим комплексом. Эта форма кислотности определяется взаимодействием ППК с нейтральными солями (обычно используют 1 н. раствор КСl):

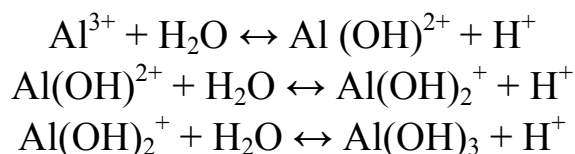


Количество образовавшейся по этой реакции кислоты отражает количество связанных с ППК ионов водорода, которые легко могут

быть вытеснены в почвенный раствор другими ионами. В иных случаях в ППК могут преобладать ионы алюминия. Тогда при взаимодействии ППК с нейтральной солью происходит реакция

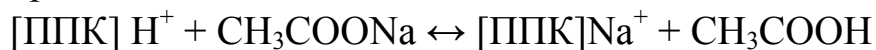


Ионы алюминия, выделенные из ППК, оказывают влияние на степень кислотности, поскольку гидролизуются с образованием ионов H^+ :



Обменную кислотность оценивают по величине рН солевой вытяжки. Для количественного определения солевую вытяжку титруют раствором щелочи.

Гидролитическая кислотность почвы обусловлена ионами водорода и ионами алюминия, более прочно связанными с почвенным поглощающим комплексом и вытесняемыми из ППК при взаимодействии почвы с раствором гидролитически щелочной соли. Обычно при определении гидролитической кислотности используют 1 н. раствор ацетата натрия:

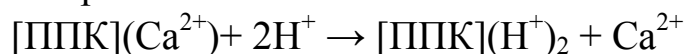


Поскольку в результате реакции образуется слабая уксусная кислота, равновесие в большей степени сдвинуто вправо, т.е. происходит более полное вытеснение ионов водорода из ППК, чем по реакции с КСl. Таким образом, величина гидролитической кислотности всегда выше, чем величина обменной кислотности. Значения рН вытяжки после обработки почвы 1 н. раствором CH_3COONa находятся в интервале 6,2 – 7,5, в отличие от рН 3,0 – 6,5, характерного для случая обработки почв раствором КСl. Характерно, что при этом в вытяжке, полученной обработкой почвы раствором ацетата натрия, соединений алюминия практически нет, что объясняется минимальной растворимостью $\text{Al}(\text{OH})_3$ при соответствующих значениях рН.

Величина гидролитической кислотности используется на практике для расчета количества извести, необходимой для нейтрализации кислотности данной почвы.

Характерным свойством почвы является ее *кислотно-основная буферность* – способность сохранять реакцию среды при сравнитель-

но небольшом поступлении кислот и щелочей. Буферность почв в большой степени обуславливается процессами ионного обмена и определяется составом поглощенных катионов. Так, при воздействии кислоты на почву с нейтральной реакцией происходит обмен поглощенных оснований на ион водорода кислоты, так что в растворе образуется нейтральная соль и рН не снижается:



При поступлении в почву щелочных агентов постоянство рН поддерживается за счет обмена ионов водорода почвенного поглощающего комплекса на катионы металла из почвенного раствора.

Буферные свойства почв зависят от минералогического состава почвы, количества и состава органического вещества. В поддержании уровня кислотности большую роль играют кислотно-основные равновесия с участием соединений алюминия и железа, а также равновесия диссоциации функциональных групп органического вещества почвы.

5.2. Щелочность почв

Щелочность почв традиционно связывают с анионами слабых минеральных кислот (S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HSiO_3^- , H_2BO_3^- , HS^- , HPO_4^{2-}) и относительно более сильных органических кислот почвы. Эти анионы проявляют свойства акцепторов протонов, или оснований; при взаимодействии с водой они принимают от нее протон и в растворе появляются гидроксид-ионы. Уравнения и константы равновесия реакций приведены в табл. 4.

Таблица 4

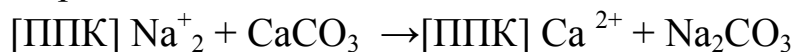
Характеристика основности компонентов почвенного раствора

Уравнения реакций	$\text{pK}_{\text{осн}}$
$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-$	1,10
$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	1,65
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	3,67
$\text{HSiO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{OH}^-$	4,29
$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{OH}^-$	4,80
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + \text{OH}^-$	5,90
$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$	6,80
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$	6,98
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	7,64
$\text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{RCOOH} + \text{OH}^-$	—

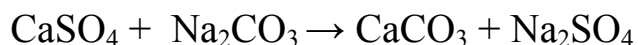
Константы основности свидетельствуют о том, что влияние анионов на рН увеличивается от анионов органических и гидрокарбонат-ионов к сульфид-ионам по мере роста констант основности. В слабозасоленных почвах акцептором протонов может быть содержащий обменный натрий почвенный поглощающий комплекс, который взаимодействует с водой подобно соли слабой кислоты.

Общую щелочность находят путем титрования водной вытяжки кислотой в присутствии метилового оранжевого до рН 4,4. Несмотря на то что щелочность может быть обусловлена различными компонентами, основной вклад в ее величину вносят карбонат- и гидрокарбонат-ионы, в то время как влиянием других оснований можно пренебречь в силу их малых содержаний.

Со щелочностью связаны многие неблагоприятные свойства почв: пептизируемость, слитность, осолонцевание. Высокую щелочность, как правило, имеют засоленные почвы, содержащие в почвенном поглощающем комплексе обменный натрий. Для устранения щелочности прибегают к гипсованию почв. Внесение гипса способствует вытеснению из ППК обменного натрия, который затем вымывается. Этим предупреждаются нежелательные реакции, вызывающие подщелачивание, например



Гипс также взаимодействует с присутствующей в почве содой, переводя карбонат-ионы в труднорастворимый CaCO_3 .



Образующийся сульфат натрия удаляется промывками.

Гипс понижает щелочность в содержащих соду почвах до значений, определяемых наличием карбонатов кальция и магния, соответствующих рН 8,2 – 8,6. Дальнейшее снижение щелочности достигается внесением кислых мелиорирующих средств, в качестве которых применяются отходы, содержащие серную кислоту, сульфат железа (II) и др.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1

Определение гигроскопической влажности почвы

Как правило, анализируют воздушно-сухие пробы почвы, содержащие гигроскопическую влагу, массовая доля которой зависит от гранулометрического, химического, минералогического составов почв и состояния окружающего воздуха. Гигроскопическая влага удаляется из воздушно-сухой почвы при температуре 100 – 105 °С.

Результаты анализа почв представляются в пересчете на абсолютно сухую почву, для чего определяется величина гигроскопической влажности почвы

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_2},$$

где m_1 – масса воздушно-сухой почвы;

m_2 – масса высушенной почвы.

При пересчете результатов определения тех или иных компонентов в воздушно-сухой почве на абсолютно сухую почву в формулу вводят коэффициент ($K_w = m_1 / m_2$) для расчета массы высушенной почвы по известной массе воздушно-сухой почвы:

$$K_w = 100 / (100 - \omega).$$

Оборудование

Аналитические весы.

Сушильный шкаф.

Эксикатор.

Бюксы.

Щипцы с резиновыми наконечниками.

Ход работы

Образцы почвы массой 20 – 50 г помещают в бюксы и взвешивают на аналитических весах. Бюксы с почвой выдерживают при температуре 105 °С в сушильном шкафу в течение 5 ч. После извлечения из

сушильного шкафа бюксы закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и вновь взвешивают.

Влажность почвы ω (%) вычисляют по формуле

$$\omega = \frac{(m_1' - m_2') 100}{m_2' - m},$$

где m_1' – масса воздушно-сухой почвы с бюксом, г;

m_2' – масса высушенной почвы с бюксом, г;

m – масса бюкса, г.

Вычисление ω проводят с точностью до $\pm 0,1$ %.

Лабораторная работа № 2

Определение емкости катионного обмена по методу Бобко-Аскинази в модификации Алешина

Метод предназначен для определения ЕКО любых почв при рН 6,5. Для засоленных, карбонатных и гипсоносных почв предполагается предварительное удаление солей.

Почву насыщают барием с помощью буферного раствора хлорида бария с рН 6,5. Вытеснение обменного бария проводят по принципу “исчерпывающего обмена” раствором серной кислоты. ЕКО при рН 6,5 рассчитывают по снижению общей кислотности вытесняющего раствора.

Посуда и реактивы

Стакан химический вместимостью 50 мл.

Воронка стеклянная.

Фильтры бумажные «синяя лента».

Колбы конические вместимостью 100, 250 мл.

Припетка вместимостью 20 мл.

Забуференный 0,1 н. раствор BaCl_2 (рН 6,5). Готовится растворением 6,1 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 6,4 г $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 1 л дистиллированной воды.

Раствор H_2SO_4 , $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$ моль/л.

Раствор NaOH , $c = 0,05$ моль/л.

Фенолфталеин, спиртовой 1%-ный раствор.
Насыщенный раствор CaC_2O_4 .

Ход работы

1. Почвы, не содержащие легкорастворимые соли, карбонаты и гипс.

2,5 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в химический стакан вместимостью 50 мл, заливают 25 – 30 мл буферного раствора 0,1 н. BaCl_2 pH 6,5 и тщательно перемешивают. Полученную суспензию переносят на воронку с фильтром (“синяя лента”), тщательно смывая остатки почвы из стакана на фильтр буферным раствором хлорида бария. Насыщение почвы барием продолжают, приливая к навеске почвы на фильтре буферный раствор хлорида бария порциями по 10 – 15 мл. Каждую последующую порцию раствора приливают после того, как полностью отфильтруется предыдущая. Для полного вытеснения катионов из взятой навески почвы и насыщения ее барием необходимо собрать 250 – 300 мл фильтрата.

По окончании насыщения барием пробу почвы на фильтре промывают дистиллированной водой от избытка насыщающего раствора до отрицательной качественной реакции на хлориды (с нитратом серебра) и оставляют на воздухе на ночь.

Подсушенный фильтр с почвой переносят в колбу вместимостью 250 мл, добавляют в нее из бюретки 100 мл титрованного раствора 0,05 н. H_2SO_4 , взбалтывают содержимое 5 мин и фильтруют (фильтр “синяя лента”).

Отбирают аликвоту фильтрата 20 мл, переносят ее в коническую колбу вместимостью 100 мл и титруют 0,05 н. раствором NaOH в присутствии двух капель фенолфталеина до слабо-розовой окраски (pH 8,3).

Параллельно проводят контрольное титрование 20 мл исходного раствора 0,05 н. H_2SO_4 .

Рассчитывают значение $\text{EKO}_{\text{ст}}$ (ммоль/ 100 г почвы) по формуле

$$\text{EKO}_{\text{ст}} = \frac{(V_2 - V_1) C \cdot V_0 \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot m \cdot K_w},$$

где V_1 и V_2 – объемы раствора NaOH, пошедшие на титрование аликвоты анализируемого раствора и равной ей аликвоты исходного 0,05 н. раствора H_2SO_4 соответственно, мл; C – молярная концентрация эквивалента раствора NaOH; V_0 – общий объем добавленной к почве 0,05 н. H_2SO_4 ; m – масса навески почвы, г; K_w – множитель пересчета на высушенную почву.

2. Почвы, содержащие легкорастворимые соли, карбонаты и гипс.

Перед насыщением почвы барием необходимо удалить из почвы карбонаты, гипс и легкорастворимые соли. Для этого навеску почвы 2,5 г помещают в стакан вместимостью 50 мл, обрабатывают ее несколько раз раствором 0,05 н. HCl, сливая отстой на фильтр, до отрицательной качественной реакции на кальций (с оксалатом аммония) в фильтрате. Если почва содержит большое количество карбонатов и гипса, навеску вначале обрабатывают 2 – 3 раза 0,2 н. раствором HCl, а затем 0,05 н. раствором HCl.

После удаления карбонатов и гипса к навеске добавляют 20 – 30 мл буферного раствора хлорида бария и полученную суспензию полностью переносят на фильтр. Все последующие операции проводят аналогично операциям п.1.

Лабораторная работа № 3

Определение степени засоленности почв

Засоление – процесс накопления в почвах легкорастворимых солей. Используют два подхода к оценке засоления почв. Степень засоления почв оценивают либо по общему содержанию легкорастворимых солей в почве, либо по концентрации солей в почвенном растворе. К засоленным относят почвы, для которых концентрация легкорастворимых солей в почвенном растворе превышает 5 – 7 г/л, или почвы, содержащие в зависимости от их состава 0,05 – 0,15 % легкорастворимых солей. Общее содержание легкорастворимых солей в почвах и количество отдельных катионов и анионов оценивают по данным анализа водной вытяжки. Представление об общем содержании в почве минеральных и органических соединений, извлекаемых из поч-

вы методом водной вытяжки, дает определение сухого остатка. Сухим, или плотным, остатком водной вытяжки называют массовую долю (%) высушенного при 100 – 105 °С остатка, полученного выпариванием аликвоты водной вытяжки.

Посуда, оборудование и реактивы

Цилиндр мерный вместимостью 250 мл.

Колба коническая вместимостью 250 мл.

Воронка диаметром 15 – 20 см.

Химический стакан вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 или 50 мл.

Фильтры бумажные.

Эксикатор.

Сушильный шкаф.

Водяная баня с электронагревателем или этернитовая плитка.

Фарфоровая чашка.

Бюкс стеклянный.

Вода дистиллированная без CO₂, получают 30-минутным кипячением.

Ход работы

Получение водной вытяжки

Навеску почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, помещают в сухую колбу вместимостью 500 мл. В колбу с навеской почвы приливают 250 мл дистиллированной воды, не содержащей CO₂. Колбу закрывают резиновой пробкой и взбалтывают 3 мин.

Затем суспензию выливают на двойной складчатый фильтр, стараясь перенести возможно большее количество почвы. Первые порции фильтрата (около 10 мл) собирают в химический стакан и затем выбрасывают. Если фильтрат прозрачный, то его собирают в коническую колбу вместимостью 250 – 300 мл, если мутный, то его собирают в колбу, в которой проводилось взбалтывание суспензии, и перефильтровывают до тех пор, пока он не станет прозрачным.

Определение сухого, или плотного, остатка водной вытяжки

В зависимости от содержания легкорастворимых солей 20 – 50 мл водной вытяжки помещают в фарфоровую чашку диаметром 5 – 7 см.

Чашку предварительно высушивают при температуре 105 °С в течение 3 ч и взвешивают на аналитических весах. Содержимое чашки выпаривают на водяной бане с электронагревателем. Чашку с остатком вытирают снаружи и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 3 ч. Чашку охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Если в дальнейшем не предполагают определять прокаленный остаток, анализ можно проводить в стеклянных бюксах, выпаривая водную вытяжку на слабонагретых плитках, следя, чтобы не произошло озоление органического вещества.

Массовую долю (%) сухого остатка рассчитывают по уравнению

$$\text{Сухой остаток, \%} = \frac{m_{\text{ост.}} \cdot V_0 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где $m_{\text{ост}}$ – масса сухого остатка, г; m – масса почвы, г; V_0 – общий объем воды, добавленной к почве при получении водной вытяжки, мл; V – объем аликвоты водной вытяжки, мл.

Лабораторная работа № 4

Определение активной кислотности почв

Метод основан на измерении рН водной вытяжки на лабораторном иономере в системе стеклянного и хлорсеребряного электродов.

Реактивы и оборудование

Вода дистиллированная.

Весы технические.

Цилиндр мерный емкостью 50 или 100 см³.

Стакан химический емкостью 150 – 300 мл.

Магнитная мешалка.

Иономер универсальный.

Ход анализа

Взять навеску воздушно-сухой почвы массой $20,0 \pm 0,1$ г на технических весах на кальке либо на плотной глянцевой бумаге и количественно перенести в химический стакан емкостью 150 – 300 мл. Прилить к навеске цилиндром 50 мл дистиллированной воды. Стакан

поместить на магнитную мешалку и перемешивать в течение 1 ч, дать жидкости отстояться до полного просветления. Осторожно слить жидкость с осадка в химический стакан на 100 мл, опустить в стакан электроды и измерить значение рН на приборе.

Лабораторная работа № 5

Определение обменной кислотности и алюминия по методу Соколова

Метод основан на вытеснении ионов водорода и алюминия из почвенного поглощающего комплекса 1 М раствором хлорида калия, гидролизе ионов алюминия при кипячении и последующем титровании образовавшейся суммы кислот стандартным раствором гидроксида натрия или калия. После титрования образовавшейся кислоты рассчитывают величину обменной кислотности, которая обусловлена суммой ионов водорода и алюминия. Титрование раствора после кипячения и осаждения ионов алюминия раствором фторида калия в виде криолита позволяет определить кислотность, обусловленную только ионами H^+ , и рассчитать количество ионов алюминия (мг/100 г почвы).

Реактивы и оборудование

1 М раствор KCl; рН реактива 5,6 – 6,0.

0,01 – 0,02 М раствор KOH или NaOH.

3,5%-ный раствор NaF, приготовленный на дистиллированной воде без диоксида углерода (кипятить дистиллированную воду до 1/3 первоначального объема).

Фенолфталеин, 1%-ный раствор в 70%-ном этиловом спирте.

Пипетки емкостью 50 и 25 мл.

Бюретка емкостью 25 мл.

Цилиндр емкостью 200 – 250 мл.

Конические колбы емкостью 300 – 500 мл.

Воронка диаметром 15 – 20 см.

Фильтры («белая» или «красная лента»).

Электроплитка.

Ход анализа

На технических весах взять навеску воздушно-сухой средней пробы почвы массой $80,0 \pm 0,1$ г и перенести в коническую колбу емкостью 300 – 500 мл, прилить цилиндром 200 мл 1 М раствора KCl и опустить в колбу магнитный элемент. Установить колбу на магнитную мешалку и перемешивать 1 ч. Дать жидкости отстояться и отфильтровать через воронку с сухим бумажным фильтром, отбросив первую порцию фильтрата. Для определения обменной кислотности взять пипеткой 50 мл фильтрата в коническую колбу и кипятить на электроплитке 5 мин для удаления углекислого газа и полного гидролиза ионов алюминия. В горячий раствор добавить 3 – 4 капли фенолфталеина и титровать раствором щелочи с точно установленной концентрацией до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с.

Обменная кислотность $H_{\text{обм}}$, обусловленная ионами H^+ и Al^{3+} (в мэкв/100 г абсолютно сухой почвы), рассчитывается по формуле

$$H_{\text{обм}} \text{ (мэкв/100г почвы)} = \frac{V_1 \cdot c \cdot V_0 \cdot 1,75 \cdot K}{V_{\text{ал}} \cdot m},$$

где V_1 – объем KOH (NaOH), пошедший на титрование, мл; c – концентрация KOH (NaOH), моль/л; V_0 – объем добавленного 1 М раствора KCl, мл; $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты вытяжки; K – коэффициент влажности почвы; m – навеска почвы.

Для определения кислотности, обусловленной только ионами H^+ , взять пипеткой 50 мл фильтрата и перенести в коническую колбу, содержимое колбы прокипятить в течение 5 мин, затем охладить под струей воды. В охлажденный фильтрат прибавить пипеткой 3 мл 3,5%-ного раствора фторида натрия для осаждения ионов алюминия, несколько капель фенолфталеина и титровать стандартным раствором гидроксида до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с.

Расчет кислотности, обусловленной ионами водорода, производят по формуле

$$H_{H^+} \text{ (мэкв/100г почвы)} = \frac{V_2 \cdot c \cdot V_0 \cdot 1,75 \cdot K}{V_{\text{ал}} \cdot m},$$

где V_2 – объем KOH (NaOH), пошедший на титрование фильтрата после осаждения алюминия, мл.

Расчет содержания алюминия (мг/100 г абсолютно сухой почвы) проводят по формуле

$$C_{\text{Al}} (\text{мг/100г почвы}) = \frac{H_{\text{обм}} - H_{\text{H}^+}}{\mathcal{E}_{\text{Al}}},$$

где \mathcal{E}_{Al} – молярная масса эквивалента алюминия.

Лабораторная работа № 6

Определение гидролитической кислотности почв

Метод основан на обработке навески почвы раствором гидролизующейся соли слабой кислоты и сильного основания с последующим титрованием образующейся слабой кислоты стандартным раствором гидроксида щелочного металла в присутствии индикатора фенолфталеина.

Реактивы и оборудование

Ацетат натрия, 1 н. раствор (свежеприготовленный).

Гидроксид натрия или калия, 0,02 М раствор.

Технические весы.

Бюретка емкостью 25 мл.

Конические колбы емкостью 100 мл, 250 – 300 мл.

Магнитная мешалка.

Воронка диаметром 8 – 10 см.

Пипетка вместимостью 50 мл.

Фильтры бумажные («белая лента»).

Цилиндр емкостью 100 или 200 мл.

Ход анализа

Навеску воздушно-сухой почвы массой $40,0 \pm 0,1$ г перенести в коническую колбу емкостью 250 – 300 мл. К навеске прилить цилиндром 100 мл 1 н. раствора ацетата натрия (рН 8,0 – 8,2). В колбу опустить магнитный элемент. Содержимое колбы перемешать на магнитной мешалке в течение 1 ч и отфильтровать через складчатый фильтр, собирая фильтрат в коническую колбу на 100 мл. Первые порции фильтрата отбросить (около 10 мл).

В коническую колбу вместимостью 250 мл перенести аликвоту фильтрата (50 мл), добавить 2 – 3 капли фенолфталеина и титровать 0,02 н. раствором щелочи.

Расчет величины гидролитической кислотности почвы (мэкв/ 100 г абсолютно сухой почвы) проводят по формуле

$$H_{г}(\text{мэкв}/100\text{г почвы}) = \frac{V \cdot c \cdot V_0 \cdot 1,75 \cdot K}{V_{\text{ал}} \cdot m},$$

где V – объем раствора NaOH, мл; c – концентрация раствора NaOH, моль/л; V_0 – объем добавленного к навеске почвы раствора ацетата натрия, мл; $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты вытяжки, мл; 1,75 – коэффициент, учитывающий полноту вытеснения ионов H^+ из почвенного поглощающего комплекса; K – коэффициент влажности почвы.

Лабораторная работа № 7

Определение щелочности почв

В практике лабораторных работ в одной аликвоте раствора определяют содержание CO_3^{2-} и общую щелочность. Сначала определяют количество карбонат-ионов, титруя до перехода CO_3^{2-} в HCO_3^- с индикатором фенолфталеином:



Затем в анализируемый раствор добавляют индикатор метиловый оранжевый и продолжают титрование до перехода HCO_3^- в H_2CO_3 . В этом случае кислотой титрируются гидрокарбонат-ионы, как те, которые образовались при титровании CO_3^{2-} по фенолфталеину, так и те, которые присутствовали в анализируемом растворе до начала титрования кислотой:



Реактивы и оборудование

Кислота серная, 0,02 н. раствор.

Метиловый оранжевый, 1%-ный водный раствор.

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Конические колбы вместимостью 250 мл – 2 шт.

Бюретка вместимостью 10 мл.

Пипетка вместимостью 50 мл.

Иономер универсальный.

Ход работы

В конические колбы вместимостью 250 мл помещают 50 мл водной вытяжки, добавляют 2 – 3 капли фенолфталеина и, если раствор окрасился в розовый цвет, его титруют 0,02 н. раствором серной кислоты до обесцвечивания. Затем в колбу добавляют 2 – 3 капли метилового оранжевого и титруют до перехода желтой окраски в оранжевую. Титрование проводят со «свидетелем», который готовят, добавляя к 50 мл водной вытяжки или воды 2 – 3 капли метилового оранжевого.

В тех случаях, когда водные вытяжки окрашены, щелочность, обусловленную CO_3^{2-} , и общую щелочность определяют методом потенциометрического титрования в системе стеклянного и хлорсеребряного электродов. Титруют до рН 8,2 и 4,0. Расчет величины щелочности $\text{Щ}_{\text{карб}}$ от растворимых карбонатов проводят по формуле

$$\text{Щ}_{\text{карб}} = \frac{2 \cdot V_1 \cdot c_{\text{к}} \cdot V_0 \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot m},$$

где V_1 – объем кислоты, пошедшей на титрование по фенолфталеину (до рН 8,2), мл; $c_{\text{к}}$ – концентрация кислоты, экв/л; $V_{\text{ал}}$ – объем аликвотной части, взятой для титрования, мл; V_0 – объем воды, взятой для получения водной вытяжки, мл; m – навеска почвы, г.

Чтобы определить массовую долю CO_3^{2-} , полученный результат умножают на молярную массу эквивалента ($1/2 \text{ M} (\text{CO}_3^{2-})$).

Общую щелочность $\text{Щ}_{\text{общ}}$ (мэкв/100 г почвы) вычисляют по уравнению

$$\text{Щ}_{\text{общ}} = \frac{(V_1 + V_2) c_{\text{к}} \cdot V_0 \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot m},$$

где V_2 – объем кислоты, пошедшей на последующее титрование той же аликвотной части водной вытяжки по метиловому оранжевому, мл.

Лабораторная работа № 8

Определение кислотно-основной буферности почв

Способность почвы к сохранению рН почвенного раствора при добавлении к ней кислоты или щелочи называется буферностью почв к кислотам и основаниям. В основе методов оценки кислотно-основной

буферности почв лежит потенциметрическое определение рН почвенной суспензии при добавлении растворов кислоты и щелочи.

Оценка буферности почв по методу Аррениуса

Метод основан на потенциметрическом измерении рН почвенного раствора после добавления к почве определенного количества хлороводородной кислоты.

Оценка кислотно-основной буферности почв проводится на основе “кривой буферности” с помощью расчета площади между кривой изменения рН почвенной суспензии и кривой буферности прокаленного песка.

Ход работы

В химические стаканы вместимостью 50 мл вносят по 10 г почвы; в часть из них приливают возрастающие количества 0,1 н. раствора НСl, а в другие – 0,1 н. раствора NaOH (табл. 5). Объем жидкости в каждом стакане доводится до 20 мл дистиллированной водой.

Таблица 5

Схема приготовления образцов для анализа

Объем, мл	Номер стакана										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,1 н. NaOH	10	8	6	4	2	-	-	-	-	-	-
0,1 н. НСl	-	-	-	-	-	-	2	4	6	8	10
H ₂ O	10	12	14	16	18	20	18	16	14	12	10
рН											

Суспензию в стаканах хорошо перемешивают и оставляют стоять 1 ч. После отстаивания суспензию фильтруют и в фильтрате определяют рН потенциметрическим методом.

Продельывают те же операции, используя вместо почвы прокаленный песок.

Результаты определения заносят в таблицу и строят по ним кривые буферности почвы и прокаленного песка (рис. 7).

Для оценки буферности определяют площадь между кривой буферности для данной почвы и кривой для песка.

Эта площадь разбивается на две части: для кислой и щелочной областей. Чем больше буферная площадь, тем больше буферность почвы по отношению к действию кислоты и щелочи.

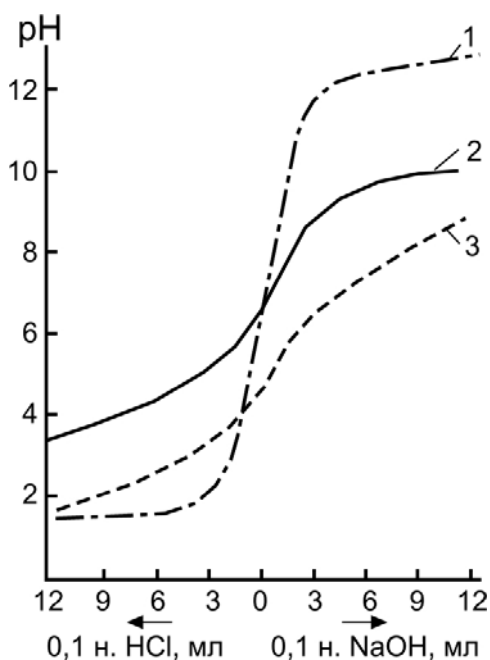


Рис. 7. Кривые кислотно-основной буферности: 1 – кварцевый песок; 2, 3 – образцы почв

Оценка буферности почв к кислотным осадкам

Буферность почв к кислотам (кислотным осадкам) оценивается по величине изменения pH (ΔpH) при воздействии 1 ммоль хлороводородной кислоты на 10 г почвы (табл. 6).

Таблица 6

Оценка буферности почв к кислотам

ΔpH	Буферность почв
Больше 3,5	Очень низкая
3,5 - 2,5	Низкая
2,5 - 1,5	Средняя
1,5 - 1,0	Выше средней
Меньше 1,0	Высокая
Не снижается	Очень высокая

Реактивы и оборудование

Хлороводородная кислота 0,1 М раствор.

Иономер универсальный с системой стеклянного и хлоридсеребряного электродов.

Магнитная мешалка или ротатор.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Химические стаканы вместимостью 150 мл – 4 шт.

Ход работы

В химические стаканы на 150 мл переносят по 20 г почвы. Почву предварительно высушивают до воздушно-сухого состояния, измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 1,0 мм. К почве в первом стакане добавляют 50 мл дистиллированной воды, а во втором стакане – 20 мл 0,1 М раствора хлороводородной кислоты (2 ммоль) и 30 мл дистиллированной воды. Обе пробы перемешивают в течение 1 ч на ротаторе или магнитной мешалке. После отстаивания в течение 10 мин по 25 мл жидкости над осадком из каждого стакана осторожно сливают в чистый сухой стакан и измеряют рН почвенных вытяжек на ионномере в системе стеклянного и хлоридсеребряного электродов. Оценивают изменение рН после добавления кислоты и буферность почв к кислотным осадкам.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дайте определение почвы. Перечислите основные факторы почвообразования.
2. Каковы особенности физико-химических процессов, происходящих в почве?
3. Каковы особенности элементного состава почв? Какие элементы в почвах относятся к макро- и микроэлементам?
4. Каковы особенности фазового состава почв? Каково среднее соотношение объемов твердой, газообразной и жидкой фаз для типичных почв?
5. Дайте определение геохимическим понятиям «кларк» и «кларк концентрации».
6. В чем различие понятий «горная порода» и «минерал»?
7. Охарактеризуйте относительную гипергенную устойчивость почвообразующих минералов.
8. Как велико содержание минеральной и органической частей в процентах от общей массы почвы?
9. В чем состоит различие процессов выветривания и почвообразования?
10. В чем состоит роль живых организмов в процессе почвообразования?
11. Перечислите виды поглотительной способности почв.
12. Какова роль процессов ионного обмена в поглотительной способности почв?
13. Почему для почвы более характерно поглощение катионов, чем анионов?
14. Каким количественным показателем характеризуется селективность поглощения катионов почвой?
15. Что понимается под емкостью катионного обмена?
16. Как зависит емкость катионного обмена от гранулометрического состава почвы и содержания гумуса?
17. Какие функциональные группы гумусовых веществ вносят основной вклад в катионообменную способность почв?
18. Почему величина емкости катионного обмена большинства почв зависит от pH?

19. Какое экологическое значение имеет поглотительная способность почв?
20. Чем отличается состав почвенного воздуха от состава воздуха атмосферы?
21. Что такое почвенный раствор? Чем определяется его состав?
22. Какой физический смысл имеет понятие почвенной кислотности?
23. В чем различие актуальной и потенциальной кислотности почвы?
24. Каким образом может быть снижена на практике почвенная кислотность?
25. Чем обусловлено явление кислотно-основной буферности почв?
26. Что такое щелочность почвы, как на практике определяется значение общей щелочности, щелочности от растворимых карбонатов?
27. Почему известкование почв может приводить к увеличению щелочности почвы?
28. Какие практические приемы применяются для снижения щелочности почвы?
29. Как определяется на практике величина насыщенности почв основаниями?
30. В чем состоит проблема засоления почв и каковы ее причины?
31. Какие основные группы соединений выделяют при рассмотрении органического вещества почвы?
32. В чем различие неспецифических и специфических органических соединений почвы?
33. Каким образом на практике можно выделить из почвы различные группы гумусовых кислот?
34. В чем состоят основные различия составов и свойств гуминовых кислот и фульвокислот?

Библиографический список

1. *Орлов, Д. С.* Химия почв / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, Н. И. Суханова. – М. : Высш. шк., 2005 – 558 с. – ISBN 5-06-004428-5.
2. *Андруз, Дж.* Введение в химию окружающей среды / Дж. Андруз [и др.] ; пер. с англ. – М. : Мир, 1999. – 271 с. – ISBN 5-03-003289-4.
3. *Добровольский, В. В.* География почв с основами почвоведения / В. В. Добровольский. – М. : ВЛАДОС, 2001. – 384 с. – ISBN 5- 691-00204-X.
4. *Тарасова, Н. П.* Задачи и вопросы по химии окружающей среды / Н. П. Тарасова [и др.]. – М. : Мир, 2002. – 368 с. – ISBN 5-03-003445-5.
5. *Лозановская, И. Н.* Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении / И. Н. Лозановская, Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова. – М. : Высш. шк., 1998. – 287 с. – ISBN 5-06-002590-X.
6. *Воробьева, Л. А.* Химический анализ почв / Л. А. Воробьева. – М. : Изд-во МГУ, 1998. – 272 с. – ISBN 5-211-03973-4.
7. *Триффонова, Т. А.* Химия окружающей среды : практикум / Т.А. Триффонова, Е. П. Гришина, Н. В. Мищенко ; Владим. гос. техн. ун-т. – Владимир, 1996. – 56 с. – ISBN 5-230-04830- 1.
8. *Чеснокова, С. М.* Практикум по экологическому мониторингу / С. М. Чеснокова, Е. П. Гришина ; Владим. гос. техн. ун-т. – Владимир, 2004. – 144 с. – ISBN 5- 89368- 476-1.

Оглавление

Предисловие.....	3
1. ПОЧВООБРАЗУЮЩИЕ ПОРОДЫ.....	4
1.1. Химический состав земной коры. Минералы и горные породы.....	4
1.2. Процессы выветривания горных пород.....	7
1.3. Гипергенные минералы.....	10
2. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОЧВ.....	13
3. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВЫ.....	14
3.1. Неспецифические вещества гумуса.....	15
3.2. Специфические вещества гумуса.....	17
3.3. Органоминеральные соединения почв.....	20
4. ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ И ИОННЫЙ ОБМЕН.....	23
4.1. Поглощение почвой катионов.....	23
4.2. Обменные катионы почвы.....	26
5. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ В ПОЧВАХ.....	28
5.1. Почвенная кислотность.....	28
5.2. Щелочность почв.....	30
6. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.....	32
Вопросы для самоконтроля.....	46
Библиографический список.....	48

Учебное издание

ГРИШИНА Елена Петровна

ОСНОВЫ ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебное пособие

Часть 3. Химические процессы в зоне гипергенеза
и физико-химические свойства почв

Подписано в печать 28.01.11.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 3,02. Тираж 75 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.