

С.Я. Трофимов, Е.И. Горшкова, И.А. Салпагарова

ХИМИЯ ПОЧВ: ПРАКТИКУМ И СЕМИНАРЫ

Учебно-методическое пособие

УДК 631.41
ББК 40.32
Т - 761

Рекомендовано учебно-методической комиссией факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова в качестве учебного пособия по специальности 3101 – «Агрохимия и почвоведение»

Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А.

Т – 761 Химия почв: практикум и семинары: Учебно-методическое пособие. – М.: Изд-во КДУ, 2012. – 106 с.

ISBN 978-5-91304-292-7

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов изучающих химию почв, и представляет собой расширенный и углубленный сборник программ лекционного курса, семинаров и лабораторного практикума. Материалы практикума включают вопросы теоретической подготовки, содержание и порядок выполнения 15 оригинальных лабораторных работ. В программе семинарских занятий по избранным главам химии почв приведены контрольные вопросы и задачи по темам.

В программах лекционного курса, семинарских занятий и материалах практикума указана необходимая литература.

УДК 631.41
ББК 40.32

© С.Я. Трофимов, Е.И. Горшкова,
И.А. Салпагарова, 2012

© Издательство «КДУ», 2012

ISBN 978-5-91304-292-7

СОДЕРЖАНИЕ

Программа курса «Химия почв»	5
Программа семинаров	14
Семинар 1. Элементный состав почв и способы его выражения	14
Семинар 2. Почвенный раствор, методы выделения и изучения.....	18
Семинар 3. Состав и свойства гумусовых кислот (часть 1).....	22
Семинар 4. Состав и свойства гумусовых кислот (часть 2).....	25
Семинар 5. Гумусное состояние почв	29
Семинар 6. Соединения кремния в почвах.....	31
Семинар 7. Катионный обмен в почвах. Общие положения, терминология, показатели.....	34
Семинар 8. Катионный обмен и адсорбция в почвах. Механизмы и закономерности.....	38
Семинар 9. Соединения алюминия в почвах.....	40
Семинар 10. Кислотно-основные свойства почв.....	43
Семинар 11. Окислительно-восстановительные режимы и процессы в почвах.....	48
Семинар 12. Оптические свойства почв и почвенных компонентов.....	51
Программа практикума	53
Лабораторная работа 1. Характеристика гумусовых кислот почвы по поглощению света в видимой части спектра.....	53
Лабораторная работа 2. Определение молекулярных масс гумусовых кислот методом гель-фильтрации	57
Лабораторная работа 3. Определение минералогического состава илистой фракции почв методом дифференциального термического анализа.....	59
Лабораторная работа 4. Определение минералогического состава илистой фракции почв методом рентгенодифрактометрического анализа.....	61

<i>Лабораторная работа 5. Определение обменного и водорастворимого натрия в солонцеватых почвах и солонцах, оценка степени солонцеватости почв.....</i>	<i>63</i>
<i>Лабораторная работа 6. Атомно-абсорбционное определение подвижной меди в почвах.....</i>	<i>68</i>
<i>Лабораторная работа 7. Определение показателей почвенной кислотности</i>	<i>70</i>
<i>Лабораторная работа 8. Определение рН водных суспензий почв и известкового потенциала при разном соотношении почва : вода</i>	<i>75</i>
<i>Лабораторная работа 9. Определение кислотно-основной буферности почв</i>	<i>80</i>
<i>Лабораторная работа 10. Определение стандартной емкости катионного обмена</i>	<i>84</i>
<i>Лабораторная работа 11. Определение изоэлектрической точки.....</i>	<i>88</i>
<i>Лабораторная работа 12. Определение величин максимальной адсорбции меди.....</i>	<i>92</i>
<i>Лабораторная работа 13. Определение показателей потенциальной буферной способности почв по отношению к калию.....</i>	<i>96</i>
<i>Лабораторная работа 14. Определение окислительно-восстановительного потенциала почвы</i>	<i>100</i>
<i>Лабораторная работа 15. Спектрофотометрическое определение цвета почвы</i>	<i>104</i>

ПРОГРАММА КУРСА «ХИМИЯ ПОЧВ»

Специальность 3101 – АГРОХИМИЯ И ПОЧВОВЕДЕНИЕ

**Авторы: профессор, д. б. н. С.Я. Трофимов,
профессор, д. б. н. И.И. Толпешта**

Введение. Химия почв как раздел почвоведения. Содержание, предмет и методы химии почв. Роль химии почв в решении вопросов генезиса, функционирования, классификации, диагностики, повышении плодородия, мелиорации почв и охраны окружающей среды. Особенности почвы как объекта химических исследований: многофазность, полидисперсность, гетерогенность почв, образование органоминеральных соединений. Теоретические, экспериментальные и полевые методы химии почв.

Краткая история развития химии почв. Накопление сведений и использование химических средств улучшения почв в античный период и эпоху Возрождения. Начало систематических экспериментальных исследований по химии почв. Работы М. В. Ломоносова, Ф. Ахарда, Ю. Либиха, Г. Томпсона и Дж. Уэя. Развитие химии почв в конце XIX – первой половине XX века. Разработка проблем почвенной кислотности (Т. Вейч, Г. Дайкухара, К. К. Гедройц, В.А.Чернов), почвенного гумуса (П. А. Костычев, А. А. Шмук, И. В. Тюрин), создание учения о поглощательной способности почв (К. К. Гедройц). Формирование химии почв как самостоятельной научной и учебной дисциплины.

Элементный и фазовый состав почвы. Понятие об элементном составе почвы и его специфика. Группировки элементов: макроэлементы, микроэлементы, биогенные элементы, морфообразующие элементы. Особенности элементного состава главных типов почв, торфов. Влияние гранулометрического состава на элементный состав почв. Использование элементного состава для диагностики и классификации почв. Способы выражения элементного состава: массовые доли оксидов и элементов, моль и мольные проценты.

Массовые и мольные отношения элементов и их оксидов. Почва как многофазная система.

Химические закономерности выветривания минералов в почвах. Факторы, обуславливающие неустойчивость первичных минералов в гипергенной обстановке. Ряд устойчивости минералов. Влияние термодинамических характеристик исходных и образующихся веществ на направление и интенсивность процессов трансформации минералов. Современные представления о процессах растворения минералов. Продукты реакции растворения полевых шпатов. Роль процессов выветривания в выносе элементов из почвы, формировании элементного состава почв и состава жидкой фазы почв.

Почвенные растворы. Почвенные растворы: понятие, способы выделения и изучения. Состав почвенных растворов. Свободные ионы, ионные пары и ассоциаты. Активности ионов, коэффициенты активности. Способы выражения концентрации и состава почвенных растворов. Особенности состава почвенных растворов в почвах разных типов.

Соединения кремния в почвах. Глинистые минералы в почвах. Содержание и распределение кремния в главнейших типах почв. Формы соединений и концентрация кремния в почвенных растворах и вытяжках. Оксиды кремния и кремниевые кислоты, соли кремниевых кислот. Факторы, влияющие на растворимость диоксида кремния в почвенных растворах и его миграционную способность: степень окристаллизованности, величина pH, степень гидратации.

Основные элементы строения кристаллических решеток слоистых алюмосиликатов: кремнекислородные тетраэдры, алюмогидроксильные октаэдры. Влияние заряда иона, ионного радиуса, координационного числа на строение кристаллической решетки минералов. Ди- и триоктаэдрические структуры. Изоморфное замещение и его виды.

Структура и свойства минералов групп каолинита, слюд и иллитов, монтмориллонита, хлорита, почвенных хлоритов. Смешанослойные минера-

лы в почвах. Влияние отдельных групп глинистых минералов на физические свойства почв, емкость катионного обмена, фиксацию калия и адсорбцию гумусовых веществ. Использование сорбционных свойств глинистых минералов для решения проблем охраны окружающей среды.

Процессы образования, трансформационных изменений, разрушения и перемещения глинистых минералов в почвах.

Методы идентификации и количественного определения глинистых минералов.

Строение поверхности раздела между твердыми частицами почвы и почвенным раствором. Функциональные группы на поверхности почвенных минералов. Алуминольные и силанольные функциональные группы. Силоксановая поверхность и кислотные центры Льюиса. Глинистые минералы как источники постоянного заряда. Влияние локализации заряда в глинистых минералах на реакционную способность силоксановой поверхности.

Переменный (рН-зависимый) заряд на поверхности минеральных и органических соединений почв. Влияние координационного окружения на реакционную способность гидроксидов на поверхностях и сколах минералов.

Взаимодействие ионов, находящихся в растворе, с поверхностными функциональными группами твердых фаз почвы. Жесткие (твердые) и мягкие кислоты и основания по Льюису. Поверхностные внешне- и внутрисферные комплексы.

Величина общего заряда минералов. Точки нулевого заряда: точка нулевого заряда, точка чистого протонного заряда, изоэлектрическая точка, точка нулевого солевого эффекта.

Строение двойного электрического слоя (ДЭС): модели Штерна, Гельмгольца, Гюи-Чапмена. Влияние заряда ионов и концентрации электролитов на величину ДЭС.

Адсорбция и ионный обмен. Понятие о почвенном поглощающем комплексе. Специфическая и неспецифическая адсорбция анионов и катио-

нов. Изотермы адсорбции S, L, H и C типов. Уравнения изотерм адсорбции: уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Общие закономерности закрепления катионов на поверхности почвенных частиц: влияние ионного потенциала на силу связи катиона с поверхностью почвы, зависимость от pH. Общие закономерности адсорбции анионов: зависимость от pH, параметров «жесткости» или «мягкости» оснований. Прочность связи анионов с поверхностью почвенных частиц и факторы, ее определяющие.

Ионный обмен и обменные катионы. Основные особенности ионообменных реакций в почвах (обратимость, эквивалентность). Факторы, влияющие на силу связи обменных катионов с поверхностью почвенных частиц: величина заряда иона, величина ионного радиуса, степень гидратации. Селективность обмена. Влияние разбавления (концентрационно-валентный эффект) и анионного состава раствора на селективность обмена. Изотермы ионного обмена. Коэффициенты селективности Гапона, Венслоу. Использование коэффициентов селективности обмена для прогноза изменения состава обменных катионов при орошении и химической мелиорации почв.

Емкость катионного обмена почв. Емкость катионного обмена (ЕКО) как важнейшая характеристика почвенного поглощающего комплекса. Стандартная, реальная (эффективная) и дифференциальная (pH-зависимая) емкость катионного обмена. Методы определения ЕКО. Состав обменных катионов и ЕКО главнейших типов почв. Минералогический состав, содержание органического вещества и величина pH как факторы, определяющие величину ЕКО почв. Влияние состава обменных катионов на свойства почв.

Почвенная кислотность. Основные источники ионов водорода в почвах. Диоксид углерода и угольная кислота; влияние диоксида углерода на кислотность почв. Органические кислоты как источник протонов в почвах.

Формы почвенной кислотности: актуальная, обменная, необменная и гидролитическая. Показатели почвенной кислотности. Методы определения почвенной кислотности. Роль алюминия в формировании и проявлении поч-

венной кислотности. Понятие о кислотно-основной буферности почв. Природа и методы определения кислотно-основной буферности почв. Показатели кислотно-основной буферности почв: общая буферность и интенсивность буферности.

Основные приемы мелиорации кислых почв. Теоретические основы известкования кислых почв и расчет доз извести.

Педохимия алюминия. Соединения алюминия в твердой фазе почвы: алюмосиликаты, гидроксиды, гидроксосульфаты, фосфаты алюминия и алюмоорганические соединения. Механизмы растворения соединений алюминия в почвах. Растворимость гидроксидов алюминия в кислой и щелочной средах; диаграммы растворимости. Соединения алюминия в почвенном растворе: аквагидрокомплексы, комплексы с неорганическими анионами, комплексы с анионами низкомолекулярных органических кислот, комплексы с гумусовыми кислотами. Гидролиз алюминия в слабокислой и щелочной средах. Токсичность соединений алюминия.

Процессы мобилизации, миграции и аккумуляции соединений алюминия в почвах и в ландшафте.

Щелочность почв и ее виды. Педохимия щелочных и щелочноземельных металлов. Щелочность почв и ее виды (карбонатная, сульфидная, фосфатная, органическая, боратная). Карбонаты кальция, магния, калия и натрия; их растворимость, влияние на реакцию почвенного раствора, формы аккумуляция карбонатов в почвах. Влияние карбонатов на окраску, физические свойства почв, фракционный состав гумуса. Карбонатные аккумуляции как геохимические барьеры. Карбонатно-кальциевая система в почвах. Известковый потенциал. Педохимия щелочных и щелочноземельных металлов. Калийный потенциал и потенциальная буферная способность почв по отношению к калию. Закономерности накопления карбонатов, сульфатов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в почвах. Проблемы засоленных

почв и солончаков: виды засоления почв, приемы мелиорации засоленных почв и солончаков.

Окислительно-восстановительные процессы и режимы в почвах. Педохимия железа и марганца. Окислительно-восстановительные процессы в почвах. Основные доноры и акцепторы электронов в почвах. Окислительно-восстановительный потенциал почвы, методы его определения. Уравнение Нернста. Уровни и пределы колебаний величин окислительно-восстановительного потенциала в почвах. Потенциалопределяющие системы в почвах. Диаграмма устойчивости воды и участие воды в окислительно-восстановительных реакциях. Развитие восстановительных процессов в переувлажненных почвах. Группировки почв по характеру окислительно-восстановительных режимов. Влияние окислительного состояния на плодородие почв. Методы регулирования окислительно-восстановительных режимов.

Влияние окислительного потенциала на соединения железа, марганца, серы, азота, фосфора. Содержание и распределение железа и марганца в почвах. Формы соединений железа в почвах. Влияние соединений железа на структуру, плотность и окраску почв. Гидроксиды железа в почвах, их растворимость и зависимость концентрации железа в почвенном растворе от величины рН. Диаграмма устойчивости соединений железа в почвах как функция рН и окислительно-восстановительного потенциала. Формы соединений марганца в почвах. Диаграмма устойчивости минеральных соединений марганца в почвах.

Органическое вещество почвы. Глобальный цикл углерода. Роль органического вещества почв в цикле углерода. Основные понятия и термины учения о почвенном гумусе: органическое вещество почвы, гумус, перегной, гуминовые вещества, органо-минеральные соединения. Источники поступления органического вещества. Состав опада в почвах разных типов. Неспеци-

фические органические соединения и их трансформация в почвах. Минерализация органического вещества в почвах и факторы, ее определяющие.

Сущность процесса гумификации. Основные этапы и механизмы гумификации по М. М. Кононовой, Б. Фляйгу, Л. Н. Александровой. Кинетическая теория гумификации.

Номенклатура, методы выделения и идентификация гумусовых кислот. Элементный состав и степень окисленности гуминовых кислот. Структурные фрагменты гуминовых кислот. Гидролиз гуминовых кислот. Методы глубокой деструкции гуминовых кислот. Главные типы структур негидролизуемой части гуминовых кислот, их связь с продуктами распада лигнина и флавоноидов. Оптические свойства гуминовых кислот. Электронные спектры поглощения. Инфракрасные спектры гуминовых кислот. Молекулярные параметры гуминовых кислот. Строение гуминовых кислот. Гиматомелановые кислоты и фульвокислоты. Состав, структурные фрагменты, свойства и молекулярные параметры.

Органоминеральные вещества в почвах. Номенклатура органоминеральных производных. Гетерополярные и комплексно-гетерополярные соли гумусовых кислот, их строение, константы устойчивости. Адсорбционные комплексы гумусовых веществ: алюмо- и железо-гумусовые, кремнегумусовые. Вероятные схемы их строения и свойства.

Содержание, запасы и распределение гумуса в почвах главнейших типов. Влияние гумуса на физические и химические свойства почв, запасы элементов питания. Роль гумуса в плодородии почв и устойчивости земледелия. Физиологическая активность гуминовых веществ. Понятие о гумусном состоянии почв. Групповой и фракционный состав гумуса, группы и фракции гумусовых веществ. Определение группового и фракционного состава методом Тюринга. Закономерности изменения группового и фракционного состава гумуса в зонально-генетическом ряду почв. Групповой состав гумуса как функция уровня биологической активности почв; период биологической ак-

тивности почв. Основные принципы и правила гумусообразования. Показатели гумусного состояния почв.

Азот, фосфор и сера в почвенных процессах. Содержание, запасы и формы соединений азота в почвах. Азот аминокислот, амидов, аминосахаров. Азот гетероциклов и негидролизуемый («гуминовый») азот. Групповой состав соединений азота и методы его определения. Минеральные соединения азота. Фиксированный аммоний. Трансформация соединений азота в почвах; аммонификация, нитрификация и денитрификация. Роль азота в гумификации. Мобилизация и иммобилизация азота.

Минеральные и органические соединения фосфора в почвах. Групповой состав фосфатов. Растворимость фосфатов кальция, железа, алюминия; влияние pH. Фосфатный потенциал и потенциальная буферная способность почв по отношению к фосфору; методы их определения.

Формы соединений серы в почвах. Гипс в почвах, его растворимость, влияние на физико-химические свойства почв и использование для мелиорации солонцов. Сернокислотное загрязнение почв за счет атмосферных выпадений и добычи полезных ископаемых.

Микроэлементы и тяжёлые металлы в почвах. Понятие о микроэлементах как инициаторах и биоактиваторах биохимических процессов. Микроэлементы и ферменты. Важнейшие микроэлементы в системе почва-растение: марганец, бор, молибден, медь, цинк, кобальт, их содержание и распределение в почвах. Биогеохимические провинции. Формы соединений микроэлементов в почвах. Подвижные (доступные) соединения микроэлементов, методы их определения.

Техногенное загрязнение почв тяжелыми металлами. Методы контроля химического загрязнения почв. Рекультивация загрязнённых почв.

Литература основная

1. Орлов Д. С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, 400 с.

Литература дополнительная

1. Александрова Л.Н. «Органическое вещество почвы и процессы его трансформации». М.: «Наука», Л., 1980, 288 с.
2. Орлов Д.С. «Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации». М.: Изд-во МГУ, 1990, 325 с.
3. Пинский Д.Л. «Ионообменные процессы в почвах». Пушкино, 1997, 166 с.
4. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. «Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе». Тула: Гриф и К, 2012, 124 с.
5. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. «Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен». М.: Университетская книга, 2009, 174 с.
6. Трофимов С.Я., Караванова Е.И. «Жидкая фаза почв». М.: Университетская книга, 2009, 111 с.
7. Трофимов С.Я., Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. «Минеральные компоненты почв». Тула: Гриф и К, 2007, 104 с.
8. Sparks D.L. «Environmental soil chemistry». Academic press, 2002.

ПРОГРАММА СЕМИНАРОВ

СЕМИНАР 1

Элементный состав почв и способы его выражения

Химические особенности почв как природного объекта. Элементный состав почв, его значение для интерпретации химических свойств почв. Факторы, формирующие элементный состав почв. Закономерности изменения элементного состава в зональном ряду почв. Средние содержания элементов в почвах различных генетических типов. Группировка элементов по их среднему содержанию в почвах, геохимические группировки.

Способы выражения элементного состава почв: массовое содержание элементов и высших оксидов элементов, моли, мольные доли, мольные проценты, мольные отношения. Преимущества, недостатки и область применения разных способов выражения элементного состава почв. Содержание элементов в расчете на массу и на объем почвы. Определение запасов элементов в почве. Расчет содержания элементов в гранулометрических фракциях почв.

Показатели химической дифференциации почвенного профиля и условия их применения.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 32 - 42, 48 - 56.
2. Розанов Б.Г. «Морфология почв». М.: Изд-во МГУ, 1983, с. 82 - 86.

Контрольные вопросы и задачи

1. Перечислите и объясните, в чем заключаются химические особенности почв как объекта исследований.

2. Дайте определение понятия «элементный состав почвы». Как соотносятся понятия «элементный» и «валовой» составы?
3. Перечислите особенности элементного состава почв.
4. Для решения каких вопросов могут быть использованы данные об элементном составе почвы?
5. Средние содержания Si, Al, Fe, Ca, K, Na, Mn, C_{орг}, N, P, S в почвах.
6. Перечислите факторы, от которых зависит элементный состав почв. Приведите примеры влияния конкретных факторов на содержание и распределение по профилю элементов.
7. Перечислите группировки элементов по их содержанию в почвах. Какие элементы входят в состав этих групп?
8. На чем основана классификация элементов, предложенная А.И. Перельманом? Перечислите группы и основные элементы, входящие в каждую группу.
9. Определите понятия «биогенные элементы», «педоморфные элементы», «микроэлементы». Перечислите элементы, которые входят в эти группы.
10. Перечислите единицы, в которых может быть выражен элементный состав почв.
11. Перечислите элементы, которые определяют при валовом анализе. В какой форме представляют результаты валового анализа?
12. В чем преимущества и недостатки традиционного метода выражения элементного состава почв в форме оксидов?
13. Почему при изучении почвенных процессов (аккумуляция, вынос, трансформация почвенных компонентов) результаты определения элементного состава следует выражать в молях элементов на массу почвы или объём почвы?

14.Что такое мольная доля, мольные проценты элемента в составе почвы? Как рассчитать мольную долю или мольные проценты, если элементный состав выражен в массовых процентах?

15.Для чего используют вычисления элементного состава почвы на воздушно-сухую массу почвы, на абсолютно сухую массу почвы, на прокаленную почву? Как осуществляют расчеты?

16.В каких целях используют расчеты содержания элемента на безгумусную массу почвы, на бескарбонатную массу почвы, безгумусную и бескарбонатную почву?

17.Что такое запасы элемента в почве? Какие данные нужны для расчета запасов? В каких единицах выражают запасы элементов, запасы гумуса?

18.Какие мольные отношения чаще всего рассчитываются при изучении почвообразовательных процессов? Приведите примеры.

19.Что такое дифференциация почвенного профиля?

20.Перечислите критерии, по которым можно судить об однородности почвообразующей породы по всему почвенному профилю.

21.Как рассчитать элювиально-аккумулятивный коэффициент?

22.В пробе горизонта В1 дерново-подзолистой почвы содержится 74,4% SiO_2 ; 11,6% Al_2O_3 ; 4,6 % Fe_2O_3 ; 1,1% CaO ; 1,3% MgO ; 2,7% K_2O ; 1,2% Na_2O (массовые доли на воздушно-сухую навеску).

– Выразите состав пробы в молях оксидов на килограмм почвы. (Ответ: 12,4 М/кг SiO_2 ; 1,1 М/кг Al_2O_3 ; 0,3 М/кг Fe_2O_3 ; 0,2 М/кг CaO ; 0,3 М/кг MgO ; 0,3 М/кг K_2O ; 0,2 М/кг Na_2O).

– Выразите состав пробы в мольных процентах оксидов. (Ответ: 83,8 % SiO_2 ; 7,4% Al_2O_3 ; 2,0% Fe_2O_3 ; 1,4% CaO ; 2,0% MgO ; 2,0% K_2O ; 1,4% Na_2O).

23.В пробе горизонта В1 дерново-подзолистой почвы содержится 74,4% SiO_2 ; 11,6% Al_2O_3 ; 4,6 % Fe_2O_3 ; 1,1% CaO ; 1,3% MgO ; 2,7% K_2O ; 1,2% Na_2O (массовые доли на воздушно-сухую навеску).

– Найдите массовые доли элементов в процентах к воздушно-сухой пробе. (Ответ: 34,7 % Si; 6,1% Al; 3,2% Fe; 0,8% Ca; 0,8% Mg; 2,2% K; 0,9% Na).

– Выразите состав пробы в молях каждого элемента на килограмм почвы. (Ответ: 12,4 М/кг Si; 2,3 М/кг Al; 0,6 М/кг Fe; 0,2 М/кг Ca; 0,3 М/кг Mg; 0,6 М/кг K; 0,4 М/кг Na).

– Выразите состав пробы в мольных процентах каждого элемента. (Ответ: 73,8 % Si; 13,7% Al; 3,6% Fe; 1,2% Ca; 1,8% Mg; 3,6% K; 2,4% Na).

24. В слое 0 - 20 см пахотного слоя темно-серой лесной почвы массовая доля органического углерода (Сорг.) составляет 2,5%, плотность сложения слоя равна 1,1 г/см³. Найдите запасы гумуса (кг/га) в пахотном слое. (Ответ: 94820 кг/га).

25. В слое 0 – 20 см горизонта Апах. чернозема содержание гумуса составляет в среднем 4,5%, плотность сложения слоя - 1,0 г/см³. В слое 20 – 40 см той же почвы содержание Сорг. составляет в среднем 2,1%, а плотность сложения – 1,1 г/см³. Найдите запасы гумуса (т/га) в слое 0 – 40 см. (Ответ: 169,7 т/га).

26. Запасы гумуса в слое 0 - 20 см окультуренной дерново-подзолистой почвы составляют 95 т/га. Найдите содержание Сорг. в этом слое (массовые %), если плотность сложения его равна в среднем 1,1 г/см³. (Ответ: 2,5%).

27. Проба горизонта А1 дерново-подзолистой почвы содержит (массовые доли): Сорг. - 1,9%, Al₂O₃ - 5,5%. Найдите содержание Al₂O₃ и Al (массовые доли) в расчете на безгумусную навеску. (Ответ: 5,7% Al₂O₃, 3,0% Al).

28. В горизонте А каштановой почвы массовая доля Fe₂O₃ составляет 3,9%, а содержание карбонатов - 5,9%. Вычислите содержание Fe (М/кг почвы) в расчете на бескарбонатную навеску. (Ответ: 0,52 М/кг Fe).

29. Проба горизонта А чернозема карбонатного содержит 5,2% гумуса, содержание СО₂ карбонатов составило при определении 4,8%, а содержание Fe₂O₃ – 4,0%. Найдите массовую долю (%) Fe₂O₃ в расчете на безгумусную и бескарбонатную навеску. (Ответ: 4,8% Fe₂O₃).

30. В горизонте В краснозема массовая доля SiO_2 составляет 49,6%, Al_2O_3 - 29,3%. Найдите мольное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. (Ответ: 2,9).

31. В горизонте В краснозема массовая доля SiO_2 составляет 55,4%, Al_2O_3 - 27,9%, Fe_2O_3 - 4,6%. Найдите мольное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$. (Ответ: 3,1).

32. В горизонте В желтозема общее содержание Al составляет 7,3% (массовая доля), содержание илистой фракции - 49%, а содержание в илистой фракции Al - 11,4%. Какая часть всего Al входит в состав илистой фракции? (Ответ: 76,6%).

СЕМИНАР 2

Почвенный раствор, методы выделения и изучения

Почва как многофазная система. Термодинамическое определение понятия «фаза». Фазовый состав почв.

Понятие почвенного раствора. Методы выделения почвенного раствора. Показатели, характеризующие почвенный раствор: плотный остаток, кислотность (щелочность), ионная сила, электропроводность, состав солей, количество катионов и анионов. Соотношение показателей в почвенном растворе, почвенной пасте, водной суспензии и водной вытяжке. Методы характеристики почвенных растворов нативных почв. Особенности состава почвенных растворов в почвах разных типов.

Активности ионов как мера их реального участия почвенных химических реакциях. Методы определения активности ионов и солей. Коэффициент активности, способы его вычисления и методы определения. Использование показателей активностей ионов для химической характеристики почв, оценки подвижности ионов и солей в почвах, доступности элементов питания растениям.

Свободные ионы, ионные пары, ассоциаты ионов. Уравнения материального баланса элементов в почвенном растворе.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 56 - 59, 70 - 87.
2. Трофимов С.Я, Караванова Е.И. «Жидкая фаза почв». М., Изд-во «Университетская книга», 2009, с. 76 - 93.

Контрольные вопросы и задачи

1. Перечислите известные вам состояния вещества.
2. Что такое жидкая фаза почвы, твердая фаза, газообразная фаза почвы?
3. Дайте термодинамическое определение понятия «фаза».
4. Сколько термодинамических фаз в почве? Приведите пример нескольких фаз в составе почвы.
5. Сколькими фазами может быть представлен карбонат кальция в почве?
6. Каково условие равновесия в многофазной системе? Что такое стационарное состояние системы?
7. Дайте определение понятия «почвенный раствор».
8. Почва - открытая термодинамическая система. Что это значит?
9. Из каких форм почвенной влаги складывается почвенный раствор?
10. От чего зависит состав почвенного раствора?
11. Перечислите способы вытеснения почвенного раствора. Оцените их достоинства и недостатки. Какие процессы могут происходить при вытеснении почвенного раствора?
12. Что такое почвенная суспензия, почвенная паста, водная или солевая вытяжка?
13. Какие единицы концентрации раствора рекомендуются в системе СИ?

- 14.** Назовите величины концентраций почвенных растворов незасоленных и засоленных почв. Каковы особенности состава почвенных растворов незасоленных и засоленных почв?
- 15.** Какие показатели используются в химии почв для характеристики почвенного раствора?
- 16.** Как различаются величины показателей, характеризующих почвенный раствор, в почвенном растворе нативной почвы, почвенной пасте, водной суспензии, водной вытяжке?
- 17.** Какие катионы и анионы входят в состав почвенных растворов?
- 18.** В каких формах находятся ионы и вещества в почвенном растворе?
- 19.** Что такое ионная пара и ассоциаты ионов? Какие силы удерживают ионы в парах и ассоциатах?
- 20.** Составьте уравнение материального баланса элемента кальция в почвенном растворе.
- 21.** В чем различие понятий «концентрация» и «активность» ионов в растворе?
- 22.** Напишите уравнение, связывающее концентрацию иона и его активность.
- 23.** Что учитывает коэффициент активности? Каковы его величины в растворах?
- 24.** Назовите методы определения активности ионов и солей в почвах и почвенных растворах.
- 25.** Как рассчитать ионную силу раствора?
- 26.** Напишите уравнение Дебая-Хюккеля. Какова максимальная величина ионной силы раствора, до которой можно применять уравнение Дебая-Хюккеля для расчета коэффициента активности иона?
- 27.** Назовите и объясните особенности состава почвенных растворов в почвах разных типов.

28. Почвенный раствор солончака содержит 0,2 М/л NaCl, 0,3 М/л Na₂SO₄ и 0,3 М/л CaCl₂. Другие соли содержатся в незначительных количествах, ими можно пренебречь. Найдите ионную силу почвенного раствора. (Ответ: I = 2,0).

29. В почвенном растворе солончака массовая доля CaCl₂ равна 8%. Рассчитайте ионную силу почвенного раствора, концентрацией других компонентов можно пренебречь. (Ответ: I = 2,2).

30. В почвенном растворе солончака массовая доля CaCl₂ равна 9%, массовая доля MgCl₂ - 2%, массовая доля Na₂SO₄ - 4%. Рассчитайте ионную силу почвенного раствора, концентрацией других компонентов можно пренебречь. (Ответ: I = 3,9).

31. Ионная сила водной вытяжки из горизонта В2 солонца-солончака равна 0,49. Используя уравнение Дебая-Хюккеля, рассчитайте коэффициент активности ионов натрия. Примите, что в уравнении коэффициент A=0,5, коэффициент B=1, вторым членом уравнения можно пренебречь. Коэффициент активности катиона и аниона условно можно считать равными. (Ответ: $\gamma = 0,6$).

32. Ионная сила водной вытяжки из сульфатно-кальциевого солончака равна 0,36. Рассчитайте, пользуясь уравнением Дебая-Хюккеля, коэффициент активности ионов кальция. Примите, что произведение зарядов z^+z^- равно 4. (Ответ: $\gamma = 0,2$).

33. Массовая доля NaCl в почвенном растворе солончака равна 2,4%, концентрацией других солей можно пренебречь. Рассчитайте активность ионов Na⁺ в почвенном растворе. Примите, что активности ионов натрия и хлора равны. (Ответ: $a_{\text{Na}^+} = 0,24$ М/л).

34. В почвенном растворе солончака содержится 1,6% CaCl₂ и 1,5% NaCl. Найдите коэффициент активности ионов кальция. Примите, что произведение зарядов z^+z^- равно 4. (Ответ: $\gamma = 0,13$).

СЕМИНАР 3

Состав и свойства гумусовых кислот (часть 1)

Органическое вещество почвы и его роль в почвообразовании. Классификация органических веществ почв. Номенклатура соединений, входящих в состав почвенного гумуса.

Элементный состав гумусовых кислот. Выражение состава гумусовых кислот в массовых долях (%), пересчет их в мольные доли (%). Информация о составе и строении гумусовых кислот, которую можно получить при различных способах выражения их состава. Мольные (атомные) отношения в гумусовых кислотах. Выводы о строении гумусовых кислот по величинам атомных отношений. Степень окисленности гумусовых кислот.

Молекулярные массы гумусовых кислот: виды молекулярных масс и их величины, особенности определения, применение для характеристики гумусовых кислот. Расчетные методы определения молекулярных масс.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 185 – 192, 208 – 218, 232 – 236.
2. Орлов Д.С. «Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации». М.: Изд-во МГУ, 1990, с. 66 – 72, 201 - 209.

Контрольные вопросы и задачи

1. Роль органического вещества почвы в почвообразовании.
2. Источники органического вещества в почвах.
3. Какие химические соединения преобладают в разных видах источников органического вещества почвы?
4. Что такое номенклатура органических веществ почвы?

5. Перечислите основные номенклатурные группы органических веществ почвы.
6. Что такое гумус?
7. Чем обусловлена необходимость выделения групп «специфические гуминовые вещества» и «неспецифические соединения» в составе гумуса?
8. Какие вещества относятся к группе неспецифических соединений гумуса?
9. Что такое гумин, каков его состав?
10. Дайте определение понятия «гумусовые кислоты». На какие группы и как они подразделяются?
11. Какие химические элементы входят в состав гуминовых и фульвокислот?
12. Назовите среднестатистические пределы содержания основных элементов в составе гуминовых кислот (в массовых процентах).
13. Назовите среднестатистические пределы содержания основных элементов в составе фульвокислот (в массовых процентах).
14. Назовите другие (не массовые) способы выражения элементного состава гумусовых кислот.
15. Какие атомные (мольные) отношения рассчитывают для гуминовых и фульвокислот?
16. Какую информацию о строении гуминовых и фульвокислот можно получить, используя атомные (мольные) отношения?
17. Что такое графико-статистический анализ по Д. ван Кревелену? Какие диаграммы при этом строят, какие выводы о строении гуминовых и фульвокислот можно получить?
18. Что такое степень окисленности гуминовых и фульвокислот? Как ее рассчитать?
19. Каковы величины степени окисленности для C_H_4 , C_O_2 , гуминовых и фульвокислот?
20. Какую информацию можно получить по величинам молекулярных масс гумусовых кислот?

- 21.** В чем состоит сложность определения молекулярных масс гумусовых кислот?
- 22.** Как рассчитать простейшую формулу гуминовой и фульвокислоты?
- 23.** Какую молекулярную массу можно определить по простейшей формуле?
- 24.** Сколько атомов азота должна содержать молекула гумусовой кислоты и почему?
- 25.** Определите понятия: структурная ячейка, молекула гумусовой кислоты, простые ассоциаты молекул, сложные ассоциаты молекул.
- 26.** Перечислите средние молекулярные массы, которые рассчитывают для гумусовых кислот. Напишите соответствующие уравнения, укажите показатели, по которым эти массы рассчитывают.
- 27.** Различаются ли величины молекулярных масс гуминовой и фульвокислоты, найденные разными методами? Приведите примеры.
- 28.** Препарат фульвокислоты дерново-подзолистой почвы содержит (в массовых долях) 34,9% углерода, 4,4% водорода, 3,6% азота, 57,1% кислорода и 9% золы. Найдите число молей каждого элемента на 100 г беззольного препарата фульвокислоты. (Ответ: С - 3,2 моль/100 г., Н - 4,8 моль/100 г., N – 0,3 моль/100 г., O – 3,9 моль/100 г.)
- 29.** Препарат гуминовой кислоты из гумусового горизонта серой лесной почвы содержит (в массовых долях) 54,5% углерода, 4,3% водорода, 3,4% азота, 37,8% кислорода. Найдите число молей каждого элемента в 100 граммах препарата. Рассчитайте элементный состав гуминовой кислоты в мольных процентах. (Ответ: С - 4,5 моль/100 г., 39 моль. %; Н - 4,3 моль/100 г., 38 моль. %; N – 0,2 моль/100 г., 2 моль. %; O – 2,4 моль/100 г., 21 моль. %).
- 30.** Фульвокислота из горизонта А1 чернозема содержит (в массовых долях): С – 46,9%, Н – 4,4%, N – 3,1%, O – 45,6%. Составьте простейшую формулу фульвокислоты. (Ответ: $C_{39}H_{44}N_2O_{29}$).
- 31.** Гуминовая кислота из горизонта А1 чернозема типичного имеет следующий элементный состав (в массовых долях): С – 59,1%, Н – 3,5%, N – 4,4%, O

– 33,0%. Составьте простейшую формулу гуминовой кислоты, принимая, что каждая ее молекула содержит 4 атома азота. (Ответ: $C_{65}H_{47}N_4O_{28}$).

32. Гуминовая кислота из гумусового горизонта каштановой почвы имеет следующий элементный состав (массовые доли): С – 54,4%, Н – 3,6%, N – 4,3%, О – 37,7%. Найдите минимальную молекулярную массу гуминовой кислоты при условии, что в каждую молекулу ГК входит 3 атома азота. (Ответ: 1002 г/моль).

33. Фульвокислота из горизонта А1 серой лесной почвы содержит (массовые доли): С – 44,4%, Н – 4,8%, N – 3,4%, О – 47,4%. Рассчитайте степень окисленности данной фульвокислоты. (Ответ: $w = 0,32$).

СЕМИНАР 4

Состав и свойства гумусовых кислот (часть 2)

Структурные фрагменты молекул гумусовых кислот, основные способы их определения. Продукты гидролиза и окисления гумусовых кислот. Анализ строения гумусовых кислот на основе их химической деструкции.

Электронные спектры гумусовых кислот. Оценка интенсивности и тоналности окраски гумусовых кислот по спектрам поглощения. Показатели оптических свойств и их величины.

Значение органоминеральных взаимодействий в почве. Функциональные группы гуминовых веществ, их роль в процессах образования органоминеральных соединений.

Природа и формы связи гуминовых веществ с минеральными компонентами почв. Простые (гетерополярные) и комплексно-гетерополярные соли гумусовых кислот по Л.Н. Александровой.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 218 – 229, 242 – 243, 259 - 275.

Контрольные вопросы и задачи

1. Назовите основные методы химической деструкции гуминовых и фульвокислот.
2. Как и для чего проводят гидролиз гумусовых кислот?
3. Как рассчитать степень гидролиза гумусовых кислот?
4. Каковы величины степени гидролиза гуминовых кислот дерново-подзолистых почв и типичного чернозема, степени гидролиза фульвокислот тех же почв?
5. Назовите основные структурные фрагменты, высвобождаемые из гумусовых кислот в результате кислотного гидролиза.
6. В чем состоит способ окисления гумусовых кислот перманганатом калия? Какова цель его проведения?
7. Напишите реакцию окисления гуминовой кислоты перманганатом калия.
8. Что такое бензолполикарбоновые кислоты (БПК)? Каково их строение? Приведите примеры.
9. Каковы средние величины выхода БПК для фульвокислот, гуминовых кислот?
10. В каких диапазонах электромагнитного излучения изучают электронные и молекулярные спектры гумусовых кислот?
11. Что такое спектр поглощения? Какие координаты используют для графического изображения спектров поглощения гумусовых кислот?
12. Какую окраску имеют гуминовые и фульвокислоты?
13. Какой характер имеют графические изображения спектров поглощения гумусовых кислот?
14. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера и напишите соответствующее уравнение.
15. Что такое молярный коэффициент погашения?

- 16.** Что такое коэффициент экстинкции? Объясните необходимость его использования при изучении спектров поглощения гумусовых кислот.
- 17.** Каковы средние значения E-величин гуминовых кислот и фульвокислот основных типов почв зонального ряда?
- 18.** Какой показатель характеризует интенсивность окраски гумусовых кислот, а какой – ее тональность?
- 19.** Как влияет тональность окраски гумусовых кислот на характер кривой спектра поглощения?
- 20.** Как рассчитывают коэффициент цветности Q по Шпрингеру и коэффициент цветности α ? В чем состоит их различие?
- 21.** Объясните, какие особенности химического строения гумусовых кислот определяют интенсивность и тональность их окраски. Какие выводы о структурном строении гумусовых кислот можно сделать по спектрам поглощения?
- 22.** Влияет ли реакция среды на интенсивность окраски гуминовых и фульвокислот? Объясните причины наличия или отсутствия этого влияния.
- 23.** Почему после выделения гумусовых кислот необходима их диагностика и идентификация?
- 24.** Перечислите обязательные диагностические признаки, используемые для идентификации гумусовых кислот. Каковы величины показателей, характеризующих эти признаки?
- 25.** Какие соединения в почве называют органоминеральными? Какие – минералорганическими?
- 26.** В чем состоит значение реакций взаимодействия между органическими и минеральными компонентами почвы?
- 27.** Чем обусловлено многообразие органоминеральных соединений в почвах?
- 28.** Перечислите основные функциональные группы гуминовых веществ. Каковы их структурные формулы.

29. Какие функциональные группы обуславливают кислотные свойства гуминовых и фульвокислот?
30. Перечислите виды химической связи, которые участвуют в образовании органоминеральных соединений в почве.
31. Что такое простые (гетерополярные) соли по Л.Н. Александровой (гуматы и фульваты)? Напишите реакцию их образования.
32. Нарисуйте общую схему строения простых гетерополярных солей гумусовых кислот.
33. Каков механизм образования гетерополярных солей гумусовых кислот?
34. Какие металлы образуют с гумусовыми кислотами комплексно-гетерополярные соли?
35. Напишите реакции образования комплексно-гетерополярных солей по Л.Н. Александровой. В чем заключается двойственность их природы?
36. Нарисуйте структурные формулы возможных связей металлов с карбоксильными группами гумусовых кислот.
37. Какие позиции могут занимать ионы железа и алюминия в анионной части молекул гумусовых кислот. Нарисуйте соответствующие структурные формулы.
38. Оптическая плотность раствора гумата натрия равна 1,0 при толщине поглощающего слоя 3 см. Найдите концентрацию гумата натрия в растворе, если коэффициент экстинкции ($E_{1cm}^{0,001\%}$) равен 0,12. Концентрацию гумата натрия выразите в мг/100 мл раствора. (Ответ: 2,8 мг/100 мл).
39. Концентрация фульвата натрия в растворе равна 0,01%. Оптическая плотность того же раствора, измеренная при длине волны 465 нм и толщине поглощающего слоя 5 см, оказалась равной 0,9. Найдите коэффициент экстинкции (E-величину) в расчете на стандартную концентрацию 10 мг/л раствора. (Ответ: $E_{465nm,1cm}^{10mg/l} = 0,02$).

СЕМИНАР 5

Гумусное состояние почв

Определение группового и фракционного состав гумуса по И.В. Тюрину. Закономерности формирования группового и фракционного состава гумуса в почвах разных типов.

Общие правила гумусообразования. Гумусное состояние почв и его показатели. Содержание и запасы гумуса в главных типах почв. Распределение гумуса по почвенным профилям. Зависимость группового состава гумуса от степени гидроморфизма, почвообразующей породы, биологической активности почв, степени насыщенности основаниями, состава обменных катионов.

Способы регулирования гумусного состояния пахотных почв.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 259 - 261, 268 – 270, 283 – 298.
2. Орлов Д.С., Гришина Л.А. «Практикум по химии гумуса». М.: Изд-во МГУ, 1981, с. 95 – 99.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие основные черты формирования почвенного гумуса выделил И.В. Тюрин?
2. Что такое групповой состав гумуса?
3. Перечислите важнейшие группы гумуса по И.В. Тюрину.
4. Что такое фракция применительно к гумусовым веществам?
5. Перечислите фракции гумусовых веществ, которые выделяют И.В. Тюрин и В.В. Пономарева.
6. Для чего проводят декальцирование? Какие фракции при этом переходят в раствор?

7. Какие фракции экстрагируются из декальцированной почвы при обработке 0,1н NaOH?
8. Какая форма гумусовых веществ преобладает в почвенном образце после декальцирования, а какая – после обработки 0,1н NaOH? Напишите соответствующие реакции.
9. Какое свойство гуминовых и фульвокислот используют для их разделения?
10. Для чего производят непосредственную NaOH-вытяжку?
11. Каким образом определяют содержание гуминовых кислот, связанных с кальцием?
12. Перечислите полный набор фракций гуминовых и фульвокислот.
13. Какой показатель используют для количественной характеристики типа гумуса? Какие типы гумуса выделяют?
14. Какие типы гумуса характерны для основных почв зонального ряда?
15. Какие факторы способствуют увеличению гуматности гумуса?
16. Перечислите закономерности формирования фракционного состава гумусовых кислот в зональном ряду почв.
17. Перечислите закономерности формирования группового и фракционного состава гумусовых кислот в профиле почв.
18. Перечислите и разъясните общие правила гумусообразования.
19. Что такое система показателей гумусного состояния почв, и для чего ее используют?
20. Перечислите показатели гумусного состояния почв.
21. Назовите средние величины содержания гумуса и его запасов в гумусовых горизонтах основных почв зонального ряда.
22. Что такое оптимальное гумусное состояние почв?
23. Каковы главные причины потерь гумуса почвами?
24. Способы оптимизации гумусного состояния почв.

25. В горизонте А1 чернозема типичного содержание гумуса составляет 5,0%. Содержание в гумусе углерода гуминовых кислот равно 0,7%. Рассчитайте степень гумификации органического вещества почвы. (Ответ: 24%).

СЕМИНАР 6

Соединения кремния в почвах

Содержание кремния в почвах разных типов. Группы соединений кремния в почвах: оксиды кремния, ортокремниевая кислота, силикаты и алюмосиликаты. Свойства ортокремниевой кислоты. Миграционная способность соединений кремния как функция рН и степени гидратации.

Слоистые алюмосиликаты, строение их кристаллических решеток. Структура и свойства минералов групп каолинита, слюд, монтмориллонита, почвенных хлоритов, вермикулита. Трансформация глинистых минералов при почвообразовании.

Влияние отдельных минералов на физические свойства почв, емкость катионного обмена, фиксацию калия и адсорбцию гумусовых кислот.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с.149 - 173.
2. Трофимов С.Я., Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. «Минеральные компоненты почв». Тула. Изд. Гриф и К. 2007, с. 5 - 42, 77 - 82.

Контрольные вопросы и задачи

1. Назовите источники кремния в почвах. Каково среднее содержание кремния в почвах?
2. Какова роль соединений кремния в почвах?

3. Перечислите формы соединений кремния в твердых фазах почв.
4. Назовите две разновидности минеральных соединений оксида кремния.
5. От чего зависит растворимость кремнезема и концентрация кремния в почвенном растворе?
6. В каких формах могут находиться кремниевые кислоты в растворе?
7. Напишите формулу ортокремниевой кислоты.
8. Напишите уравнение Гендерсона-Хассельбаха для ортокремниевой кислоты.
9. Как изменяется соотношение протонированных и депротонированных форм ортокремниевой кислоты в связи с изменением pH?
10. От чего зависит адсорбция кремнекислоты на твердых поверхностях почв?
11. В чем заключается процесс десиликации? В каких почвах происходит активный процесс десиликации?
12. На какие группы можно разделить почвенные минералы по их происхождению?
13. Какими минералами в основном представлены тонкодисперсные фракции почв?
14. Какие минералы называют глинистыми и почему? Как еще называют эти минералы и почему?
15. Перечислите группы минералов, которые относят к слоистым алюмосиликатам.
16. Что такое координационное число? Что такое координационный многогранник?
17. Что такое изоморфизм? Приведите примеры разных видов изоморфизма
18. Какими типами координационных многогранников представлены глинистые минералы?

- 19.**Опишите строение и свойства тетраэдра как координационного многогранника. Напишите его формулу.
- 20.**Опишите строение и свойства октаэдра как координационного многогранника. Напишите его формулу.
- 21.**Как образуется гексагональная тетраэдрическая сетка?
- 22.**Как образуется гексагональная октаэдрическая сетка?
- 23.**Объясните различия между диоктаэдрическими и триоктаэдрическими структурами.
- 24.**Что такое пакет и межпакетный промежуток?
- 25.**Перечислите принципы кристаллохимической классификации минералов.
- 26.**Перечислите минералы группы каолинита.
- 27.**Какой тип пакета у каолинита, из каких слоев он состоит? Напишите формулу каолинита.
- 28.**Как связаны между собой слои в пакете каолинита? Какая связь между пакетами в каолините?
- 29.**Как особенности строения каолинита влияют на сорбционные свойства почв, величину ЕКО? Приведите среднее значение емкости катионного обмена каолинита.
- 30.**Перечислите минералы группы монтмориллонита. Что такое «смектиты»?
- 31.**Какой тип пакета у монтмориллонита, из каких слоев он состоит? Напишите формулу монтмориллонита.
- 32.**Как связаны между собой слои в пакете монтмориллонита? Какая связь между пакетами в монтмориллоните?
- 33.**Какова природа возникновения отрицательного заряда пакета монтмориллонита?

- 34.** Как особенности строения монтмориллонита влияют на сорбционные свойства почв, величину ЕКО? Приведите среднее значение емкости катионного обмена монтмориллонита.
- 35.** Перечислите минералы группы слюд и иллитов, опишите их строение и свойства.
- 36.** Как возникает заряд в минералах группы слюд?
- 37.** Какие минералы являются главным источником калия в почвах?
- 38.** Какой тип решетки у вермикулита?
- 39.** Какой тип строения кристаллической решетки у хлоритов?
- 40.** Какой добавочный слой присутствует в структуре хлорита, в отличие от трехслойных минералов?
- 41.** Перечислите возможные механизмы трансформации слоистых силикатов.
- 42.** В почвенном растворе концентрация ортокремниевой кислоты составляет 0,65 моль/л. Найдите значение рН, при котором количество однозарядного аниона ортокремниевой кислоты будет в 10 раз меньше, чем количество недиссоциированной формы той же кислоты. $K_1 (H_4SiO_4) = 10^{-9,9}$. (Ответ: рН=8,9).
- 43.** В почвенном растворе концентрация ортокремниевой кислоты равна 0,002 моль/л. Найдите значение рН, при котором в 1 литре раствора будет содержаться 96 мг недиссоциированной формы ортокремниевой кислоты. $K_1 (H_4SiO_4) = 10^{-9,9}$. (Ответ: рН=9,9)

СЕМИНАР 7

Катионный обмен в почвах. Общие положения, терминология, показатели

Почвенный поглощающий комплекс (ППК), составляющие его компоненты. Виды адсорбционных центров: планарные поверхности, сколы кри-

сталлов, аморфные и кристаллические оксиды и гидроксиды железа, алюминия, кремния, функциональные группы гуминовых веществ. Механизмы формирования постоянных и рН-зависимых зарядов на поверхности почвенных компонентов.

Катионный обмен в почвах. Показатели, характеризующие катионообменную способность почв. Емкость катионного обмена (ЕКО) и ее виды. Зависимость величины ЕКО от гранулометрического состава почв, содержания органического вещества, минералогического состава, рода насыщающего катиона и реакции среды. Емкость катионного обмена главнейших типов почв.

Обменные катионы и обменные основания. Состав обменных катионов разных типов почв. Влияние состава обменных катионов на свойства почв. Методы оптимизации состава обменных катионов в почвах.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 88 - 96, 108 - 106.
2. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 5 - 20, 29 - 31.

Контрольные вопросы и задачи

1. Перечислите виды поглотительной способности почв по К. К. Гедройцу, объясните механизмы поглощения.
2. Что такое ионный обмен в почвах? Дайте определение.
3. Что такое катионный обмен в почвах?
4. Происходит ли в почве анионный обмен?
5. Что такое почвенный поглощающий комплекс (ППК)?
6. Напишите реакцию ионного обмена Ca^{2+} (в ППК) и K^+ (в почвенном растворе), Al^{3+} (в ППК) и Mg^{2+} (в почвенном растворе). Определите в каждой реакции валентность ППК как анионной части условной молекулы ППК-катион.

7. Напишите реакцию катионного обмена в общем виде.
8. Перечислите показатели, характеризующие катионообменную способность почв.
9. Какие катионы могут присутствовать в почве в обменном состоянии? Перечислите наиболее важные обменные катионы в почвах.
10. Что такое обменные основания?
11. Дайте определение понятия «емкость катионного обмена (ЕКО)». Показателем каких свойств почвы является ЕКО?
12. Назовите единицы измерения ЕКО, в том числе в системе СИ.
13. Назовите средние величины ЕКО каолинита, монтмориллонита, гуминовых кислот, гумусовых горизонтов дерново-подзолистой почвы и чернозема.
14. Какие виды ЕКО определяют в почвах? Дайте их определения и объясните необходимость определения ЕКО разных видов. Какова область применения каждого вида?
15. Перечислите механизмы формирования постоянных зарядов в ППК.
16. Приведите примеры изоморфных замещений, в результате которых образуются положительные или отрицательные заряды.
17. Перечислите механизмы формирования рН-зависимых зарядов в ППК.
18. Какие минеральные компоненты почвы способны к образованию переменного заряда?
19. Какие функциональные группы органических соединений почвы способны к образованию рН-зависимого заряда? Приведите примеры образования положительных и отрицательных рН-зависимых зарядов.
20. Каково соотношение постоянного и переменного зарядов в каолините, монтмориллоните, гибbsite, аллофанах?
21. Что такое внутрисферные и внешнесферные комплексы на минеральных поверхностях почвенных компонентов? Объясните механизмы их формирования.

- 22.** Перечислите заряды, из которых складывается чистый полный заряд частицы ППК.
- 23.** Дайте определение понятия «точка нулевого заряда (ТНЗ)».
- 24.** При каком условии почва проявляет катионообменную способность, а при каком – анионообменную?
- 25.** Как рассчитать степень насыщенности и ненасыщенности почв основаниями?
- 26.** Приведите примеры почв, насыщенных основаниями, и почв, ненасыщенных основаниями. Какой состав обменных катионов характерен для каждой почвы?
- 27.** Приведите примеры благоприятного и неблагоприятного влияния обменных катионов на свойства почв.
- 28.** Какие почвы диагностируют по высокому содержанию обменного натрия?
- 29.** Какие мелиоративные приемы применяют для оптимизации состава обменных катионов почв (приведите примеры, объясните химизм процесса мелиорации)?
- 30.** Для чего и как рассчитывают показатель адсорбируемости натрия?
- 31.** В горизонте А1 дерново-подзолистой почвы определено следующее количество обменных катионов (ммоль экв в расчете на 100 г воздушно-сухой навески): Ca^{2+} - 4,2; Mg^{2+} - 2,6; K^{+} - 0,9; H^{+} - 1,2; Al^{3+} - 0,5. Гидролитическая кислотность равна 3,6 ммоль экв/100г. Найдите степень ненасыщенности почвы основаниями. (Ответ: 32%).
- 32.** При обработке почвы 1,0 н раствором BaCl_2 было вытеснено следующее количество обменных катионов (ммоль экв/100 г воздушно-сухой почвы): Ca^{2+} - 1,34; Mg^{2+} - 0,49; K^{+} - 0,26; H^{+} - 1,24; Al^{3+} - 2,77. Гидролитическая кислотность равна 4,32 ммоль экв/100 г. Найдите сумму обменных катионов и сумму обменных оснований. (Ответ: 6,1 ммоль экв/100 г, 2,1 ммоль экв/100 г.).

33. Емкость катионного обмена (ЕКО) почвенной пробы, определенная стандартным методом, равна 11,6 ммоль экв/100 г, дифференциальная (рН-зависимая) емкость для той же почвы составила 1,3 ммоль экв/1 ед. рН. Найдите ЕКО для данной почвы при рН = 8,2. (Ответ: 13,8 ммоль экв/100 г.).

34. Стандартная емкость катионного обмена серой лесной почвы равна 14,6 ммоль экв/100 г. ЕКО, найденная при рН = 8,2, составила 18,8 ммоль экв/100 г. Найдите дифференциальную (рН-зависимую) емкость катионного обмена. (Ответ: 2,5 ммоль экв/ед. рН).

35. В слое 0 – 20 см распаханного солонца средняя величина ЕКО составляет 26 ммоль экв/100 г, доля обменного натрия в составе обменных катионов равна 14% (в среднем). Найдите количество гипса, эквивалентное замещению Na на Ca, если допустимое остаточное количество обменного натрия составляет 3% от суммы обменных катионов. (Ответ: 2,5 г $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на 1 кг почвы).

36. Нуждающийся в мелиорации слой солонца имеет плотность сложения 1,3 г/см³, содержит обменного натрия 6 ммоль экв/100 г почвы. Мощность слоя 20 см. Сколько нужно внести гипса на 1 га, чтобы содержание внесенного кальция было эквивалентно вытесняемому натрию. Остаточное количество ионов натрия в ППК допустимо на уровне 0,4 ммоль экв/100 г. (Ответ: 12,5 т $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на 1 га почвы).

СЕМИНАР 8

Катионный обмен и адсорбция в почвах.

Механизмы и закономерности

Механизмы и закономерности ионообменных процессов. Селективность катионного обмена. Влияние свойств катионов на селективность катионного обмена, коэффициент селективности. Кинетика ионного обмена.

Количественные характеристики ионообменных реакций: уравнения ионного обмена Гапона, Венслоу, Никольского. Изотермы ионного обмена. Константы обмена, их правомерность для почвенных объектов. Коэффициенты распределения.

Явление адсорбции и реакция обмена катионов: общее и различия. Уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 96 - 108.
2. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 20 - 29.

Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение понятия «селективность ионного обмена».
2. Что такое коэффициент селективности?
3. Напишите формулу для расчета коэффициента селективности для реакции ионного обмена Ca^{2+} (в ППК) и Mg^{2+} (в почвенном растворе).
4. От каких характеристик катиона зависит коэффициент селективности? Объясните, почему.
5. Как влияют свойства ППК на селективность катионного обмена?
6. Чем отличаются ряды поглощения катионов для монтмориллонита, каолинита, мусковита?
7. От чего зависит скорость катионообменных реакций в почвах?
8. Перечислите стадии осуществления реакции обмена катионов (по М.Б. Минкину).
9. Что такое изотерма ионного обмена?
10. Нарисуйте изотерму обмена Ca^{2+} и Mg^{2+} при условии, что в ППК присутствуют адсорбционные центры одного рода, а $K_{\text{Ca/Mg}}=3$.
11. Нарисуйте изотерму катионного обмена в общем виде. Каким образом в этом случае можно определить коэффициент селективности?

12. Почему нельзя описать катионообменный обмен в почвах одним уравнением? Каковы ограничения при применении конкретных уравнений?
13. Напишите уравнения ионного обмена Гапона и Никольского. В чем их основные отличия?
14. Дайте определение понятия «адсорбция».
15. Какие компоненты могут быть адсорбированы почвой?
16. Напишите уравнения адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра. Применимы ли эти уравнения к описанию катионного обмена в почвах?
17. Что такое коэффициент распределения? Как его можно определить?
18. Как соотносятся адсорбция и ионный обмен в почвах? В чем их сходство и различия?
19. Составьте уравнение для расчета константы ионного обмена при реакции:
- $$ПАl^{3+} + 3K^+ \leftrightarrow PK_3^+ + Al^{3+}.$$
20. Постройте изотерму катионного обмена ионов натрия и кальция, если константа ионного обмена $K_{Ca,Na} = 4$.

СЕМИНАР 9

Соединения алюминия в почвах

Соединения алюминия в твердой фазе почвы: оксиды, гидроксиды, простые и комплексные соли, алюмосиликаты. Положение алюминия в кристаллических решетках алюмосиликатов.

Соединения алюминия в почвенном растворе. Растворимость соединений алюминия в кислой и щелочной средах. Аквагидрокомплексы алюминия и их концентрация в почвенном растворе в зависимости от pH. Комплексные соединения алюминия с неорганическими и органическими лигандами в почвенном растворе.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 121 - 133, 266 - 282.
2. Соколова Т.А, Толпешта И.И., Трофимов С.Я. «Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе». Тула, ЗАО «Гриф и К», 2012, с.50 - 85.

Контрольные вопросы и задачи

1. Каково среднее содержание алюминия в почвах?
2. От чего зависит содержание алюминия в почвах?
3. Каково распределение алюминия по генетическим горизонтам различных типов почв?
4. Каково значение алюминия в формировании почвенных свойств и плодородия?
5. Перечислите соединения алюминия в твердой фазе почв.
6. Каким минералом представлен оксид алюминия в породах?
7. Какой минерал, соответствующий гидроксиду алюминия, чаще всего встречается в почвах? Каково его строение?
8. Что представляют собой аллофаны? Опишите их свойства.
9. Чему равны емкости катионного и анионного обмена аллофанов?
10. Какое положение занимает алюминий в кристаллических решетках слоистых алюмосиликатов? Чему равно содержание алюминия в каолините, монтмориллоните, иллитах?
11. Перечислите три группы соединений алюминия, которые являются специфическими продуктами выветривания минералов.
12. Какие группы соединений алюминия выделяют при анализе почв по схеме С.В. Зонна?

- 13.** В каком состоянии соединения алюминия могут присутствовать в почвенном растворе?
- 14.** Чем представлены коллоидные формы соединений алюминия в растворе?
- 15.** Какие соединения алюминия находятся в истинном растворе?
- 16.** От чего зависит растворимость соединений алюминия?
- 17.** В какой форме соединений находится алюминий в слабокислом растворе?
- 18.** Чему равно координационное число алюминия в кислой среде, в щелочной среде?
- 19.** Напишите уравнения последовательных стадий гидролиза алюминия в слабокислой среде при увеличении рН.
- 20.** Используя уравнение произведения растворимости (ПР, K_{sp}) гидроксида алюминия, выведите формулу для расчета концентрации алюминия в растворе, если известна величина рН раствора.
- 21.** Напишите общую формулу полимерных аквагидроксикомплексов алюминия в растворе.
- 22.** Какова структура шестичленного кольца полимера алюминия? К образованию каких структур приводит их дальнейшее объединение?
- 23.** Какие факторы влияют на образование полимеров алюминия в почвенном растворе?
- 24.** Перечислите основные комплексы алюминия с неорганическими лигандами в почвенном растворе.
- 25.** Объясните механизмы образования алюмоорганических соединений.
- 26.** Приведите примеры комплексных соединений алюминия с низкомолекулярными органическими кислотами. Какой ион в этих комплексах является центральным?

27. В чем состоит особенность образования комплексов алюминия с гумусовыми кислотами?

28. От чего зависит устойчивость комплексов алюминия с гумусовыми кислотами?

29. От чего зависит растворимость комплексов алюминия с гуминовыми кислотами?

30. Твердая часть горизонта В2 дерново-подзолистой почвы содержит 80 мг аморфного $Al(OH)_3$ в 100 г почвы. Водная вытяжка из того же горизонта кислая, $pH = 4,0$. Найдите концентрацию ионов Al^{3+} в водной вытяжке, если вытяжку готовили при соотношении почва:раствор – 1: 5. $PP_{Al(OH)_3} = 5 \cdot 10^{-33}$.
(Ответ: Al^{3+} - 55,4 мг в 1 л почвенной вытяжки).

СЕМИНАР 10

Кисотно-основные свойства почв

Виды почвенной кислотности. Показатели кислотности, характеризующие различные виды кислотности почв: степень кислотности и количество кислотности. Актуальная кислотность, ее природа и показатели (pH , известковый потенциал). Природа обменной и гидролитической кислотности почв. Роль алюминия в формировании почвенной кислотности. Самопроизвольный переход почв, насыщенных водородом, в почвы, насыщенные алюминием.

Природа щелочности почв, виды щелочности. Карбонатно-кальциевая система.

Буферность почв по отношению к кислотам и основаниям.

Величины кислотности главнейших типов почв России и сопредельных стран. Способы регулирования почвенной кислотности.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с.133 - 148, 180 - 185
2. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. «Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Тула, ЗАО «Гриф и К», 2012, с. 5 - 49.
3. «Теория и практика химического анализа почв». Под ред. Воробьевой Л.А. М.: Изд-во Геос, 2006, с. 337 - 342.

Контрольные вопросы и задачи

1. Перечислите естественные и антропогенные факторы подкисления почв.
2. Назовите области распространения кислых почв.
3. Назовите интенсивные и экстенсивные показатели, которые используют для характеристики кислотности почв.
4. Перечислите виды почвенной кислотности.
5. Что характеризует актуальная кислотность?
6. Какие показатели используют для характеристики актуальной кислотности?
7. Назовите методы определения актуальной кислотности.
8. Какие компоненты создают актуальную кислотность почвенного раствора? Выделите главный компонент.
9. От чего зависит количество угольной кислоты в почвенном растворе?
10. Как рассчитать количество CO_2 в растворе, если известно его содержание в воздухе?
11. Напишите уравнение реакции диссоциации угольной кислоты. Запишите константы диссоциации для каждой ступени диссоциации.

12. Какие величины рН характерны для почв зонального ряда? Объясните изменение актуальной кислотности в зональном ряду почв.
13. Какие процессы изменяют величину рН при разбавлении почвенного раствора?
14. Выведите формулу известкового потенциала на основе реакции обмена, используя закон действующих масс.
15. В чем преимущество известкового потенциала как показателя актуальной кислотности?
16. На какие виды подразделяется потенциальная кислотность?
17. Как определяются интенсивный и экстенсивный показатели обменной кислотности?
18. Как определяют обменную кислотность, какими ионами она обусловлена?
19. Какой ион, преимущественно, создает обменную кислотность гумусовых горизонтов, какой - малогумусовых горизонтов?
20. Как определяют гидролитическую кислотность? Какими ионами она обусловлена?
21. Напишите реакции определения гидролитической кислотности.
22. Дайте определение общей потенциальной кислотности, рН-зависимой кислотности.
23. Какие компоненты участвуют в формировании необменной кислотности?
24. Основываясь на реакциях обмена, объясните, почему величина гидролитической кислотности больше обменной.
25. Перечислите способы мелиорации кислых почв.
26. Напишите химическую реакцию, которая происходит при известковании кислых почв.
27. Почему нельзя применять для мелиорации кислых почв гипс?

- 28.** В каких единицах выражают дозы извести для мелиорации кислых почв?
- 29.** Какие данные необходимы для расчета дозы извести при мелиоративных мероприятиях?
- 30.** Перечислите компоненты карбонатно-кальциевой системы в почвах.
- 31.** Какие процессы определяют равновесие в карбонатно-кальциевой системе?
- 32.** Напишите, чему равна активность ионов кальция, исходя из произведения растворимости карбоната кальция.
- 33.** Выведите уравнение для расчета величины рН, если известно значение парциального давления углекислого газа в почве.
- 34.** Какое значение рН могут иметь карбонатные почвы в равновесии с атмосферой?
- 35.** Перечислите, какие компоненты могут создавать щелочность почв.
- 36.** Чем, в основном, обусловлена щелочность большинства почв?
- 37.** В каких почвах отмечено самое высокое значение рН?
- 38.** Что такое кислотно-основная буферность? От каких свойств почв зависит ее величина?
- 39.** Назовите методы определения кислотно-основной буферности.
- 40.** С чем связано отличие буферности почвы в природных условиях и буферности почв, определяемой в лаборатории?
- 41.** Что отражает кривая кислотно-основной буферности почвы?
- 42.** Приведите экстенсивный показатель буферности. В каких единицах выражают этот показатель?
- 43.** Что такое буферная емкость? В каких единицах её выражают?
- 44.** Как рассчитать интенсивность буферности? Приведите уравнение, которое используется для расчета интенсивности буферности.

- 45.** Почему интенсивность буферности нельзя характеризовать одним значением?
- 46.** Перечислите основные возможные буферные реакции, протекающие при взаимодействии почв с кислотой.
- 47.** Какие буферные зоны предложил выделять Ульрих?
- 48.** В составе почвенного воздуха CO_2 составляет 9 % по объему. Найдите величину pH почвенного раствора, если влиянием других компонентов можно пренебречь. K_{H} для $\text{CO}_2 = 0.0344$; константы диссоциации для H_2CO_3 : $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$ (Ответ: pH=4,4).
- 49.** Для определения обменной кислотности использовали вытяжку 1н KCl. При титровании установлено, что в вытяжке присутствует HCl с концентрацией 0,001 М/л. Найдите величину pH KCl-вытяжки, опираясь на ионную силу раствора и уравнение Дебая-Хюккеля, принимая: $A=0,5$; $B=1$; $z^2 = 1$; вторым членом уравнения можно пренебречь. (Ответ: pH = 3,2).
- 50.** Гидролитическая кислотность горизонта $A_{\text{пах}}$ дерново-подзолистой почвы равна 5,0 ммоль экв/100 г почвы. Мощность горизонта $A_{\text{пах}}$ – 20 см. Найдите количество CaCO_3 , необходимое для полной нейтрализации гидролитической кислотности почвы в расчете на 1 кг почвы. Рассчитайте сколько с той же целью нужно внести CaCO_3 на 1 га, если плотность сложения горизонта $A_{\text{пах}}$ равна 1,2 г/см³. (Ответ: 2, 5 г/кг, 6,0 т/га).
- 51.** В почвенном растворе горизонта В чернозема карбонатного концентрация ионов кальция составляет 0,002 моль/л. Рассчитайте величину pH почвенного раствора, если концентрация CO_2 в почвенном воздухе составляет 2,5% (по объему), а реакция среды обусловлена только карбонатно-кальциевой системой. K_{H} для $\text{CO}_2 = 0.0344$; константы диссоциации для H_2CO_3 : $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$; $\text{PP CaCO}_3 = 3,8 \cdot 10^{-9}$. (Ответ: pH = 7,0).

СЕМИНАР 11

Окислительно-восстановительные режимы и процессы в почвах

Значение окислительных и восстановительных процессов в почвообразовании и плодородии почв. Окислительно-восстановительные системы в почвах. Роль кислорода, органического вещества, соединений железа, марганца в формировании окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). Роль воды в окислительно-восстановительных реакциях. Почвенная биота и окислительно-восстановительные процессы.

Окислительно-восстановительный потенциал, уравнение Нернста. Стандартный, нормальный, кажущийся, формальный потенциалы. Влияние окислительно-восстановительного потенциала на соединения элементов с переменной валентностью. Диаграммы состояния соединений Fe и Mn в зависимости от pH и ОВП.

Окислительно-восстановительные режимы почв и их типизация. Окислительно-восстановительные режимы автоморфных и гидроморфных почв. Особенности окислительно-восстановительных режимов затопленных почв. Меры по регулированию окислительно-восстановительного состояния почв.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 332 - 353, 356 – 371.

Контрольные вопросы и задачи

1. Существует ли окислительно-восстановительный потенциал в почве или он возникает во время измерения?

2. Что отражает окислительно-восстановительный потенциал в почве?
3. Какие окислительно-восстановительные процессы протекают в почве?
4. Могут ли протекать окислительно-восстановительные реакции в хорошо аэрируемых почвах, таких как чернозёмы?
5. Идут ли реакции окисления в процессе гумусообразования?
6. Обязательное условие окислительно-восстановительных реакций (по Никольскому).
7. Напишите термодинамическое уравнение Нернста для окислительно-восстановительной реакции в растворе.
8. Напишите уравнение Нернста, в котором рассматриваются концентрации, а не активности ионов.
9. Напишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительных реакций, в которых участвует протон.
10. Чему равен нормальный (стандартный) потенциал окислительно-восстановительной системы?
11. Чему равен нормальный (стандартный) потенциал системы, если в реакции участвует протон? Чему должна быть равна активность протона?
12. В чем заключается отличие термодинамического стандартного (нормального) потенциала от кажущегося стандартного потенциала?
13. Чему равен формальный потенциал окислительно-восстановительной системы?
14. Дайте определение окислительной (или восстановительной) емкости почвы.
15. Назовите основные окислительно-восстановительные пары, содержащиеся в почве.

16. Какова роль кислорода, содержащегося в почвенном растворе, воде и продуктах жизнедеятельности микрофлоры?
17. От чего зависят граничные значения ОВП в почве?
18. Напишите реакцию окисления воды и формулу, по которой может быть вычислен потенциал для этой реакции.
19. Какие условия должны быть приняты во внимание для вычисления верхнего возможного значения потенциала воды?
20. Чему равна верхняя и нижняя границы потенциала воды в почве?
21. Что произойдет, если будет превышена верхняя граница устойчивости воды?
22. Приведите диапазон возможных значений потенциала в почвах.
23. Нарисуйте график зависимости $E_h - pH$ для системы вода - кислород.
24. Приведите значения окислительных потенциалов различных почв.
25. Как влияет увлажнение, содержание гумуса, величины кислотности на потенциал почвы?
26. Назовите основные классификации окислительно-восстановительных режимов в почвах.
27. Почему в классификации А.И.Перельмана учитывается содержание сероводорода?
28. Какие группировки почв по ОВ режимам выделил И.С. Кауричев?
29. Какие зоны окислительно-восстановительных процессов в почвах южно-таежной зоны выделил Д.С. Орлов?
30. Как влияет окислительно-восстановительный потенциал на состояние и поведение соединений железа в почвах?
31. Как влияет окислительно-восстановительный потенциал на состояние и поведение соединений марганца в почвах?
32. Какие существуют методы регулирования окислительно-восстановительных режимов?

33. Почвенный раствор насыщен по отношению к $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и содержит $1,9 \cdot 10^{-9}$ моль/л гидроксида железа. Содержание Fe^{2+} в растворе составляет $0,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Чему равен окислительно-восстановительный потенциал раствора, если стандартный потенциал пары $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ равен 0.77 В. Содержанием других солей в растворе можно пренебречь, (Ответ: $E_h = 0.61$ В).

34. ОВП почвенного раствора дерново-подзолистой почвы с $\text{pH} = 4$ составлял 0,650 В. После известкования величина pH повысилась до 6. Рассчитайте величину ОВП в почвенном растворе после известкования. (Ответ: $E_h = 0.534$ В).

СЕМИНАР 12

Оптические свойства почв и почвенных компонентов

Цвет почвы как важный морфологический признак почвы. Почвенные компоненты, формирующие цвет почвы. Способы оценки цвета почвы: визуальный и инструментальный. Визуальный метод стандартов (атлас Манселла). Инструментальный метод; международная система измерения цвета.

Спектральная отражательная способность почв и её показатели: спектральный коэффициент отражения и коэффициент яркости. Спектры отражения главных групп почв. Влияние содержания и состава гумуса на коэффициенты отражения. Соединения железа и окраска почвы. Использование отражательной способности почв при дистанционных измерениях.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почвы». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 43 - 48, 226 - 232.
2. Караванова Е.И. «Оптические свойства почв и их природа», М.: Изд-во МГУ, 2003, с. 105 – 117.

Контрольные вопросы и задачи:

1. Значение окраски почвенных горизонтов при диагностике и классификации почв.
2. Перечислите основные педоморфные элементы в почвах.
3. Какие вещества называют «почвенными пигментами»?
4. Какое влияние на окраску почвы оказывают соединения углерода, марганца, железа?
5. Визуальные методы определения окраски, их недостатки. Возможности стандартизации.
6. В какой области спектра изучают спектральную отражательную способность почв?
7. Для характеристики какого отражения применяют коэффициенты отражения и яркости?
8. Что такое коэффициент отражения? Как его рассчитывают?
9. Что такое коэффициент яркости? Как его определяют?
10. Что характеризует интегральный коэффициент отражения?
11. Что характеризует спектральный коэффициент отражения?
12. Изобразите основные типы кривых спектральной отражательной способности почв. Каковы их особенности?
13. Чем обусловлена окраска перегнойно-аккумулятивных горизонтов?
14. Как зависит отражательная способность почв от содержания гумуса?
15. В какой области спектра органическое вещество оказывает наибольшее влияние на отражательную способность почв?
16. Каким уравнением описывается зависимость спектрального коэффициента отражения ρ_{750} от содержания органического вещества?
17. Какое влияние на отражательную способность почв оказывают карбонаты, легкорастворимые соли?
18. Какие закономерности характерны для величин интегрального коэффициента отражения в зонально-генетическом ряду почв?

ПРОГРАММА ПРАКТИКУМА

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

Характеристика гумусовых кислот почвы по поглощению света в видимой части спектра

Групповой и фракционный состав гумуса. Номенклатурная схема органических веществ почвы по Д. С. Орлову. Определение понятий гумус, специфические гуминовые вещества, гумусовые кислоты. Групповой состав гумуса и фракционный состав групп гумуса по И. В. Тюрину. Схема фракционирования органического вещества почвы (метод В. В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой). Набор фракций гуминовых кислот и фульвокислот. Закономерности изменения группового и фракционного состава в зональном ряду почв и по почвенному профилю. Изменение показателя типа гумуса в почвах зонального ряда. Общие правила гумусообразования по Д. С. Орлову. Система показателей гумусного состояния почв. Величины содержания углерода и гумуса в почвах зонального ряда.

Оптические свойства гумусовых кислот. Окраска гумусовых веществ и приемы ее характеристики. Спектры поглощения гумусовых веществ в видимой области. Крутизна спектральных кривых, коэффициенты цветности. Почвенные пигменты и их спектрофотометрические характеристики.

Интенсивность поглощения света, молярные коэффициенты погашения и E-величины растворов гуминовых и фульвокислот различных типов почв. Количественное определение концентрации гумусовых кислот почв методами спектрофотометрии. Применимость закона Бугера-Ламберта-Бера к растворам гуминовых и фульвокислот, отклонения от него. Способы расчета концентрации гумусовых кислот по величинам оптической плотности и коэффициентам экстинкции.

Основы спектрофотометрии. Взаимодействие света и вещества. Спектры поглощения. Количественные закономерности поглощения света веществом, закон Бугера-Ламберта-Бера и отклонения от него. Молярный коэффициент погашения: физический смысл, единицы измерения. Источник излучения в спектрофотометре, светофильтры, кюветы. Порядок работы при количественных измерениях, подбор кювет.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 186 – 192, 226 - 229, 283 - 298.
2. Орлов Д.С., Гришина Л.А. «Практикум по химии гумуса». М.: Изд-во МГУ, 1981, с. 99 – 100.
3. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 69 - 85.
4. «Физико-химические методы исследования почв». М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 126 - 134, 137 – 140, 167 - 173.

Содержание работы

1. Извлечение из декарбонизированной почвы гумусовых кислот, разделение гуминовой кислоты и фульвокислоты в экстракте.
2. Определение содержания гуминовой кислоты и фульвокислоты в 0,1н NaOH-вытяжке по величинам оптической плотности D_{465} .
3. Характеристика свойств гуминовой и фульвокислоты по спектрам поглощения в диапазоне длин волн 400 - 750 нм (видимая область спектра).

Порядок выполнения работы

1. Подготовьте раствор NaOH для последующего растворения ГК на фильтре. Для этого налейте в стеклянный стакан объемом 150 мл приблизительно 100 мл 0,1н раствора NaOH и поставьте на плитку. Раствор следует нагреть до 60-70°C.
2. **Приготовление щелочной вытяжки из почвы**

- Возьмите на технических весах навеску декальцированной почвы (массу навески узнайте у преподавателя). Запишите номер образца и массу навески в таблицу 2.
- Перенесите навеску в коническую плоскодонную колбу объемом 250 мл и прилейте цилиндром 100 мл 0,1н раствора NaOH.
- Добавьте в колбу на кончике лопаточки сернокислый натрий для осаждения коллоидов и получения прозрачного раствора.
- Закройте колбу резиновой пробкой и взболтайте на ротаторе в течение 45 минут. Снимите колбу с ротатора.
- Отцентрифугируйте 50 – 70 мл почвенной суспензии в двух пластиковых центрифужных стаканчиках при 6000 об./мин. в течение 10 минут.

Ознакомьтесь с порядком работы на лабораторной центрифуге. Обратите внимание, что стаканчики должны быть предварительно уравновешены на технических весах и установлены в противоположные ячейки.

- Осторожно слейте, не взбалтывая, надосадочную жидкость из центрифужных стаканчиков в стеклянный стакан объемом 100 мл.

3. Разделение гуминовых кислот и фульвокислот

- Возьмите пипеткой 25 мл вытяжки и перенесите в стакан емкостью 100 мл.
- Поставьте стакан на плитку под тягой и подогрейте его до 60-70° С (стенки стакана сильно запотеют). Снимите стакан с плитки.
- По каплям (**очень осторожно!**) добавьте концентрированную HCl, тщательно размешивая стеклянной палочкой после каждой прибавленной капли, пока величина рН раствора не опустится до 1-2. Для проверки значения рН используйте универсальную индикаторную бумагу (**не бросайте ее в раствор!**).
- Гуминовые кислоты в форме гуматов натрия коагулируют и осаждаются, фульвокислоты (фульваты Na) остаются в растворе. Дождитесь, пока гуми-

новые кислоты осядут, и отфильтруйте (отделите) осадок гуминовых кислот через фильтр «белая лента».

4. Подготовка растворов гуминовых и фульвокислот к спектрофотометрированию

- Доведите рН раствора фульвокислот (фильтрат) до 10 - 12 с помощью 40% раствора NaOH (под тягой), контролируя величину рН по универсальной индикаторной бумаге.
- Смойте, аккуратно обмывая небольшими порциями горячего 0,1н раствора NaOH осадок гуминовых кислот, оставшийся на фильтре и стенках стаканчика, где их осаждали, в мерную колбу объемом 100 мл.
- Доведите объем раствора в мерной колбе до метки 0,1н раствором NaOH.

5. Определение оптической плотности растворов гумата и фульвата натрия на спектрофотометре

- Ознакомьтесь с устройством спектрофотометра и порядком работы на нем. **Строго следуйте инструкции к прибору!**
- Определите оптическую плотность растворов гуминовой кислоты и фульвокислоты в 0,1 н. NaOH при разных длинах волн (таблица 1).

Обратите внимание:

Растворы гумусовых веществ подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера при всех значениях длин волн до величин оптической плотности 1,0 – 1,2. При необходимости исследуемый раствор следует разбавить.

- По измеренным величинам оптических плотностей постройте на компьютере спектры поглощения гуминовой кислоты и фульвокислоты.

6. Заполните таблицу 2, для чего:

- Запишите в таблицу значения величин оптической плотности (D) растворов гуматов и фульватов натрия при 465 и 650 нм.
- Рассчитайте коэффициент цветности (E_{465} ; E_{650}) для гуминовых и фульвокислот.
- Вычислите содержание гуминовых и фульвокислот в исследуемых растворах (не забудьте указать единицы измерения).

- Рассчитайте содержание ГК и ФК в почве (массовые проценты).
 - Рассчитайте содержание углерода ГК ($C_{ГК}$) и углерода ФК ($C_{ФК}$) в почве (массовые проценты), содержание углерода в гумусовых кислотах узнайте у преподавателя.
 - Рассчитайте отношение $C_{ГК} : C_{ФК}$ и определите тип гумуса в исследуемом образце почвы.
7. В выводе объясните различия величин коэффициентов цветности ГК и ФК, укажите тип гумуса.

Таблица 1. Оптические плотности гумусовых кислот при разных длинах волн

λ , нм								
ГК								
ФК								

Таблица 2. Содержание и оптические свойства гумусовых кислот в декальцированной почве

№ образца:				Масса навески, г:					
	Длина кюветы, см	D_{465}	D_{650}	$\frac{E_{465}}{E_{650}}$	$E_{465\text{ нм, 1 см}}^{0,001\%}$	Содержание в растворе*	Содержание в почве, %	Содержание $C_{ГК}$ и $C_{ФК}$ в почве, %	$\frac{C_{ГК}}{C_{ФК}}$
ГК									
ФК									

*Укажите, в каких единицах приведено содержание гумусовых кислот в растворе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

Определение молекулярных масс гумусовых кислот методом гель-фильтрации

Молекулярно-массовое распределение гумусовых кислот. Полидисперсность гумусовых кислот и ее причины. Показатели, характеризующие молекулярные параметры полидисперсных гумусовых кислот. Величины молекулярных масс гуминовых и фульвокислот, определенные разными способами. Средние минимальные молекулярные массы гумусовых кислот главных типов почв.

Методы определения молекулярных масс. Химические и инструментальные методы определения молекулярных масс гумусовых кислот. Гель-фильтрация как метод определения молекулярных масс биомолекул. Принцип метода гель-фильтрации. Виды, структура и свойства гелей. Устройство хроматографической колонки. Параметры хроматографической колонки: V_0 , V_t , V_e . Трудности и ограничения при определении молекулярных масс методом гель-фильтрации. Очистка и обессоливание щелочных вытяжек из почв на хроматографических колонках с гелем G-10. Расшифровка гель-хроматограмм. Расчет молекулярных масс по уравнению Детермана.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв», М. Изд-во МГУ, 1992, с. 232 - 241.
2. Орлов Д.С., Милановский Е.Ю. «Гель-хроматография в почвоведении - возможности и ограничения метода». В сб.: Современные физические и химические методы исследования почв. М.: Изд-во МГУ, 1987.

Содержание работы

1. Извлечение из почвы гумусовых кислот щелочной вытяжкой.
2. Обессоливание и разделение щелочной вытяжки на геле G-10.
3. Фракционирование обессоленных и очищенных гуминовых веществ на колонке с гелем G-75.
4. Расшифровка хроматограмм и вычисление молекулярных масс гуминовых веществ.

Порядок выполнения работы

1. Из образца почвы, полученной у преподавателя, возьмите навеску почвы массой 10 г.
2. Поместите навеску в коническую колбу объемом 300 мл.
3. Прилейте к навеске 200 мл 0,1н NaOH и хорошо перемешайте. Колбы закройте пробками, поставьте на ротатор на 1 час.

4. Возьмите 20 мл щелочной суспензии мерным цилиндром и отфильтруйте через мембранный фильтр с диаметром пор 0,4 мкм на фильтровальной установке.
5. Возьмите мерным стаканом 400 мл буферного раствора с $pH = 9,2$ и поместите его в колбу на 500 мл. С помощью водоструйного насоса дегазируйте раствор.
6. Промойте дегазированным буферным раствором хроматографическую колонку с гелем G-10. Условия промывания колонки с гелем G-10 узнайте у преподавателя.
7. Проведите обессоливание вытяжки на хроматографе в соответствии с инструкцией к прибору.
8. Соберите обессоленную фракцию гуминовых веществ.
9. Обессоленные гуминовые вещества фракционируйте на колонке с гелем G-75 в соответствии с инструкцией к прибору.
10. Расшифруйте хроматограмму: определите значения V_0 , V_e для каждого пика и рассчитайте приближенные значения молекулярных масс (M) каждой фракции по уравнению Детермана для G-75:

$$\lg M = 5,624 - 0,752 V_e/V_0.$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

Определение минералогического состава илистой фракции почв методом дифференциального термического анализа

Слоистые алюмосиликаты: роль в почвообразовании, строение кристаллических решеток. Структура минералов группы каолинита и группы монтмориллонита. Глинистые минералы как подкласс слоистых алюмосиликатов, принципы классификации.

Термический анализ. Фазовые превращения минералов при нагревании. Различия методов термического анализа в зависимости от фиксируемых

параметров (температура, вес). Важнейшие экзо- и эндотермические эффекты. Кривые нагревания минералов группы каолинита, монтмориллонита, гидратов оксидов железа и алюминия, кварца, карбонатов и гипса.

Термопары, зависимость ЭДС термопары от температуры. Дифференциальная (разностная) термопара. Градуировка термопар. Дериватограф, его устройство. Методы подготовки образцов почвы к термическому анализу. Выбор координат для построения термограмм; простая термограмма, дифференциальная термограмма (ДТА). Кривые скорости потери веса (ДТВ). Диагностика минералов по кривым нагревания и потери веса.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв», М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 155 - 160, 162 - 167.
2. Трофимов С.Я., Соколова Т.А., Толпешта И.И. «Минеральные компоненты почв», М, 2007, с. 13 - 42, 53 - 64.
3. «Физико-химические методы исследования почв», М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 317 - 325.

Содержание работы

1. Получение на дериватографе термограммы образца почвы.
2. Расшифровка термограммы: выделение фазовых переходов, расчет потерь массы.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомьтесь с устройством дериватографа, изучите порядок работы на нем.
2. Снимите термограмму в соответствии с инструкцией к прибору.
3. Определите температуры обнаруженных фазовых превращений и объясните их природу.
4. Выделите на температурной кривой интервалы, в которых происходят основные типы фазовых превращений, характерные для наиболее распространенных групп глинистых минералов.

5. По кривой ТВ рассчитайте потери массы для каждого выделенного температурного интервала (в мг, % от суммарной потери, % от навески) и суммарную потерю массы.
6. Определите по термограмме минералогический состав исследованного образца.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

Определение минералогического состава илистой фракции почв методом рентгенодифрактометрического анализа

Слоистые алюмосиликаты: роль в почвообразовании, строение кристаллических решеток. Глинистые минералы как подкласс слоистых алюмосиликатов, принципы классификации. Структура минералов групп каолинита, слюд и иллитов, монтмориллонита, вермикулита, хлоритов. Смешанно-слойные минералы в почвах.

Рентгенодифрактометрический анализ. Применение рентгеновского излучения для диагностики минералов. Уравнение Вульфа-Брегга и его вывод. Получение рентгенограмм глинистых минералов, диагностика глинистых минералов разных групп. Принципиальное строение рентгеновского дифрактометра.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв», М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 155 - 162.
2. Трофимов С.Я., Соколова Т.А., Толпешта И.И. «Минеральные компоненты почв», М, 2007, с. 13 - 52.
3. «Физико-химические методы исследования почв», М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 275 - 304.

Содержание работы

1. Расшифровка рентгенодифрактограмм чистого минерала.

2. Расшифровка рентгенодифрактограмм илистой фракции почвы.
3. Определение минералогического состава илистой фракции почвы.

Порядок выполнения работы

1. Расшифровка рентгенодифрактограмм чистых минералов

- Получите у преподавателя рентгенодифрактограммы *a)* исходного образца; *б)* образца, насыщенного глицерином; *в)* образца, прокаленного при 550°C.
- По рентгенодифрактограммам рассчитайте межплоскостные расстояния (d/n) с помощью программы WinScaler.
- Пользуясь справочными материалами, расшифруйте рентгенодифрактограммы чистого минерала.

2. Расшифровка рентгенодифрактограмм образцов илистой фракции почвы

- Получите у преподавателя рентгенодифрактограммы образцов илистой фракции почвы: *a)* рентгенодифрактограмму исходного образца; *б)* рентгенодифрактограмму образца, насыщенного глицерином; *в)* рентгенодифрактограмму образца, прокаленного при 350°C; *г)* рентгенодифрактограмму образца, прокаленного при 550°C.
- По рентгенодифрактограммам рассчитайте межплоскостные расстояния (d/n) с помощью программы WinScaler.
- На рентгенодифрактограммах исходного и прокаленного при 350°C образцов по основанию 7Å-пика скорректируйте линию фона и измерьте интенсивности рефлексов: *a)* на рентгенодифрактограмме исходного образца – 10Å ($I_{10\text{Å}_{\text{исх}}}$); *б)* на рентгенодифрактограмме образца, прокаленного при 350°C – 7Å ($I_{7\text{Å}_{350^\circ}}$) и 10Å ($I_{10\text{Å}_{350^\circ}}$).
- Для поправки на LP-фактор величину $I_{7\text{Å}_{350^\circ}}$ необходимо умножить на 1,5 и обозначить $I_{7\text{Å}_{350^\circ\text{испр}}}$.
- Рассчитайте приращение интенсивности 10Å-рефлекса при прокаливании:

$$\Delta I_{10\text{Å}} = I_{10\text{Å}_{350^\circ}} - I_{10\text{Å}}$$

– Результаты замеров интенсивностей рефлексов оформите в виде таблицы:

$I_{10\text{\AA}исх}$	$I_{10\text{\AA}350^\circ}$	$\Delta I_{10\text{\AA}}$	$I_{7\text{\AA}350^\circ}$	$I_{7\text{\AA}350^\circ испр}$

3. Количественное определение отдельных групп глинистых минералов.

– Рассчитайте относительное содержание основных групп глинистых минералов по модифицированной методике Э.А. Корнблюма (% от суммы трех компонентов: *каолинит* + *хлорит*, *иллит*, *лабильные силикаты*):

$$\text{Содержание каолинита + хлорита (\%)} = \frac{I_{7\text{\AA}350^\circ испр} \cdot 100}{I_{7\text{\AA}350^\circ испр} + I_{10\text{\AA}350^\circ}};$$

$$\text{Содержание иллита (\%)} = \frac{I_{10\text{\AA}исх} \cdot 100}{I_{7\text{\AA}350^\circ испр} + I_{10\text{\AA}350^\circ}};$$

$$\text{Содержание лабильных минералов (\%)} = \frac{\Delta I_{10\text{\AA}} \cdot 100}{I_{7\text{\AA}350^\circ испр} + I_{10\text{\AA}350^\circ}}.$$

4. Учитывая минералогический состав почвообразующих пород, некоторые химические свойства почв, условия почвообразования (для получения информации используйте справочную литературу), объясните минералогический состав илистой фракции исследованного образца. Сделайте выводы из проделанной работы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

Определение обменного и водорастворимого натрия в солонцеватых почвах и солонцах, оценка степени солонцеватости почв

Соединения натрия в почвах. Среднее содержание натрия в литосфере и почвах. Группировки форм соединений щелочных элементов в почве. Минералы, в состав которых входит натрий. Распределение натрия по гранулометрическим фракциям почв. Особенности распределения соединений натрия в зональном ряду почв. Простые соли щелочных и щелочноземельных элементов. Факторы, определяющие распределение простых солей в почвах и

ландшафтах. Профильное и зональное распределение простых солей по В.А. Ковде.

Активности ионов и солей. Активность как мера реального участия ионов и солей в химических реакциях. Зависимость между активностью и концентрацией. Коэффициент активности: физический смысл, единицы измерения. Зависимость величин коэффициента активности от концентрации раствора и параметров, влияющих на взаимодействие ионов и молекул в растворе. Ионная сила раствора. Способы определения коэффициентов активности: расчет по уравнению Дебая-Хюккеля, расчет по величинам концентраций и активностей.

Солонцы и солонцеватые почвы. Химические и физико-химические свойства солонцов и солонцеватых почв. Роль натрия в образовании солонцеватости. Градация степени солонцеватости почв по содержанию поглощенного натрия. Градация степени солонцеватости незасоленных почв по величине pNa . Химические основы мелиорации солонцов. Показатель адсорбируемости натрия (SAR). Измерение активности и концентрации ионов натрия в почвенных растворах и суспензиях. Определение водорастворимого и поглощенного натрия по методу Боуэра.

Основы потенциометрии. Физический смысл потенциометрического метода. Уравнение Нернста. Оборудование для потенциометрических исследований, потенциометрическая ячейка. Электроды индикаторные и сравнения: виды, строение, основные требования к работе. Na-селективный стеклянный электрод. Определение *активности* ионов в прямой потенциометрии. Применение градуировочной характеристики для проверки правильности работы электродов. Определение *концентрации* ионов в прямой потенциометрии.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв», М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 60 – 69, 78 – 87, 108 – 116.

2. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 52 - 68.
3. «Физико-химические методы исследования почв», М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 56 - 62.

Содержание работы

1. Проверка правильности работы Na - селективного электрода по уравнению Нернста.
2. Измерение активности ионов натрия в водной суспензии солонцовой почвы.
3. Определение концентрации ионов натрия в водной и солевой (1н BaCl₂) вытяжках из почвенной пробы.
4. Вычисление содержания водорастворимого и обменного натрия в исследуемой почве, оценка степени солонцеватости.

Порядок выполнения работы

1. Изучите по инструкции устройство и порядок работы на потенциометре. В данной работе потенциометр работает в режиме вольтметра (измерение э.д.с. в мВ).

2. Проверка правильности работы Na - селективного электрода

– Na - селективный электрод и электрод сравнения, обмытые дистиллированной водой и осушенные фильтровальной бумагой, погрузите в стандартный раствор с известной концентрацией Na (работу начинайте с раствора, имеющего меньшую концентрацию Na). Через 1 минуту запишите измеренное значение э.д.с. (таблица 1).

– Повторите измерения э.д.с. еще двух стандартных растворов с разными значениями концентрации Na. Занесите результаты измерений в таблицу 1.

Не забывайте перед каждым измерением обмывать электроды дистиллированной водой и осушать их фильтровальной бумагой!

– Постройте график зависимости э.д.с. от величин p_{Na} стандартных водных растворов NaCl . Убедитесь, что построенный график соответствует уравнению Нернста, и Na – селективный электрод пригоден для измерений.

3. Построение градуировочного графика зависимости э.д.с. от $-\lg C_{\text{Na}}$ стандартных растворов NaCl в 0,5н растворе BaCl_2

– Погрузите электроды, обмытые дистиллированной водой и осушенные фильтровальной бумагой, в стандартный раствор NaCl в 0,5н растворе BaCl_2 с наименьшей концентрацией натрия. Через 1 минуту запишите измеренное значение э.д.с. в таблицу 2.

– Повторите измерения э.д.с. еще в двух стандартных растворах с разной концентрацией натрия. Занесите результаты измерений в таблицу 2.

– Постройте градуировочный график зависимости э.д.с. от $-\lg C_{\text{Na}}$. Убедитесь, что полученная зависимость прямолинейна.

4. Приготовление водной и солевой (BaCl_2) суспензий солонцовой почвы

– Возьмите на технических весах две навески массой по 5 г каждая из образца солонцовой почвы.

– Перенесите первую навеску в круглую плоскодонную колбу объемом 100 мл и цилиндром налейте в колбу 25 мл дистиллированной воды (соотношение почва : вода 1:5).

– Перенесите вторую навеску в круглую плоскодонную колбу объемом 200 мл и цилиндром налейте в колбу 100 мл 1н раствора BaCl_2 (соотношение почва : раствор 1:20).

– Закройте обе колбы пробками и поставьте на ротатор на 30 минут.

– Снимите колбы с ротатора и дайте суспензиям отстояться в течение 10 минут, чтобы крупные частицы почвы осели.

5. Определение активности ионов натрия

– Надосадочную жидкость водной суспензии перелейте в стеклянный стакан объемом 50 мл, погрузите в него электроды и измерьте величину э.д.с.

- По графику зависимости э.д.с. от pNa определите величину pNa водной суспензии, результат запишите в таблицу 3.
- Рассчитайте величину активности ионов натрия в водной суспензии и запишите в таблицу 3. Укажите в таблице единицы измерения активности ионов натрия.

6. Определение концентрации ионов натрия в водной и солевой суспензиях

- Перелейте надосадочную жидкость водной и солевой суспензий в пластиковые центрифужные стаканчики и отцентрифугируйте при 6000 об./мин. в течение 10 минут.
- Возьмите пипеткой 10-15 мл водной вытяжки (центрифугата водной суспензии) и поместите в стаканчик емкостью 50 мл. Прилейте в стаканчик равное количество 1н раствора $BaCl_2$.
- Возьмите пипеткой 10-15 мл солевой вытяжки (центрифугата солевой суспензии) и поместите в стаканчик емкостью 50 мл. Прилейте в стаканчик равное количество дистиллированной воды.
- Измерьте э.д.с. цепи на основе приготовленных растворов, результаты запишите в таблицы 4 (водная вытяжка) и 5 (солевая вытяжка). По графику зависимости э.д.с. от $-lgC_{Na}$ определите концентрацию ионов Na^+ в водной и солевой вытяжках.

7. По полученным данным рассчитайте:

- концентрацию ионов натрия в водной вытяжке в ммоль(+)/100 г почвы (таблица 4);
- концентрацию ионов натрия в солевой вытяжке в ммоль(+)/100 г почвы (таблица 5).

8. Заполните сводную таблицу 6. Величину емкости катионного обмена исследуемой почвы спросите у преподавателя.

9. Используя классификационные таблицы определите степень солонцеватости исследуемой почвы по величине pNa и содержанию обменного натрия.

Таблица 1. Проверка правильности работы Na – селективного электрода

Стандартные растворы		э.д.с. (мВ)	мВ/ рNa
моль/л	рNa		

Таблица 2. Значения э.д.с. (мВ) стандартных растворов NaCl в 0,5н растворе BaCl₂

Стандартные растворы		э.д.с. (мВ)
C _{Na} , моль/л	-lgC _{Na}	

Таблица 3. Определение активности ионов натрия в водной суспензии

№ образца	эдс, мВ	рNa	активность Na

Таблица 4. Содержание натрия легкорастворимых солей в почве

№ образца	Водная вытяжка с 0,5 н BaCl ₂			Содержание Na легкорастворимых солей в почве, ммоль(+)/100 г
	эдс,	-lg C _{Na+}	C _{Na+} , моль/л	

Таблица 5. Содержание натрия в солевой (0,5 н BaCl₂) вытяжке

№ образца	Солевая вытяжка с добавлением H ₂ O			Содержание Na, ммоль(+)/100 г почвы
	эдс,	-lg C _{Na+}	C _{Na+} , моль/л	

Таблица 6. Показатели содержания натрия в почвах

№ образца	Активность ионов Na ⁺ , моль/л	Концентрация легко-растворимого Na ⁺ , ммоль(+)/100 г почвы	Концентрация обменного Na ⁺ , ммоль (+)/100 г почвы	Обменный натрий, % от ЕКО

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

Атомно-абсорбционное определение подвижной меди в почвах

Понятие о микроэлементах. Двойственная роль микроэлементов в зависимости от содержания в почвах. Биогеохимические провинции. Техно-

генное загрязнение почв микроэлементами. Факторы и процессы, способствующие аккумуляции микроэлементов в почвах. Понятие о подвижности элементов. Способы выражения содержания микроэлементов в почве.

Соединения меди в почвах. Физиологическая роль соединений меди. Общее содержание меди в почвах и распределение по профилю. Подвижные соединения меди в почвах. Доступность меди растениям. Группировка почв по обеспеченности растений медью. Способы извлечения подвижных соединений меди из почвы.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Теоретические основы спектральных методов анализа вещества. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра. Источники излучения, атомизаторы, монохроматоры в ААС. Возможность количественных определений. Чувствительность метода и требования к проведению анализа. Помехи, влияющие на результаты атомно-абсорбционного анализа. Порядок работы на приборе.

Литература для подготовки

1. Возбуцкая А.Е. «Химия почвы». М.: Высшая школа, 1968, с. 380 - 386.
2. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 372 - 375, 376 – 377.
3. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 69 – 79, 85 – 90, 91 – 96.
4. «Физико-химические методы исследования почв», М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 247 - 259, 264 - 267, 269 - 274.

Содержание работы

1. Экстракция подвижных форм соединений меди из образцов генетических горизонтов исследуемой почвы 1н раствором HCl.
2. Атомно-абсорбционное определение концентрации меди в 1н HCl-вытяжках из почв.

3. Оценка степени обеспеченности почв подвижной медью и распределения меди по почвенному профилю.

Порядок выполнения работы

В атомно-абсорбционном спектрофотометре используется высокое напряжение (1000 В) и высокотемпературное пламя. Студенты допускаются к работе на установке только после ознакомления с инструкцией по технике безопасности и в присутствии преподавателя. Во избежание взрыва при зажигании горелки необходимо сначала подать в горелку воздух, а затем горючий газ - пропан-бутан. Посуда при работе с микроэлементами должна быть обязательно чисто вымыта бидистиллированной водой.

1. Возьмите на технических весах навески массой по 2,5 г из образцов генетических горизонтов одного почвенного профиля.
2. Перенесите навески в круглые плоскодонные колбы, стараясь не распылять почву по стенкам.
3. К пробам почв прилейте мерным цилиндром по 25 мл 1н HCl, закройте колбы пробками и взболтайте суспензии на ротаторе в течение 30 минут. Одновременно поставьте холостой опыт, выполняя все операции анализа, за исключением взятия пробы почвы.
4. Снимите колбы с ротатора и дайте суспензиям отстояться 5 минут.
5. Отфильтруйте (не взбалтывая!) суспензии через складчатый фильтр. Первую порцию фильтрата необходимо отбросить.
6. Под руководством преподавателя ознакомьтесь с устройством атомно-абсорбционного спектрофотометра, техникой безопасности и правилами работы на приборе.
7. Определите величины оптической плотности в стандартных растворах. Начинать измерения следует с наименее концентрированного раствора. Результаты измерений запишите в таблицу 1.
8. Определите величины оптической плотности в исследуемых почвенных вытяжках. Результаты измерений запишите в таблицу 1.

9. Постройте градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию меди в стандартных растворах (мкг/мл), а по оси ординат - величины соответствующих им значений оптических плотностей (D).

10. Убедившись, что график прямолинеен, определите концентрацию меди (мкг/мл) в исследуемых почвенных вытяжках. Результаты запишите в таблицу 1.

11. Рассчитайте содержание меди в почве (мг/кг). Результаты расчетов запишите в таблицу 1.

12. Постройте диаграмму распределения меди по почвенному профилю и охарактеризуйте тип распределения соединений меди в профиле исследованной почвы.

13. Оцените обеспеченность исследуемой почвы доступными соединениями меди.

Таблица 1. Содержание подвижных форм соединений меди в исследуемой почве (распределение по профилю)

Стандартные растворы			Почвенные вытяжки (1н HCl)			Почва:	
№	C _{Cu} , мкг/мл	D	№	D	C _{Cu} , мкг/мл	горизонт	C _{Cu} , мкг/кг

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

Определение показателей почвенной кислотности

Почвенная кислотность. Виды почвенной кислотности: актуальная и потенциальная (обменная и гидролитическая). Показатели кислотности, характеризующие различные виды кислотности почв: степень кислотности и количество кислотности. Принципы определения различных видов кислотности. Актуальная кислотность, ее природа и показатели (рН, известковый потенциал). Природа обменной и гидролитической кис-

лотности почв. Способы определения обменной и гидролитической кислотности почв. Величины рН в почвах разных типов. Распространение и продуктивность кислых почв, способы регулирования почвенной кислотности.

Способы приготовления водных и солевых вытяжек, суспензий. Влияние разбавления на величину рН. Стандартные отношения почва : раствор для минеральных почв и торфов.

Потенциометрический метод. Возникновение потенциалов на электродах. Элементы потенциометрической ячейки. Электродвижущая сила (э.д.с.). Electrodes индикаторные и сравнения: назначение, виды, строение, основные требования к работе. Количественные определения, уравнение Нернста.

Устройство стеклянного электрода, обратимого к протонам. Возникновение потенциала на стеклянном электроде. Пределы измерения рН стеклянным электродом. Проверка правильности работы стеклянного электрода. Electrodes сравнения. Устройство и величина потенциала хлоридсеребряного электрода сравнения. Потенциал жидкостного соединения.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 133 - 141, 144 – 148.
2. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. «Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Тула, ЗАО «Гриф и К», 2012, с. 5 – 33.
3. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 52 - 67.
4. «Физико-химические методы исследования почв». М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 9 - 19, 33 - 53.

Содержание работы

1. Проверка правильности работы стеклянного электрода с водородной функцией.
2. Определение значений рН водных суспензий образцов почв, оценка актуальной кислотности исследуемых почв.
3. Определение величины суспензионного эффекта.
4. Оценка величин обменной кислотности исследуемых почв.

Порядок выполнения работы

1. Изучите по инструкции устройство и порядок работы на потенциометре, устройство стеклянного электрода с водородной функцией и электрода сравнения. Запишите марки прибора и электродов.

В данной работе потенциометр работает в режиме вольтметра (измерение э.д.с. в мВ).

2. Проверка правильности работы H^+ - селективного электрода

- Индикаторный электрод и электрод сравнения, обмытые дистиллированной водой и осушенные фильтровальной бумагой, погрузите в первый буферный раствор с наименьшей величиной рН. Измерьте значение э.д.с. составленной таким образом потенциометрической ячейки. Запишите результат измерения в таблицу 1.
- Повторите измерения э.д.с. еще трех буферных растворов с разными значениями рН . Запишите результаты измерений в таблицу 1.

Перед каждым измерением необходимо обмывать электроды дистиллированной водой и осушать их фильтровальной бумагой

- На миллиметровой бумаге постройте график зависимости э.д.с. от рН буферных растворов.
- Убедитесь, что полученный график соответствует уравнению Нернста, и H^+ - селективный электрод пригоден для работы.

3. Определение величин рН водных суспензий почв

- Получите у преподавателя образцы двух почв и приготовьте водные суспензии (отношение почва : вода = 1 : 2,5). Для этого возьмите на техниче-

ских весах по одной навеске (10 г) из каждого образца почвы, перенесите навески в круглые плоскодонные колбы вместимостью 100 мл и прилейте цилиндром по 25 мл дистиллированной воды без CO₂.

– Закройте колбы пробками и взболтайте суспензии на ротаторе в течение 10 минут. Снимите колбы с ротатора, дайте суспензиям отстояться в течение 15 минут. Слейте (не взбалтывая!) надосадочную жидкость в чистые стаканчики.

– Измерьте значения э.д.с. водных суспензий исследуемых почв.

– По градуировочному графику определите значения pH водных суспензий. Рассчитайте величины активности ионов водорода. Результаты измерений и расчетов запишите в таблицу 2, указав единицы измерения активности.

4. Определение суспензионного эффекта

– Отфильтруйте надосадочные жидкости водных суспензий почвенных образцов (фильтрат должен быть прозрачным!).

– Измерьте в полученных вытяжках значения величин э.д.с. и определите по графику соответствующие им значения величин pH. Запишите результаты в таблицу 2.

– Рассчитайте величины суспензионного эффекта. Запишите результаты в таблицу 2.

5. Определение pH солевой (1н KCl) суспензии почв

– Определите, в какой из исследуемых почв следует измерить величину обменной кислотности. Обоснуйте свой выбор преподавателю.

– Возьмите на технических весах навеску массой 10 г выбранной почвы, перенесите навеску в круглую плоскодонную колбу вместимостью 100 мл и прилейте цилиндром 25 мл раствора 1н KCl.

– Закройте колбу пробкой, взболтайте суспензию на ротаторе в течение 10 минут. Дайте суспензии отстояться в течение 15 минут, затем слейте аккуратно надосадочную жидкость в стакан для измерения.

– Измерьте значение э.д.с. солевой суспензии.

– Определите по графику величину рН солевой суспензии. Запишите результат в таблицу 2.

6. По результатам работы:

– Оцените величину актуальной кислотности исследуемых почв, величину обменной кислотности выбранной почвы. Объясните, почему выбрали именно этот образец почвы для определения обменной кислотности.

– По величине суспензионного эффекта оцените, как влияет методика измерения (суспензия или вытяжка) на величину рН.

Таблица 1. Проверка правильности работы H^+ - селективного электрода

рН буферных растворов	э.д.с., мВ	мВ/рН
1,68		
4,01		
6,86		
9,18		

Таблица 2. Показатели почвенной кислотности

№ образца почвы	рН водной суспензии	*Активность H^+	рН водной вытяжки	Величина суспензионного эффекта	рН КСl-суспензии

**Укажите, в каких единицах определена активность ионов водорода.*

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

Определение рН водных суспензий почв и известкового потенциала при разном соотношении почва : вода

Почвенная кислотность. Виды почвенной кислотности: актуальная и потенциальная (обменная и гидролитическая). Показатели кислотности, характеризующие различные виды кислотности почв: степень кислотности и количество кислотности. Принципы определения видов кислотности. Актуальная кислотность, ее природа и показатели (рН, известковый потенциал). Величины рН в почвах разных типов. Распространение и продуктивность кислых почв, способы регулирования кислотности почв.

Приготовление водных суспензий для определения активности ионов водорода и кальция (рН и рСа). Влияние разбавления на величину рН. Стандартные отношения почва : раствор для минеральных почв и торфов. Вывод уравнения для расчета известкового потенциала.

Потенциометрический метод. Возникновение потенциалов на электродах. Элементы потенциометрической ячейки. Электродвижущая сила (э.д.с.). Electrode indicators and comparisons: purpose, types, structure, basic requirements for work. Quantitative determinations, Nernst equation.

Устройство H^+ - селективного и Ca^{2+} - селективного индикаторных электродов (пределы измерений рН и рСа, селективность). Проверка правильности работы электродов: графики зависимости э.д.с. от величин рН и рСа стандартных растворов, уравнение Нернста для каждого электрода. Устройство и величина потенциала хлоридсеребряного электрода сравнения.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с.133 - 141, 144 – 148.
2. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. «Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Тула, ЗАО «Гриф и К», 2012, с. 5 – 19.
3. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 52 - 67.
4. «Физико-химические методы исследования почв». М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 9 - 19, 33 – 48, 69 - 70.

Содержание работы

1. Проверка правильности работы H^+ - селективных и Ca^{2+} - селективных электродов.
2. Оценка кислотности водных суспензий почв при разном соотношении почва : вода.

3. Определение известкового потенциала при разном соотношении почва : вода.

Порядок выполнения работы

1. Изучите устройство и порядок работы на потенциометре по инструкции.
2. Изучите устройство и правила пользования H^+ - селективным и Ca^{2+} - селективным индикаторными электродами, электродом сравнения. Запишите марки прибора и электродов.

3. Проверка правильности работы H^+ - селективного электрода

- Переключите потенциометр в режим измерения э.д.с. (мВ).
- Подключите к прибору индикаторный электрод с водородной функцией (с помощью преподавателя!).
- Индикаторный электрод и электрод сравнения, обмытые дистиллированной водой и осушенные фильтровальной бумагой, погрузите в первый буферный раствор с наименьшей величиной рН. Измерьте значение э.д.с. составленной таким образом потенциометрической ячейки. Запишите результат измерения в таблицу 1.
- Повторите измерения э.д.с. еще трех буферных растворов с разными значениями рН . Запишите результаты измерений в таблицу 1.

Перед каждым измерением необходимо обмывать электроды дистиллированной водой и осушать их фильтровальной бумагой

- На миллиметровой бумаге постройте график зависимости э.д.с. от рН буферных растворов.
- Убедитесь, что полученный график соответствует уравнению Нернста, и H^+ - селективный электрод пригоден для работы.

4. Проверка правильности работы Ca^{2+} - селективного электрода

- Под контролем преподавателя подключите к прибору индикаторный Ca^{2+} -селективный электрод.
- Индикаторный электрод и электрод сравнения, обмытые дистиллированной водой и осушенные фильтровальной бумагой, погрузите в первый стан-

дартный раствор CaCl_2 с наименьшей концентрацией. Измерьте значение э.д.с. составленной таким образом потенциометрической ячейки. Запишите результат измерения в таблицу 1.

– Повторите измерения э.д.с. в стандартных растворах с разными концентрациями CaCl_2 . Запишите результаты измерений в таблицу 1.

– На миллиметровой бумаге постройте график зависимости э.д.с. (мВ) от p_{Ca} стандартных растворов.

– Убедитесь, что полученный график соответствует уравнению Нернста, и Ca^{2+} - селективный электрод пригоден для работы.

5. Приготовление водных суспензий исследуемого образца почвы при различных соотношениях почва : вода

– Возьмите на технических весах 3 навески массой 20, 10, и 5 граммов (таблица 2) из образца почвы, полученного у преподавателя.

– Перенесите навески в круглые плоскодонные колбы емкостью 100 мл и прилейте в каждую колбу по 50 мл дистиллированной воды без CO_2 .

6. Приготовление солевых (0,01М CaCl_2) суспензий исследуемого образца почвы при различных соотношениях почва : 0,01М CaCl_2 .

– Возьмите на технических весах 3 навески массой 20, 10, и 5 граммов (таблица 2) из того же образца почвы.

– Перенесите навески в круглые плоскодонные колбы емкостью 100 мл и прилейте в каждую колбу по 50 мл 0,01М CaCl_2 .

7. Закройте колбы пробками, поставьте на ротатор и взболтайте суспензии в течение 10 минут. Дайте суспензиям отстояться 15 минут, затем перелейте (не взбалтывая!) надосадочные жидкости в измерительные стаканчики. Не забудьте подписать стаканчики.

Порядок выполнения пунктов 8 и 9 зависит от того, какой индикаторный электрод присоединен к прибору. Если Ca^{2+} - селективный электрод, то вначале измеряют p_{Ca} (пункт 9), а затем следует поменять индикаторный электрод и измерить $p\text{H}$ (пункт 8)

8. Определение pH водных и солевых (0,01М CaCl₂) суспензий

- Настройте иономер для измерения pH, для чего в памяти прибора выберите ион H⁺.
- Измерьте величины pH в водных и солевых суспензиях. Результаты запишите в таблицу 3 (водные суспензии) и в таблицу 4 (солевые суспензии).
- Рассчитайте активности ионов H⁺. Результаты запишите в таблицу 3 (водные суспензии) и в таблицу 4 (солевые суспензии), не забыв указать единицы измерения активности.

9. Определение pCa солевых (0,01М CaCl₂) суспензий

- Настройте иономер для измерения pCa, для чего в памяти прибора выберите ион Ca²⁺.
- Измерьте величины pCa в солевых суспензиях. Результаты запишите в таблицу 4.
- Рассчитайте активности ионов Ca²⁺. Результаты запишите в таблицу 4, не забыв указать единицы измерения активности.

10. По величинам pH и pCa в CaCl₂-суспензиях рассчитайте значения известкового потенциала (таблица 4).

11. Сравните влияние разбавления на pH водной суспензии и известковый потенциал.

Таблица 1. Проверка правильности работы индикаторных электродов

H ⁺ - селективный электрод			Ca ²⁺ - селективный электрод		
pH буферных растворов	э.д.с., мВ	мВ/pH	pCa стандартных растворов CaCl ₂	э.д.с., мВ	мВ/pCa
1,68					
4,01					
6,86					
9,18					

Таблица 2. Приготовление водных и солевых суспензий

№ кол-бы	Навеска, г	Соотношение почва:вода	Кол-во H ₂ O, мл	№ кол-бы	Навеска, г	Соотношение почва:CaCl ₂	Кол-во CaCl ₂ , мл
1	20	1 : 2,5	50	4	20	1 : 2,5	50
2	10	1 : 5,0	50	5	10	1 : 5,0	50
3	5	1 : 10	50	6	5	1 : 10	50

Таблица 3. Изменение рН водной суспензии при разбавлении

Соотношение почва:вода	рН	*активность Н ⁺
1 : 2,5		
1 : 5,0		
1 : 10,0		

**Укажите, в каких единицах определена активность ионов водорода.*

Таблица 4. Расчет известкового потенциала по величинам рН и рСа солевых суспензий

Соотношение почва:СаCl ₂	рН	*активность Н ⁺	рСа	*активность Са ²⁺	Известковый потенциал
1 : 2,5					
1 : 5,0					
1 : 10					

**Укажите, в каких единицах определены активности ионов водорода и кальция.*

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

Определение кислотно-основной буферности почв

Кислотно-основная буферность почв. Буферная способность почв по отношению к кислотам и основаниям, ее значение для поддержания равновесия в почве и ландшафте. Природа буферности почв. Буферные системы в почвенном растворе. Уравнение Гендерсона-Хассельбаха для растворов слабых кислот, оснований и их солей. Буферность почвенного поглощающего комплекса (ППК). Компоненты почвы, обуславливающие величину буферности по отношению к кислотам и основаниям (минералогический состав, содержание органического вещества, состав обменных катионов).

Способы определения и характеристики буферности. Потенциометрическое титрование как основной метод оценки буферности почв. Достоинства и недостатки методов равновесного потенциометрического титрования (РПТ) и непрерывного потенциометрического титрования (НПТ). Особенности изменения активности ионов водорода при изменении рН в разных диапазонах шкалы рН. Кривая буферности. Количественная оценка буферности по кривой буферности. Интенсивные и экстенсивные показатели буферности. Характеристика зон буферности.

Определение буферности почв методом Ремезова и методом Аррениуса. Определение доз извести для нейтрализации кислых почв по кривым буферности.

Потенциометрический метод. Возникновение потенциалов на электродах. Элементы потенциометрической ячейки. Электродвижущая сила (э.д.с.). Electrodes индикаторные и сравнения: назначение, виды, строение, основные требования к работе. Количественные определения, уравнение Нернста. Потенциометрическое титрование.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 88 - 96, 141 – 148.
2. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. «Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Тула, ЗАО «Гриф и К», 2012, с. 34 – 48.
3. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 52 - 69.
4. «Физико-химические методы исследования почв». М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 53 - 56.

Содержание работы

1. Равновесное потенциометрическое титрование образца почвы кислотой и основанием.
2. Построение кривых буферности песка и образца почвы.
3. Определение величины «площади буферности» почвы.
4. Расчет дозы извести, необходимой для доведения реакции почвы до заданной величины рН, по кривой буферности.
5. Расчет показателей кислотно-основной буферной способности почвы.

Порядок выполнения работы

1. Возьмите на технических весах 7 навесок по 10 г из образца почвы, полученного у преподавателя.
2. Аккуратно перенесите навески в круглые плоскодонные колбы объемом 50 мл с подобранными пробками.
3. В каждую колбу прилейте из бюретки дистиллированную воду без CO_2 , 0,1н раствор HCl , 0,1н раствор NaOH в соответствии с таблицей 2. Общий объем раствора в каждой колбе должен составлять 25 мл. Обратите внимание, что в колбу № 4 добавляется только вода.
4. Закройте колбы пробками, поставьте на ротатор и встряхивайте в течение 45 минут.
5. Снимите колбы с ротатора и дайте суспензиям отстояться 10 минут. После встряхивания на ротаторе суспензия должна осесть, так как во время оседания крупных частиц почвы может заметно изменяться потенциал стеклянного электрода.
6. Изучите по инструкции устройство и порядок работы на потенциометре, устройство комбинированного стеклянного электрода (H^+ -селективный электрод и электрод сравнения в одном корпусе).
7. Подготовьте прибор и электрод к работе. Для этого измерьте рН двух буферных растворов. Если измеренные значения рН равны величинам рН соответствующих буферных растворов, то прибор готов к работе.

Не забывайте перед каждым измерением обмывать электроды дистиллированной водой и осушать их бумажной салфеткой

8. Слейте (не взбалтывая!) надосадочную жидкость из отстоявшихся суспензий в стаканчики и измерьте рН. Результаты запишите в таблицу 2.
9. Постройте на миллиметровой бумаге кривую буферности кварцевого песка и кривую буферности образца почв.

Правила построения кривых буферности:

- Масштаб: 1 см по оси ординат = 1 единица рН, 1 см по оси абсцисс = 2 мл добавленного титранта (кислоты или щелочи).
- Количество прилитой кислоты откладывают на оси абсцисс в порядке убывания, а щелочи - в порядке возрастания

10. Определите «площадь буферности» (см²) между кривыми буферности песка и образца почвы, подсчитав ее отдельно в кислой области и щелочной области.

11. Если исследуемая почва нуждается в известковании, рассчитайте по кривой буферности дозу извести (мг СаСО₃ / г почвы), необходимую для доведения рН почвы до 7.

12. Рассчитайте буферные характеристики исследуемой почвы (таблица 3). Величину интервала рН согласуйте с преподавателем.

13. Постройте график (гистограмма) зависимости интенсивности буферности по отношению к кислоте от рН.

14. Охарактеризуйте обнаруженные буферные зоны.

Таблица 1. Величины рН суспензий песка для построения кривой буферности

№ колбы	Добавлено 0,1н НСl, мл	рН
1	3	2,23
2	6	1,86
3	12	1,41
4	0	6,13
№ колбы	Добавлено 0,1н NaOH	рН
5	3	12,44
6	6	13,02
7	12	13,34

Таблица 2. Приготовление водных суспензий с кислотой и щелочью

№ колбы	Добавлено, мл			рН суспензии
	Н ₂ О	0,1н NaOH	0,1н НСl	
1	13	0	12	
2	19	0	6	
3	22	0	3	
4	25	0	0	
5	22	3	0	
6	19	6	0	
7	13	12	0	

Таблица 3. Буферные характеристики исследуемой почвы

№ образца ; рН начальной точки титрования (НТТ) =			
Интервалы значений рН	Кол-во добавленной кислоты, мл	Буферность к кислоте	
		ммоль экв/кг	%
.....
		Σ	Σ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

Определение стандартной емкости катионного обмена

Емкость катионного обмена. Поглощительная способность почв. Почвенный поглощающий комплекс и составляющие его компоненты. Обменные катионы и обменные основания.

Емкость катионного обмена (ЕКО) и ее зависимость от гранулометрического состава почв, содержания органического вещества, минералогического состава, рода насыщающего катиона и реакции среды. Виды и единицы выражения ЕКО. Методы определения различных видов ЕКО.

Емкость катионного обмена и состав обменных катионов главнейших типов почв. Способы оптимизации состава обменных катионов в различных почвах.

Основы спектрофотометрии. Взаимодействие света и вещества. Спектры поглощения. Количественные закономерности поглощения света веществом, закон Бугера-Ламберта-Бера и отклонения от него. Молярный коэффициент поглощения: физический смысл, единицы измерения. Источник излучения в спектрофотометре, светофильтры, кюветы. Порядок работы при количественных измерениях, подбор кювет.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв», М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 88 – 97, 108 – 116.

2. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 29 – 31, 69 - 85.
3. «Теория и практика химического анализа почв». Под ред. Л.А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006, с. 316 – 325.
4. «Физико-химические методы исследования почв», М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 126 – 134, 136 – 140.

Содержание работы

1. Насыщение ППК почвенной пробы ионами бария.
2. Вытеснение ионов Ва из почвенной пробы.
3. Спектрофотометрическое определение концентрации ионов бария.
4. Оценка величины ЕКО исследуемой почвы.

Порядок выполнения работы

1. Насыщение почвы ионами Ва²⁺

- Возьмите на технических весах 2 навески одного образца почвы по 0,50 г (с точностью до сотых) и перенесите их в плоскодонные круглые колбы вместимостью 100 мл.
- Прилейте к навескам цилиндром по 50 мл 0,1н буферного раствора ВаСl₂ с рН = 6,5. Закройте колбы резиновыми пробками.
- Взболтайте колбы на ротаторе в течение 15 минут.
- Снимите колбы с ротатора и количественно перенесите их содержимое на фильтры (белая лента). Фильтрование проводят в стеклянные стаканы объемом 250 мл.

2. Удаление избытка ионов Ва²⁺

- Промойте фильтры с почвой 3 раза дистиллированной водой из промывалки. Каждое последующее промывание проводят только после того, как отфильтруется предыдущая порция.
- Дайте фильтрам подсохнуть на воздухе 5-10 минут. Фильтрат отбросьте.

3. Вытеснение поглощенных ионов Ba^{2+}

- Перенесите фильтры с почвой в плоскодонные конические колбы на 250 мл и прилейте к ним цилиндром по 50 мл 0,1М раствора HCl.
- Закройте колбы резиновыми пробками и взболтайте на ротаторе 5 минут.
- Снимите колбы с ротатора и отфильтруйте суспензии через фильтры (белая лента) в стеклянные стаканы объемом 50 мл. Фильтрат должен быть прозрачным!

4. Разбавление фильтрата

- Возьмите с помощью дозатора аликвоты фильтратов объемом 5 мл и перенесите их в мерные колбы на 50 мл.
- Доведите содержимое колб до метки 0,1М раствором HCl. Перемешайте.

5. Окрашивание исследуемых растворов

- Проведите окрашивание разбавленных исследуемых растворов в мерных колбах объемом 25 мл по схеме, приведенной в таблице 2. Приливайте реактивы строго в порядке расположения граф в таблице 2 (*а, б, в, г*).
- Доведите до метки дистиллированной водой колбы с окрашенными растворами, закройте пробками и аккуратно перемешайте.

6. Определение оптической плотности D при длине волны 638 нм

- Ознакомьтесь с инструкцией работы на спектрофотометре.
- При работе с кюветами строго выполняйте следующие правила:
 - нельзя брать кювету за стенки, через которые проходит луч света при измерении;*
 - обязательно вытирайте кювету фильтровальной бумагой перед установкой в кюветодержатель;*
 - всегда закрывайте крышку кюветного отделения.*
- Измерьте оптическую плотность D стандартных растворов, начиная с раствора с нулевой концентрацией бария. Результаты запишите в таблицу 1.
- Измерьте оптическую плотность исследуемых растворов. Результаты запишите в таблицу 2.

7. Построение графика и расчеты

- Рассчитайте концентрацию бария в стандартных растворах (мкг/мл), приготовленных по схеме (таблица 1).
- Постройте график зависимости оптической плотности D от концентрации бария (мкг/мл) в стандартных растворах.
- Определите по графику концентрацию бария в исследуемых растворах (мкг/мл).
- Рассчитайте среднее содержание бария (мкг/мл).
- Рассчитайте величину ЕКО (моль экв/100г) исследуемой почвы. Результат запишите в таблицу 3.

8. Запишите величину ЕКО в единицах измерения Международной системы (СИ) и оцените величину стандартной ЕКО исследуемой почвы.

Таблица 1. Определение оптической плотности стандартных растворов

№ колбы	Объем исходного раствора $BaCl_2$, мл $C_{Ba^{2+}} = 10$ мкг/мл	Объем 0,1н раствора HCl , мл	Объем ацетона, мл	Объем сульфоназо, мл	Объем общий, мл	D	$C_{Ba^{2+}}$, мкг/мл
1	0	2,5	12	0,5	25		
2	1,25	2,5	12	0,5	25		
3	2,50	2,5	12	0,5	25		
4	3,75	2,5	12	0,5	25		
5	5,00	2,5	12	0,5	25		

Таблица 2. Определение оптической плотности исследуемых растворов

№ колбы	Объем исследуемого раствора, мл	Объем ацетона, мл	Объем сульфоназо, мл	Объем общий, мл	D
	<i>a</i>	<i>Б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	
1	2,5	12	0,5	25	
2	2,5	12	0,5	25	

Таблица 3. Результаты определения ЕКО почвы

№ образца	$C_{Ba^{2+}}$, мкг/мл	$C_{Ba^{2+}}$ (среднее), мкг/мл	ЕКО, ммоль(+)/100г
1			
2			

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

Определение изоэлектрической точки

Формирование зарядов на поверхности почвенных частиц. Минеральные и органические компоненты почвы как источники зарядов ППК: глинистые минералы, минералы оксидов и гидроксидов железа, алюминия, марганца и кремния, функциональные группы органических веществ. Механизмы образования постоянного и переменного заряда, положительных и отрицательных зарядов на поверхности почвенных частиц. Соотношение постоянного/переменного и отрицательных/положительных зарядов на поверхности глинистых минералов (каолинит, монтмориллонит, слюды), минералов групп оксидов и гидроксидов, органического вещества почвы.

Строение коллоидной мицеллы, двойной электрический слой (ДЭС). Комплексообразование на поверхности почвенных частиц. Внешнесферные и внутрисферные комплексы.

Точка нулевого заряда. Адсорбционные центры с разными видами плотностей зарядов. Точка нулевого заряда и другие электрохимические характеристики почв.

Потенциометрический метод. Возникновение потенциалов на электродах. Элементы потенциометрической ячейки. Электродвижущая сила (э.д.с.). Electrode indicators and comparisons: purpose, types, structure, basic requirements for work. Quantitative determinations, Nernst equation. Continuous and equilibrium potentiometric titration.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв», М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 88 – 97.
2. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. «Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен», М.: «Университетская книга», 2009, с. 24 – 57.
3. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 5 – 20, 52 - 69.

Содержание работы

1. Непрерывное кислотно-основное титрование солевых (NaCl) почвенных суспензий с разной ионной силой.
2. Построение кривых титрования.
3. Определение величины рН точки пересечения кривых титрования.

Порядок выполнения работы

1. Возьмите на кальку две навески массой 4,0 г из образца почвы (с точностью до сотых). Тщательно перенесите навески в специальные стаканы для титрования. *Раствор NaCl в каждый стакан приливают непосредственно перед титрованием!*
2. Подготовьте автотитратор к работе. Вместе с преподавателем проверьте (установите) на приборе параметры непрерывного потенциометрического титрования (НПТ): время перемешивания образца; объем одноразовой порции титранта; время, через которое проводится измерение рН; конечные точки титрования щелочью и кислотой.
3. **Титрование суспензии почвы 0,1н HCl**
 - Убедитесь, что к прибору в качестве титранта присоединена емкость с 0,1н HCl .
 - Приготовьте солевую суспензию пробы почвы. Для этого в один из стаканов с навеской прилейте цилиндром 25 мл 1 М раствора NaCl .
 - Опустите в стакан с солевой (1 М NaCl) суспензией магнит и поставьте стакан на магнитную мешалку прибора.
 - Проведите титрование почвенной суспензии в соответствии с инструкцией к прибору. Значения рН после каждой порции титранта записывайте в таблицу 1.
4. **Титрование суспензии почвы 0,1н NaOH**
 - С помощью преподавателя замените титрант (0,1н NaOH) в соответствии с инструкцией к прибору.

- Приготовьте солевую суспензию пробы почвы. Для этого во второй стакан с навеской почвы прилейте цилиндром 25 мл 1 М раствора NaCl.
- Опустите в стакан с солевой (1 М NaCl) суспензией магнит и поставьте стакан на магнитную мешалку прибора.
- Проведите титрование почвенной суспензии 0,1н NaOH в соответствии с инструкцией к прибору. Значения рН после каждой порции титранта записывайте в таблицу 2.

5. Расчет величин зарядов ППК в солевых суспензиях с разной ионной силой

- Получите у преподавателя данные по титрованию солевой (0,001М NaCl) суспензии исследуемой почвы для заполнения таблиц 3 и 4.
- По данным титрования кислотой (0,1н HCl) солевых суспензий с разной ионной силой рассчитайте количество поглощенного H^+ -иона (величины отрицательного заряда). Заполните таблицы 1 и 3.
- По данным титрования основанием (0,1н NaOH) солевых суспензий с разной ионной силой рассчитайте количество поглощенного OH^- -иона (величины положительного заряда). Заполните таблицы 2 и 4.

6. Постройте на одном листе миллиметровой бумаги кривые титрования почвенной суспензии с 0,001М NaCl (таблицы 1 и 2) и почвенной суспензии с 1М NaCl (таблицы 3 и 4). При построении графиков:

- по оси абсцисс откладывают величины рН равновесных растворов;
- в положительной части оси ординат откладывают величины положительного заряда (количество OH^- , ммоль(-)/100г);
- в отрицательной части оси ординат откладывают величины отрицательного заряда (количество H^+ , ммоль(+)/100г);
- в качестве начальной точки титрования (НТТ) для кривой титрования в 1 М NaCl-суспензии рассчитайте среднее значение рН исходного раствора без добавления кислоты или основания (таблицы 1 и 2).

– в качестве начальной точки титрования (НТТ) для кривой титрования в 0,001 М NaCl-суспензии рассчитайте среднее значение рН исходного раствора без добавления кислоты или основания (таблицы 3 и 4).

7. Определите величину рН точки пересечения кривых титрования солевых суспензий с разной ионной силой, которая и будет являться изоэлектрической точкой (или ТНЧПЗ).

8. По величине рН ТНЧПЗ оцените способность почвы к катионному или анионному обмену.

Таблица 1. Определение величины отрицательного заряда солевой (1 М NaCl) суспензии (титрование 0,1 н HCl)

Навеска – 4 г, объем NaCl – 25 мл						
№	Исходный раствор		Равновесный раствор		Поглощено H ⁺	
	Добавлено 0,1н HCl, мл	Количество добавленных ионов H ⁺ , моль/л	рН	H ⁺ , моль/л	моль/л	ммоль(+)/100г
1						
2						
3						
4						

Таблица 2. Определение величины положительного заряда солевой (1 М NaCl) суспензии (титрование 0,1 н NaOH)

Навеска – 4 г, объем 0,001 М NaCl – 25 мл							
№	Исходный раствор		Равновесный раствор			Поглощено OH ⁻	
	Добавлено 0,1н NaOH, мл	Количество добавленных ионов OH ⁻ , моль/л	рН	рОН	OH ⁻ , моль/л	моль/л	ммоль(-)/100г
1							
2							
3							
4							
5							
6							

Таблица 3. Определение величины отрицательного заряда солевой (0,001 М NaCl) суспензии (титрование 0,1 н HCl)

Навеска – 4 г, объем NaCl – 25 мл						
№	Исходный раствор		Равновесный раствор		Поглощено H ⁺	
	Добавлено 0,1н HCl, мл	Количество добавленных ионов H ⁺ , моль/л	pH	H ⁺ , моль/л	моль/л	ммоль(+)/100г
1						
2						
3						
4						

Таблица 4. Определение величины положительного заряда солевой (0,001 М NaCl) суспензии (титрование 0,1 н NaOH)

Навеска – 4 г, объем 0,001 М NaCl – 25 мл							
№	Исходный раствор		Равновесный раствор			Поглощено OH ⁻	
	Добавлено 0,1н NaOH, мл	Количество добавленных ионов OH ⁻ , моль/л	pH	pOH	OH ⁻ , моль/л	моль/л	ммоль(-)/100г
1							
2							
3							
4							
5							
6							

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12

Определение величин максимальной адсорбции меди

Адсорбционные свойства почв. Роль адсорбции в формировании почвенных свойств. Природа адсорбционных центров. Механизмы взаимодействия адсорбата и адсорбента, виды связей. Специфическая и неспецифическая адсорбция. Уравнения адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра. Правила построения изотерм адсорбции. Линейная форма уравнения Ленгмюра. Способы нахождения величины максимальной адсорбции и константы равновесия по уравнению Ленгмюра.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Теоретические основы спектральных методов анализа вещества. Принципиальная схема

атомно-абсорбционного спектрометра. Источники излучения, атомизаторы, монохроматоры в ААС. Возможность количественных определений. Чувствительность метода и требования к проведению анализа. Помехи, влияющие на результаты атомно-абсорбционного анализа. Порядок работы на приборе.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 104 - 108.
2. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. «Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен», М.: «Университетская книга», 2009, с. 64 – 78.
3. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 69 – 79, 85 – 90, 91 – 96.
4. «Физико-химические методы исследования почв». М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 247 - 260, 264 - 265, 269 - 274.

Содержание работы

1. Насыщение проб почвы ионами меди из водных растворов с разным содержанием меди.
2. Насыщение проб почвы ионами меди из водных растворов, содержащих медь и 0,05 М CaCl₂ одновременно.
3. Атомно-абсорбционное определение концентрации меди в равновесных растворах.
4. Построение изотерм адсорбции меди.
5. Определение величин общей, специфической и неспецифической адсорбции меди.

Порядок выполнения работы

В атомно-абсорбционном спектрофотометре используется высокое напряжение (1000 В) и высокотемпературное пламя. Студенты допускаются к работе на установке только после ознакомления с инструкцией по технике безопасности и в присутствии преподавателя. Во избежание взрыва при зажигании горелки необходимо сначала подать в горелку воздух, а затем горючий газ - пропан-бутан. Посуда при работе с микроэле-

ментами должна быть обязательно чисто вымыта бидистиллированной водой.

1. Возьмите на технических весах (с точностью до сотых) 8 навесок по 1 г из одного образца почвы.
2. Перенесите навески в круглые плоскодонные колбы вместимостью 50 мл, стараясь не распылять почву по стенкам.
3. Для определения величины общей адсорбции в 4 колбы с навесками почвы добавьте пипеткой по 10 мл растворов, приготовленных на бидистиллированной воде и содержащих возрастающие концентрации Cu^{2+} . Запишите концентрацию меди в исходных растворах в таблицу 1.
4. Для определения величины специфической адсорбции в другие 4 колбы с навесками почвы добавьте растворы Cu^{2+} , содержащие одновременно 0,05 М CaCl_2 . Запишите концентрацию меди в исходных растворах в таблицу 2.
5. Колбы плотно закройте пробками и поставьте на ротатор на 30 мин.
6. Снимите колбы с ротатора и дайте суспензиям отстояться 5 минут.
7. Суспензии отфильтруйте в полиэтиленовые флакончики. Первые порции фильтрата отбросьте.
8. Под руководством преподавателя ознакомьтесь с устройством атомно-абсорбционного спектрофотометра, техникой безопасности и правилами работы на приборе.
9. Определите величины оптической плотности в стандартных растворах и постройте градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию меди в стандартных растворах (мкг/мл), а по оси ординат - величины соответствующих им значений оптических плотностей (D).
10. Определите оптическую плотность в равновесных растворах после взаимодействия почвы с исходным раствором.
11. По градуировочному графику определите концентрацию Cu^{2+} (Сравн., мкг/мл) в равновесных растворах и запишите данные в таблицы 1 и 2.
12. Рассчитайте количество Cu^{2+} (мкг/100 г почвы), адсорбированное 100 г почвы из водных растворов меди ($Q_{\text{общ}}$), и количество Cu^{2+} (мкг/100 г поч-

вы), адсорбированное 100 г почвы из растворов меди, содержащих CaCl_2 (Qспец.) Данные запишите в таблицы 1 и 2.

13. Постройте изотермы адсорбции (общей и специфической) в координатах Q/Сравн.

14. Расчет величины и параметров общей адсорбции

- Постройте изотерму общей адсорбции в координатах: ось абсцисс - Сравн., ось ординат - Сравн./Q (уравнение Ленгмюра в линейной форме).
- Определите по графику параметры A и $\text{tg } \alpha$ уравнения Ленгмюра, учитывая размерность осей координат. Результаты запишите в таблицу 3.
- Рассчитайте Q_{max} (мкг/100г) общей адсорбции и запишите в таблицу 3
- Рассчитайте величину константы равновесия K общей адсорбции и запишите в таблицу 3.

15. Расчет величины и параметров специфической адсорбции

- Постройте изотерму специфической адсорбции в координатах: ось абсцисс - Сравн., ось ординат - Сравн./Q (уравнение Ленгмюра в линейной форме).
- Определите по графику параметры A и $\text{tg } \alpha$ уравнения Ленгмюра, учитывая размерность осей координат. Результаты запишите в таблицу 3.
- Рассчитайте Q_{max} (мкг/100г) специфической адсорбции и запишите в таблицу 3.
- Рассчитайте величину константы равновесия K специфической адсорбции и запишите в таблицу 3.

16. Определите величину неспецифической адсорбции меди по разности $Q_{\text{общ.}}$ и Q_{max} .

Таблица 1. Расчет величин общей адсорбции

№ колбы	$C_{\text{исх.}}$, мкг/мл	$C_{\text{равн.}}$, мкг/мл	$\Delta C = C_{\text{исх.}} - C_{\text{равн.}}$, мкг/мл	$Q_{\text{общая}}$, мкг/100г почвы	$\frac{C_{\text{равн.}}}{Q_{\text{общ.}}}$
1					
2					
3					
4					

Таблица 2. Расчет величин специфической адсорбции

№ колбы	$C_{исх.}$, мкг/мл	$C_{равн.}$, мкг/мл	$\Delta C = C_{исх.} - C_{равн.}$, мкг/мл	$Q_{спец.}$, мкг/100г почвы	$\frac{C_{равн.}}{Q_{спец.}}$
5					
6					
7					
8					

Таблица 3. Величины максимальной адсорбции

Вид сорбции	$tg \alpha$	Q_{max}	A	K
Общая				
специфическая				
неспецифическая				

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13

Определение показателей потенциальной буферной способности

почв по отношению к калию

Активности и концентрации ионов. Активности ионов как мера их реального участия в почвенно-химических реакциях. Ионная сила раствора. Расчетные и экспериментальные методы определения активности ионов. Коэффициенты активности, способы их вычисления и методы определения. Использование показателей активностей ионов для оценки доступности элементов питания растениям.

Калийный потенциал и потенциальная буферная способность почв по отношению к ионам калия. Показатели обеспеченности растений элементами питания: потенциалы элементов питания и потенциальная буферная способность почв по отношению к элементам питания. Калийный потенциал (КП) по Вудруффу как «фактор интенсивности». Оценка обеспеченности растений калием по величинам калийного потенциала. Потенциальная буферная способность почв по отношению к калию (ПБС^К). Методы определения КП и ПБС^К. Кривые буферности почв по отношению к калию и их анализ. Расчет ПБС^К и КП по кривым буферности.

Потенциометрический метод. Возникновение потенциалов на электродах. Элементы потенциометрической ячейки. Электродвижущая сила (э.д.с.). Electrodes индикаторные и сравнения: назначение, виды, строение, основные требования к работе. Количественные определения, уравнение Нернста.

Применение потенциометрии для определения активности ионов K^+ и Ca^{2+} . Устройство K^+ -селективных и Ca^{2+} -селективных электродов, их чувствительность, пределы измерений.

Пламенная фотометрия. Основы теории эмиссионного спектрального анализа. Устройство и принципы работы пламенного фотометра ПФМ. Определение концентрации калия в почвенной вытяжке методом пламенной фотометрии.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 78 - 87, 116 - 120.
2. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 32 – 38, 52 – 68, 69 – 79, 85 - 91.
3. «Физико-химические методы исследования почв». М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 62 - 67, 231 – 235.

Содержание работы

1. Приготовление почвенных вытяжек растворами, содержащими разное количество калия в 0,002М растворе $CaCl_2$.
2. Потенциометрическое определение активностей ионов калия и кальция в равновесных растворах.
3. Определение концентрации калия в равновесных растворах методом пламенной фотометрии.
4. Построение кривой буферности почв по отношению к калию.
5. Расчет калийного потенциала и потенциальной буферной способности почв по отношению к калию (ПБС^K).

Порядок выполнения работы

1. Приготовление вытяжек из почвы

- Возьмите на технических весах 5 навесок массой по 5 г из образца почвы, полученного у преподавателя. Перенесите навески в круглые плоскодонные колбы объемом 100 мл.
- Прилейте цилиндром в каждую колбу 50 мл 0,002М раствора CaCl_2 , содержащего 0; 0,2; 0,4; 0,6 и 1,0 ммоль(+)/л KCl , начиная с раствора с нулевым содержанием калия.
- Закройте колбы пробками и поставьте на ротатор. Взболтайте суспензии в течение 30 минут.
- Снимите колбы с ротатора и дайте суспензиям осесть в течение 15 минут.
- Отфильтруйте суспензии через двойные фильтры «синяя лента» в стаканы объемом 50 мл. Следите, чтобы фильтрат был прозрачным!
- Отлейте часть фильтратов в пластиковые флакончики для определения концентрации калия на пламенном фотометре. Поставьте флакончики в коробку с исходными растворами KCl в 0,002М растворе CaCl_2 .

2. Потенциометрическое определение активностей ионов K^+ и Ca^{2+}

- Изучите устройство и порядок работы на потенциометре по инструкции.
- Изучите K^+ - селективный и Ca^{2+} - селективный электроды. Обратите внимание на устройство электродов сравнения, которые используются с K^+ - селективным и Ca^{2+} - селективным электродами соответственно.
- Под руководством преподавателя подключите к потенциометру K^+ - селективный электрод и соответствующий ему электрод сравнения.
- Проверьте правильность работы потенциометра и электродов (необходимость проверки уточните у преподавателя). Для проверки измерьте величины pK двух стандартных растворов и сравните с табличными значениями.
- Определите в вытяжках из почвы (фильтратах) величины pK . Запишите результаты измерений в таблицу 2.

- Под руководством преподавателя подключите к потенциометру Ca^{2+} -селективный электрод и соответствующий ему электрод сравнения.
- Проверьте готовность прибора и электродов к работе (необходимость проверки уточните у преподавателя). Для проверки измерьте величины $p\text{Ca}$ двух стандартных растворов и сравните с табличными значениями.
- Определите в водных вытяжках из почвы величины $p\text{Ca}$. Запишите результаты измерений в таблицу 2.

3. Измерение концентрации ионов калия в почвенных вытяжках методом пламенной фотометрии

- Изучите устройство и порядок работы на пламенном фотометре ПФМ по инструкции.
- Измерьте на пламенном фотометре силу фототока I (мкА) в стандартных растворах. В качестве стандартов используйте исходные растворы KCl в $0,002\text{M}$ CaCl_2 . Результаты запишите в таблицу 1.
- Измерьте на пламенном фотометре силу фототока I (мкА) в почвенных вытяжках. Результаты запишите в таблицу 1.
- Постройте градуировочный график зависимости силы фототока I (мкА) от концентрации калия в стандартных растворах. Убедитесь, что график прямолинеен.
- Определите по градуировочному графику концентрацию калия в исследуемых равновесных растворах. Результаты запишите в таблицу 1.

4. По результатам измерений рассчитайте активности ионов калия и кальция в равновесных растворах, величины A_R и $\pm\Delta K$. Результаты запишите в таблицу 2.

5. На миллиметровой бумаге постройте кривую потенциальной буферной способности почв в отношении калия в координатах:

- ось абсцисс – значения A_R (укажите единицы измерения);
- ось ординат - значения $\pm\Delta K$ (укажите единицы измерения).

6. По кривой буферности рассчитайте величины ПБС^К и калийного потенциала. Укажите единицы измерения рассчитанных показателей буферности.
7. Оцените обеспеченность исследуемой почвы калием по Вудруффу.

Таблица 1. Определение концентрации ионов калия

Стандартные растворы		Исследуемые растворы		
С _{К⁺} , моль(+)/л	I, мкА	№	I, мкА	С _{К⁺} , моль(+)/л
0		1		
0,2		2		
0,4		3		
0,6		4		
1,0		5		

Таблица 2. Расчет данных для построения кривой ПБС^К

№	pK	aK ⁺ , моль/л	pCa	aCa ²⁺ , моль/л	$\sqrt{Ca^{2+}}$, $\sqrt{\text{моль/л}}$	AR	С _{к+исх.} , ммоль(+)/л	С _{к+равн.} , ммоль(+)/л	$\pm\Delta K$, ммоль(+)/100г
1									
2									
3									
4									
5									

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

Определение окислительно-восстановительного потенциала почвы

Окислительно-восстановительные системы. Понятие окислительно-восстановительного потенциала системы (ОВП). Уравнение потенциала, его вычисление и условия применения. Нормальный и формальный ОВП. Зависимость ОВП от величины pH, температуры. Влияние комплексообразователей на ОВП. Буферность и емкость окислительно-восстановительных систем.

Окислительно-восстановительные системы и процессы в почвах. Влияние окислительно-восстановительных процессов на химическое состояние почв. Важнейшие окислительно-восстановительные реакции в почвах. Окислительно-восстановительный потенциал почвы. Основные потенциалопределяющие системы в почвах. Роль кислорода, воды и биологических про-

цессов в почвенных окислительно-восстановительных реакциях. Границы устойчивости воды в почве. Величина rH_2 , ее физический смысл.

Величины ОВП в почвах зонально-генетического ряда. Типы окислительно-восстановительных режимов. Влияние ОВП на поведение элементов питания растений. Способы регулирования ОВП в почвах сельскохозяйственных угодий.

Методы определения ОВП почвы. Особенности полевых и лабораторных приемов измерения ОВП почвы. Вычисление ОВП и rH_2 почвы по результатам измерения ЭДС, pH.

Потенциометрический метод. Возникновение потенциалов на электродах. Элементы потенциометрической ячейки. Электродвижущая сила (э.д.с.). Electrodes индикаторные и сравнения: назначение, виды, строение, основные требования к работе.

Electrodes для измерения ОВП. Возникновение потенциала на платиновом/платинированном электроде при определении ОВП почвы. Величина pe , ее физический смысл. Проверка работы платинового/платинированного электрода.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почв», М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 332 – 355.
2. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А. «Ионный обмен и адсорбция в почвах». М.: Изд-во КДУ, 2008, с. 52 - 68.
3. «Физико-химические методы исследования почв», М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 72 - 80.
4. «Физико-химические методы исследования почв», М.: Изд-во МГУ, 1964, с. 151 - 172.

Содержание работы

1. Проверка правильности работы платинированного электрода на буферных смесях желтой и красной кровяных солей.

2. Измерение ОВП естественных почв и почвы с добавлением глюкозы.
3. Измерение величин рН исследуемых почв и расчет величин rH_2 .

Порядок выполнения работы

1. Проверка правильности работы платинированного электрода

- Приготовьте буферную окислительно-восстановительную смесь с объемным отношением 1М растворов красной и желтой кровяных солей 1:1. Для этого слейте из бюретки в стеклянный стакан емкостью 100 мл по 25 мл красной $K_3[Fe(CN)_6]$ и желтой $K_4[Fe(CN)_6]$ кровяных солей.
- Погрузите в приготовленный раствор платинированный электрод и электрод сравнения, измерьте в растворе величину э.д.с. Результат измерения запишите в таблицу 1.
- Рассчитайте ОВП смеси солей в соотношении 1:1. Результат запишите в таблицу 1.

Перед каждым измерением необходимо обмывать электроды дистиллированной водой и осушать их фильтровальной бумагой

- Сообщите преподавателю рассчитанную величину окислительно-восстановительного потенциала смеси растворов солей 1:1.
- Приготовьте еще две смеси красной и желтой кровяных солей в соответствии с отношениями, указанными преподавателем. Общий объем каждой смеси должен быть 40 - 50 мл.
- Измерьте значения э.д.с. в приготовленных окислительно-восстановительных системах. Результаты запишите в таблицу 1.
- Рассчитайте ОВП буферных смесей по результатам измерений э.д.с. (ОВП изм.). Результаты запишите в таблицу 1.
- Рассчитайте ОВП тех же смесей по уравнению Нернста (ОВПтеор.). Потенциал смеси с объемными отношениями растворов 1:1 примите за нормальный потенциал системы. Результаты запишите в таблицу 1.
- Сравните экспериментальные величины с расчетными. Оцените пригодность изготовленного элемента для измерения ОВП почвы.

2. Определение ОВП исследуемых почв

- Поместите индикаторный электрод и электрод сравнения в стакан №1 с почвой. Запишите значение э.д.с. цепи строго через 2 минуты, результат занесите в таблицу 2.
- Выньте электроды из стакана с почвой (не забывайте перед каждым измерением обмывать электроды дистиллированной водой и вытирать их фильтровальной бумагой).
- Повторите измерения в двух других точках стакана. Запишите результаты в таблицу 2.
- Поместите индикаторный электрод и электрод сравнения в стакан с почвой № 2. Запишите значение э.д.с. цепи строго через 2 минуты.
- Повторите измерения еще в двух других точках стакана. Запишите результаты в таблицу 2.
- Поместите индикаторный электрод и электрод сравнения в стакан №3 с почвой, инкубированной с добавлением глюкозы. Запишите значение э.д.с. цепи строго через 2 мин.
- Повторите измерения в двух других точках. Запишите результаты в таблицу 2.
- Рассчитайте и запишите в таблицу 2 средние значения э.д.с. для каждой почвы.
- По средним значениям э.д.с. рассчитайте значения ОВП исследованных почв. Запишите результаты в таблицу 2.

3. Измерение величин рН исследуемых почв

- Под руководством преподавателя отключите от потенциометра платинированный электрод и подключите H^+ - селективный электрод.
- Переключите потенциометр в режим измерения рН. При необходимости (узнайте у преподавателя) проведите проверку правильности работы электрода и калибровку потенциометра в соответствии с инструкцией к прибору.

- Погрузите H^+ - селективный электрод и электрод сравнения в стакан с почвой 1. Запишите значение рН в таблицу 2 точно через 3 минуты.
 - Измерьте величины рН в стаканах № 2 и №3, не забывая перед каждым измерением обмывать электроды дистиллированной водой и осушать фильтровальной бумагой. Результаты запишите в таблицу 2.
- 4.** Рассчитайте величины rH_2 по средним значениям ОВП. Объясните различия в значениях величин ОВП в исследуемых почвах.

Таблица 1. Проверка правильности работы платинированного электрода

Соотношение $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$	э.д.с., мВ	ОВПизм. , мВ	ОВПтеор., мВ
1 : 1			

Таблица 2. Результаты определения ОВП почв

Почва	э.д.с., мВ	Э.д.с., мВ среднее	ОВП, мВ почвы	рН	rH_2
№1					
№2					
№3 (с глюкозой)					

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15

Спектрофотометрическое определение цвета почвы

Химический состав и окраска почв. Цвет почвы как важный морфологический признак. Почвенные компоненты, формирующие цвет почвы. Способы оценки цвета почвы: визуальный и инструментальный. Визуальный метод стандартов (атлас Манселла). Инструментальный метод; международная система измерения цвета.

Количественная характеристика цвета почвы. Спектральная отражательная способность почв и её показатели: спектральный коэффициент отражения и коэффициент яркости. Спектры отражения главных групп

почв. Виды спектров отражения генетических горизонтов различных типов почв. Влияние содержания органического вещества, карбонатов, оксидов железа на форму кривых отражения. Величина интегрального отражения, способы нахождения интегрального отражения. Получение спектров отражения, обработка результатов измерений.

Литература для подготовки

1. Орлов Д.С. «Химия почвы». М.: Изд-во МГУ, 1992, с. 43 - 48, 226 – 232.
2. Караванова Е.И. «Оптические свойства почв и их природа», М.: Изд-во МГУ, 2003, с. 68 – 117.
3. «Физико-химические методы исследования почв». М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 174 – 179.

Содержание работы

1. Визуальное определение цвета почвы.
2. Визуальное определение цвета почвы по атласу Манселла.
3. Спектрофотометрическое определение цвета почвы.

Порядок выполнения работы

1. Разотрите пробы (около 10 г) двух образцов почв, полученных у преподавателя, и просейте их через сито 0,25 мм.
2. Опишите цвет просеянных почвенных проб.
3. Определите цвет почв по атласу Манселла.
4. Снимите спектры диффузного отражения света образцов почвы. Порядок съемки описан в инструкции к прибору.
5. Рассчитайте показатель интегрального отражения R_{Σ} . Для этого:
 - по кривым спектрального отражения определите коэффициенты отражения R_{λ} при длинах волн 440, 490, 540, 590, 640, 690 (нм);
 - рассчитайте величину интегрального отражения (R_{Σ}):

$$R_{\Sigma} (\%) = \frac{R_{440} + R_{490} + R_{540} + R_{590} + R_{640} + R_{690}}{6}.$$

6. Для выражения цвета в Международной системе цветности рассчитайте показатели X, Y, Z:

– по кривым спектрального отражения определите коэффициенты отражения R_λ :

для показателя x при длинах волн: 436,5; 472; 553; 570; 583; 593; 603,5; 627; 648 (нм);

для показателя y при длинах волн: 493; 518; 532; 543; 554; 565; 576; 588,5; 604; 630(нм);

для показателя z при длинах волн: 420; 430; 437; 443; 449; 455; 461,5; 468,5; 478; 497(нм);

– найдите суммы коэффициентов отражения для показателей x , y , z в отдельности: $x = \sum R_\lambda$ для x ; $y = \sum R_\lambda$ для y ; $z = \sum R_\lambda$ для z .

7. Рассчитайте показатели цвета по Международной системе цвета:

$$X = \frac{x}{x + y + z}; \quad Y = \frac{y}{x + y + z}; \quad Z = \frac{z}{x + y + z}.$$

8. Опишите цвет почвы:

– визуальное определение:

– индекс цвета по атласу Манселла:

– по Международной системе цвета (I.C.I.): $R_\Sigma(\%) =$; $X =$; $Y =$.

Учебное издание

Трофимов Сергей Яковлевич, Горшкова Елена Ивановна,
Салпагарова Ирина Азретовна

Химия почв: практикум и семинары

Учебно-методическое пособие

Подписано в печать 01.08.12

Формат 60x90/16

Уч.-изд. л 6,7

Тираж 200 экз.

ООО «Издательство «КДУ», 119234, Москва, а/я 587

Тел./факс (095) 939-40-36, 939-40-51

E-mail kdu@kdu.ru [Http://www.kdu.ru](http://www.kdu.ru)