

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Львівський національний університет імені Івана Франка

А. А. КИРИЛЬЧУК, О. С. БОНІШКО

ХІМІЯ ҐРУНТІВ

Основи теорії і практикум

Навчальний посібник

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки,
молоді та спорту України*

Львів

2011

УДК 631.41 (075.8)

ББК П03я73

К 43

Рецензенти:

д-р геогр. наук, проф. *А. І. Кривувльченко*
(Кіровоградський державний педагогічний університет ім. В. Винниченка);
д-р с.-г. наук *Д. Г. Тихоненко*
(Харківський національний аграрний університет ім. В. В. Докучаєва);
д-р хім. наук, проф. *Д. І. Семеншин*
(Національний університет „Львівська політехніка”);
канд. хім. наук, доц. *Т. Я. Врублевська*
(Львівський національний університет імені Івана Франка);
канд. біол. наук, ст. викладач *Ю. М. Ковалець*
(Львівський національний аграрний університет)

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів.*

(Лист №1/11-7269 від 04.08.2011)

Кирильчук А. А.

К 43 Хімія ґрунтів. Основи теорії і практикум : навч. посібник / А. А. Кирильчук,
О. С. Бонішко. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 354 с. + 0,5 вкл.
ISBN 978-966-613-893-7.

Розглянуто головні напрями сучасної хімії ґрунтів як розділу ґрунтознавства: хімія ґрунтової маси, хімія ґрунтотворних процесів, хімічні основи родючості ґрунту та аналітична хімія ґрунтів. Викладено основні теоретичні положення хімії ґрунтів: елементний і фазовий (речовинний) склад ґрунтів; приведені фундаментальні закони іонного обміну та адсорбції; розглянуто формування кислотності та лужності ґрунтів. Особливу увагу приділено вивченню складу і властивостей специфічних і неспецифічних органічних речовин у ґрунті, а також висвітлено гіпотези гуміфікації та орґано-мінеральної взаємодії у ґрунтах. Проаналізовано питання, пов'язані з окисно-відновними процесами і режимами та буферною здатністю ґрунтів. Розглянуто прикладні завдання хімії ґрунтів і питання їхньої охорони від хімічного забруднення. Подано широкий спектр методичних і практичних рекомендацій та різноманітних методів лабораторно-аналітичного вивчення ґрунтів.

Для студентів та аспірантів географічних, біологічних і агрономічних факультетів вищих навчальних закладів, а також ґрунтознавців-практиків.

The main ways of contemporary soil chemistry as a part of soil science, namely soil mass chemistry, soil forming processes, chemical basics of soil fertility and analytic soil chemistry have been described in the manual. The main theoretical issues of soil chemistry, elemental and phase soil composition, fundamental laws of ion exchange and adsorption, soil acidity and alkalinity have been presented. Special attention has been paid to composition and properties of specific and non-specific organic soil substances as well as humification and organic mineral interaction. Oxidation reduction processes and assimilation capacity of soils, practical tasks of soil chemistry and soil protection from chemical pollution have been analyzed. A wide range of methodological and practical recommendations and different methods of laboratory analytical study of soils have been presented.

For the students and post-graduate students of geographical, biological and agronomical faculties of higher educational institutions as well as for soil scientists of scientific – research institutions.

УДК 631.41 (075.8)

ББК П03я73

© Кирильчук А. А., Бонішко О. С., 2011

© Львівський національний університет
імені Івана Франка, 2011

ISBN 978-966-613-893-7

ЗМІСТ

Вступ	7
-------------	---

Частина I. ОСНОВИ ТЕОРІЇ ХІМІЇ ҐРУНТІВ

Розділ 1. Хімія ґрунтів як розділ ґрунтознавства.....	10
--	-----------

1.1. Зміст, предмет, сучасна структура і завдання хімії ґрунтів.	10
1.2. Ґрунт – об’єкт хімічного дослідження	19

Розділ 2. Елементний склад ґрунтів	22
---	-----------

2.1. Елементний склад як хімічна характеристика ґрунтів	22
2.2. Особливості елементного складу ґрунтів	27
2.3. Способи вираження елементного складу ґрунту	34
2.4. Мольні відношення елементів.....	37

Розділ 3. Фазовий (речовинний) склад ґрунтів	41
---	-----------

3.1. Фазовий (речовинний) склад як хімічна характеристика ґрунтів.....	41
3.2. Карбонати лужноземельних металів і методи їхнього визначення.....	44
3.3. Легкорозчинні солі та показники засоленості ґрунтів.....	47

Розділ 4. Катіонообмінні властивості ґрунтів	50
---	-----------

4.1. Понятійно-термінологічні основи і показники теорії катіонного обміну.	50
4.2. Принцип селективності.....	55
4.3. Кінетика обміну катіонів.....	57
4.4. Способи оцінки ємності катіонного обміну	59

Розділ 5. Кислотність і лужність ґрунтів	62
---	-----------

5.1. Форми і види кислотності ґрунтів та способи їхньої оцінки	62
5.1.1. Актуальна активна кислотність ґрунтів і вапняковий потенціал	62
5.1.2. Потенційна кислотність ґрунтів	65
5.2. Природа потенційної кислотності: гіпотези про обмінний Алюміній і обмінний Гідроген	67

5.3. Кислотність ґрунтів і оцінка потреби у вапнуванні	69
5.4. Лужність ґрунтів, її види та способи оцінки	71
5.4.1. Актуальна лужність і її оцінка	71
5.4.2. Карбонатна і карбонатно-кальцієва рівноваги	72
5.4.3. Загальна лужність і її структура	73
5.5. Співвідношення pH і загальної лужності ґрунтів	74
5.6. Залежність властивостей ґрунтів від реакції ґрунтового розчину	75
Розділ 6. Органічна частина ґрунту	77
6.1. Класифікація і номенклатура органічних речовин ґрунту	78
6.2. Неспецифічні органічні речовини	87
6.3. Гумусові кислоти і гіпотези гуміфікації	93
6.4. Органо-мінеральні та мінералорганічні сполуки	97
6.5. Масова частка (%) гумусу у ґрунті та показники гумусового стану ґрунтів	105
6.6. Нітроген (N) у ґрунті і методи визначання його загального вмісту	109
6.7. Відношення C:N	111
Розділ 7. Окисно-відновні реакції і процеси у ґрунтах	113
7.1. Окисно-відновний потенціал ґрунту	114
7.2. Потенціал-визначальні системи і окисний стан ґрунтів	119
7.3. Типи окисно-відновних режимів	125
7.4. Вплив окисно-відновних процесів на хімічний стан ґрунтів	128
7.5. Методи визначення потенціалів окиснення та вивчення окисно-відновних режимів	131
Розділ 8. Буферні властивості ґрунтів	134
8.1. Види буферності ґрунтів	135
8.2. Кислотно-основна буферність (pH-буферність)	136
8.2.1. Потенціометричне титрування – метод вивчення і кількісної оцінки pH-буферності ґрунтів	141
8.2.2. Базові буферні реакції у ґрунті. Концепція буферних зон ..	145
8.3. Окисно-відновна буферна здатність ґрунту	150
8.4. Буферна здатність ґрунтів стосовно важких металів	152
Розділ 9. Мікроелементи і хімічне забруднення ґрунтів	155
9.1. Мікроелементи у ґрунтах та їхня участь у ґрунтоутворенні	155
9.2. Біогеохімічні цикли і біогеохімічне районування. Техногенні аномалії	165
9.3. Ґрунтово-геохімічне районування України	170
9.4. Хімічне забруднення ґрунтів	174

Частина II. ПРАКТИКУМ З ХІМІЇ ҐРУНТІВ

Розділ 10. Хімічна характеристика ґрунтів	188
10.1. Показники хімічного стану ґрунтів.	188
10.2. Показники хімічного складу ґрунтів та їхніх компонентів.	191
10.3. Принципи визначення та інтерпретації рівнів показників.	192
Розділ 11. Хімічний аналіз ґрунтів	196
11.1. Методи вимірювань показників.	196
11.2. Одиниці вимірювань показників.	202
11.3. Обчислення і способи відображення результатів аналізу	206
11.4. Точність результатів аналізу.....	208
11.5. Підготування зразків ґрунту до хімічного аналізу.....	210
Розділ 12. Валовий хімічний аналіз ґрунту	213
12.1. Валовий хімічний аналіз ґрунту та вираження його результатів.....	213
12.2. Способи розкладання ґрунту.	219
12.3. Методи кількісного аналізу продуктів розкладання ґрунту.....	223
12.3.1. Гравіметричні методи.....	224
12.3.2. Комплексонометричні методи.....	228
12.3.3. Фотометричні методи.....	233
<i>Лабораторна робота №1</i> Підготування до хімічного аналізу середньої лабораторної і аналітичних проб ґрунту.....	235
<i>Лабораторна робота №2</i> Визначення гігроскопічної вологи у ґрунті та втрати від прожарювання ґрунту.....	240
<i>Лабораторна робота №3</i> Визначення CO ₂ карбонатів ґрунту на кальциметрі за методом Гейслера – Максим'юк.....	245
<i>Лабораторна робота №4</i> Визначення хлорид-іонів за методом Мора	250
<i>Лабораторна робота №5</i> Визначення вмісту обмінного Кальцію і Магнію у ґрунтах комплексонометричним методом	256
<i>Лабораторна робота №6</i> Визначення обмінного Алюмінію та Гідрогену у ґрунті за методом Соколова	264

<i>Лабораторна робота №7</i>	
Визначення гідролітичної кислотності ґрунту за Каппеном	268
<i>Лабораторна робота №8</i>	
Визначення стандартної ємності катіонного обміну в ґрунтах	274
<i>Лабораторна робота №9</i>	
Визначення обмінного Калію і Натрію у ґрунтах методом емісійної полуменевої фотометрії	284
<i>Лабораторна робота №10</i>	
Визначення вмісту загального гумусу в ґрунті за методом Тюріна у модифікації Нікітіна	291
<i>Лабораторна робота №11</i>	
Визначення групового і фракційного складу гумусу за методом Тюріна у модифікації Пономарьової –Плотнікової, спалювання за Нікітіним	296
<i>Лабораторна робота №12</i>	
Визначення загального вмісту Нітрогену та доступних форм Нітрогену в ґрунті	307
<i>Лабораторна робота №13</i>	
Визначення кислотно-основної буферності ґрунту (рН–буферності) методом потенціометричного титрування	317
<i>Лабораторна робота №14</i>	
Визначення вмісту рухомих форм важких металів у ґрунтах атомно-абсорбційним методом	322
Бібліографічний список	333
Додатки	340

Вступ

У навчальному посібнику висвітлено як теоретичні основи, так і прикладні аспекти хімії ґрунтів та використання її досягнень у сільському господарстві, лісівництві та меліорації. Охарактеризовано елементний та фазовий (речовинний) склад ґрунтів, катіонообмінні і кислотно-основні властивості ґрунтів, найважливіші хімічні реакції та процеси у непорушених та освоєних ґрунтах, теоретичні положення іонного обміну у ґрунтах, типи окисно-відновних режимів та вплив окисно-відновних процесів на хімічний стан ґрунтів, походження, склад і властивості органічної частини твердої фази ґрунтів, мікроелементи і хімічне забруднення ґрунтів, буферні властивості ґрунтів, включаючи кислотно-основну і окисно-відновну буферність, а також буферність стосовно важких металів тощо. Розкрито прикладні завдання хімії ґрунтів і питання охорони та моніторингу ґрунтів. Детально проаналізовано питання термодинаміки ґрунтових процесів та описано базові принципи формування гумусового стану ґрунтів. Окремі розділи у навчальному посібнику присвячені застосуванню показників хімічного стану і хімічного складу ґрунтів для їхньої хімічної характеристики, а також хімічного аналізу ґрунтів.

Навчальний посібник “Хімія ґрунтів. Основи теорії і практикум” підготовлено з урахуванням вимог Болонської декларації. Першу частину посібника – “Основи теорії хімії ґрунтів” – присвячено теоретичним основам хімії ґрунтів. У ній в окремих розділах детально розкрито теоретико-методологічні питання, які доповнено широким дидактичним матеріалом, переліком питань для самостійного опрацювання тем та тестового контролю знань і вмінь студентів. У другій частині навчального посібника, яка має назву “Практикум з хімії ґрунтів”, детально висвітлено методичні засади для виконання лабораторних робіт з визначення найважливіших показників і величин фізико-хімічних та хімічних властивостей ґрунтів.

Навчальний посібник буде корисним для студентів географічних, хімічних, біологічних, агрономічних факультетів вищих навчальних закладів і коледжів природничих спеціальностей, оскільки вдало доповнює теоретичні основи та прикладні аспекти, викладені у сучасних підручниках з хімії ґрунтів.

Автори вдячні рецензентам навчального посібника: д-ру геогр. наук, проф. А. І. Кривульченку (Кіровоградський державний педагогічний університет імені В. Винниченка); д-ру с.-г. наук, проф. Д. Г. Тихоненку (Харківський національний аграрний університет імені В. В. Докучаєва); д-ру хім. наук, проф. Д. І. Семенишин (Національний університет “Львівська політехніка”); канд. хім. наук, доценту Т. Я. Врублевській (Львівський національний університет імені Івана Франка), канд. біол. наук, ст. викладачу Ю. М. Ковальцю (Львівський національний аграрний університет).

За слушні поради і зауваження автори вдячні завідувачу кафедрою ґрунтознавства і географії ґрунтів Львівського національного університету імені Івана Франка д-ру геогр. наук, професору С. П. Позняку.

За допомоги у підготовці до видання навчального посібника автори висловлюють вдячність співробітникам кафедри ґрунтознавства і географії ґрунтів, науково-дослідної лабораторії ґрунтознавства та екології землекористування.

СПИСОК АКРОНІМІВ І СКОРОЧЕНЬ

АКБ	актуальна кислотна буферність
БГК	бурі гумінові кислоти
БПТ	безперервне потенціометричне титрування
ВМ	важкі метали
ГВК	грунтовий вбирний комплекс
ГДК	гранично-допустима концентрація
ГДК _{гр}	гранично-допустима концентрація у ґрунті
ГК	гумінові кислоти
ГМК	гіматомеланові кислоти
ГН	гумін (негідролізований залишок)
ГОСТ	государственный стандарт (СНД)
ГР	гумусові речовини
ДРВС ^Р	диференціальна буферна здатність фосфатного потенціалу ґрунту
ДСТУ	державний стандарт України
ЕДТА	етилендіамін-тетраацетатна кислота
ЕРС	електрорушійна сила
ЄАО	ємність аніонного обміну
ЄКО	ємність катіонного обміну
ЄКО _{еф}	ємність катіонного обміну ефективна
ЄКО _{ст}	ємність катіонного обміну стандартна
ККС	карбонатно-кальцієва система
КНЗ	кислотонейтралізуюча здатність ґрунту
КНС	карбонатна система
ОВ-буферність	окисно-відновна буферність
ОВП	окисно-відновний потенціал
ОВ-система	окисно-відновна система
ОМС	органно-мінеральні сполуки
ОР	органічна речовина
ПГВ	потреба ґрунтів у вапнуванні
ПКБ	потенційна кислотна буферність
РВС ^Р	потенціальна буферна здатність ґрунту стосовно Фосфору
РВС ^К	потенціальна буферна здатність ґрунту стосовно Калію
pH ПВТ	pH від початкового відліку титрування
pH-буферність	кисотно-основна буферна здатність ґрунтів
pH-залежна кислотність	гідролітична кислотність
РПТ	рівноважне потенціометричне титрування
СІ	Міжнародна система одиниць (система інтернаціональна)
С _{орг}	Карбон органічних сполук
ФЕК	фотоелектроколориметр
ФК	фульвокислоти
ЧГК	чорні (сірі) гумінові кислоти
R ₂ O ₃	півтораоксиди Феруму і Алюмінію

ОСНОВИ ТЕОРІЇ ХІМІЇ ҐРУНТІВ

Частина I

<i>Розділ 1. Хімія ґрунтів як розділ ґрунтознавства</i>	10
<i>Розділ 2. Елементний склад ґрунтів</i>	22
<i>Розділ 3. Фазовий (речовинний) склад ґрунтів</i>	41
<i>Розділ 4. Катіонообмінні властивості ґрунтів</i>	50
<i>Розділ 5. Кислотність і лужність ґрунтів</i>	62
<i>Розділ 6. Органічна частина ґрунту</i>	77
<i>Розділ 7. Окисно-відновні реакції і процеси у ґрунтах</i>	113
<i>Розділ 8. Буферні властивості ґрунтів</i>	134
<i>Розділ 9. Мікроелементи і хімічне забруднення ґрунтів</i>	155

ХІМІЯ ҐРУНТІВ ЯК РОЗДІЛ ҐРУНТОЗНАВСТВА

1.1. Зміст, предмет, сучасна структура і завдання хімії ґрунтів

У процесі історичного розвитку фундаментальне ґрунтознавство (або загальне ґрунтознавство) закономірно диференціювалося на спеціалізовані розділи (наукові напрями) відповідно до різних аспектів і методів вивчення ґрунту.

Одним із найважливіших наукових напрямів загального ґрунтознавства є педогностика, яка вивчає фазовий (речовинний) склад, будову і властивості ґрунту. У межах цього напрямку об'єктивно виокремлюються такі розділи ґрунтознавства, як *морфологія ґрунтів, хімія ґрунтів, фізика ґрунтів, мінералогія ґрунтів та біологія ґрунтів* (рис. 1.1).

Хімія ґрунтів – це самостійний комплексний розділ ґрунтознавчої науки, який забезпечує вирішення теоретичних і прикладних питань, пов'язаних з генезою, складом, будовою, властивостями, екологією, охороною та раціональним використанням ґрунтів.

Найголовнішим і надзвичайно важливим принципом хімії ґрунтів, який дає змогу вирішувати засадничі питання цієї, до певної міри, самодостатньої дисципліни є *всебічне дослідження складу, властивостей ґрунтів та домінуючих у них процесів на іонно-молекулярному і колоїдному рівнях*. Водночас хімія ґрунтів бере активну участь у вирішенні багатьох невластивих їй проблем, які виникають на перетині таких наук, як ґрунтознавство, екологія, геологія, біогеохімія, геохімія ландшафтів, органічна і неорганічна хімія тощо.

Узагальнююче визначення сучасної хімії ґрунту запропонував професор Д. С. Орлов (1992): *“Хімія ґрунту – це розділ ґрунтознавства, у якому вивчаються хімічні основи ґрунтоутворення і родючості ґрунтів”*.

Предметом вивчення хімії ґрунту є особливе природно-історичне тіло-система – ґрунт, зокрема його складові: мінеральні, органічні, органо-мінеральні та мінералорганічні компоненти, а також ґрунтові хімічні реакції та процеси.



Рис. 1.1. Хімія ґрунтів у системі ґрунтознавчої науки
(за В. А. Ковдою і Б. Г. Розановим, 1988)

Для вивчення ґрунту як хімічної системи у хімії ґрунтів використовують ті ж методи, що й у ґрунтознавстві загалом: порівняльно-географічний, морфолого-генетичний і порівняльно-аналітичний, а також методи і показники, які характеризують специфічні властивості ґрунтів, а саме:

- показники вбирної здатності ґрунтів;
- фракційно-груповий склад гумусу ґрунту;
- диференціація хімічних елементів у профілі ґрунту;
- розподіл макро-, мезо- і мікроелементів за групами їхньої рухомості (мобільності) та доступності для рослин;
- показники нітрифікаційної здатності ґрунтів.

На сучасному етапі свого розвитку хімія ґрунту як наука достатньо структурована і змістовно поділяється на чотири головні або пріоритетні напрями:

- хімію ґрунтової маси;
- хімію ґрунтотворних процесів;

- *хімічні основи (аспекти) родючості ґрунту;*
- *аналітичну хімію ґрунту.*

У межах кожного з цих пріоритетних напрямів виокремлюють щонайменше три - чотири підрозділи (табл. 1.1).

Перший напрям – **хімія ґрунтової маси** – охоплює доволі велике коло питань, серед яких фундаментальне значення має **вчення про хімічний склад ґрунту**, результати вивчення якого є базисом для вирішення переважної більшості питань у ґрунтознавстві.

Упродовж тривалого періоду вчення про хімічний склад ґрунту розвивалося як домінуючий підрозділ хімії ґрунтової маси, завдяки чому накопичено надзвичайно великий об'єм фактичного матеріалу. Зокрема, встановлено середній елементний склад ґрунту та індивідуальних генетичних горизонтів, закономірності диференціації елементного складу у профілі основних типів ґрунтів, особливості елементного складу гранулометричних фракцій тощо. Необхідно зазначити, що водночас із детальними дослідженнями вмісту і розподілу типових макроелементів (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, P, Cl, C, N) у ґрунті (різних типах, генетичних горизонтах, гранулометричних фракціях ґрунтів тощо) швидкими темпами розвиваються дослідження щонайменше 25-ти мікроелементів (Cu, Zn, Pb, B, Se, Mo, Cr, Li, Rb, Cs, Cd, Ag, V, F, I, Bi, Ti, W, Zr, Sn та ін.), насамперед – у зв'язку з хімічним забрудненням та погіршенням якості ґрунтів.

Проведено оцінку вмісту і запасів у ґрунтах найважливіших біогенних елементів (C, N, P, K, S та ін.). Накопичений фактичний матеріал слугує основою для вирішення питань стосовно генези ґрунтів, валового забезпечення ними рослин, довгострокових прогнозів продуктивності, насамперед – агроландшафтів, а також для оцінки екологічного стану не порушених і видозмінених унаслідок впливу техногенезу ландшафтів.

Важливою умовою ефективного керування ґрунтово-хімічними процесами є проведення досліджень на іонно-молекулярному та надмолекулярному рівнях і, насамперед, ідентифікація та кількісне визначення у ґрунтовій масі індивідуальних органічних, мінеральних, органо-мінеральних та мінералорганічних речовин. Незважаючи на це, відомості про фазовий (або речовинний) склад ґрунтів є недостатніми.

Сьогодні широко використовують розроблені методи ідентифікації таких важливих компонентів ґрунту: тонкодисперсних мінералів, легкорозчинних солей, груп і фракцій специфічних гумусових речовин, деяких неспецифічних органічних сполук.

Таблиця 1.1

Зміст сучасної хімії ґрунту
(за Д. С. Орловим, 1992)

Хімія ґрунтової маси	Хімія ґрунтотворних процесів	Хімічні основи родючості ґрунту	Аналітична хімія ґрунту
1. Вчення про хімічний склад ґрунту: <i>елементний склад</i> <i>фазовий склад</i> <i>склад твердої фази</i> <i>склад рідкої фази</i> <i>склад газової фази</i> 2. Будова і властивості компонентів ґрунту: <i>прості солі</i> <i>оксиди і гідрооксиди</i> <i>глинисті мінерали</i> <i>органічні речовини</i> <i>органомінеральні речовини</i> 3. Властивості ґрунту: <i>вбирна здатність</i> <i>реакція середовища</i> <i>колоїдно-хімічні властивості</i> <i>окислювально-відновні режими</i> <i>рівноважний стан у системі фаз</i>	1. Трансформація фазового (речовинного) складу в процесі ґрунтоутворення: <i>синтез і розклад мінералів</i> <i>розклад рослинних решток</i> <i>синтез гумінових речовин</i> <i>хімія новоутворень</i> 2. Хімічні процеси диференціації профілю ґрунту 3. Міграція та акумуляція хімічних сполук у ґрунтах і ландшафтах 4. Залежність властивостей і складу ґрунтів від гідротермічних та біологічних умов	1. Запаси елементів живлення: <i>валові запаси</i> <i>резерви елементів живлення</i> 2. Баланси елементів живлення: <i>баланси елементів у цілих ландшафтах</i> <i>баланси елементів в агрофіто-ценозах</i> 3. Хімічні основи мобільності і доступності елементів рослинам: <i>форми сполук та їхня мобільність</i> <i>термодинамічні основи мобільності і доступності елементів</i> 4. Хімічні прийоми регулювання родючості ґрунту	1. Методи ідентифікації та кількісного визначення елементів і речовин (неспецифічні методи) 2. Методи вимірювання властивостей ґрунту: <i>визначення рН</i> <i>вимірювання окислювальних потенціалів</i> <i>визначення колоїдно-хімічних характеристик</i> 3. Методи визначення специфічних показників ґрунту: <i>груповий і фракційний склад гумусу</i> <i>вбирні (обмінні) катіони</i> <i>груповий склад мінеральних компонентів</i> <i>кислотність і лужність</i>

Вивчення рівноважних фазових або стаціонарних станів у ґрунтових системах на основі принципів термодинаміки дає змогу ідентифікації індивідуальних сполук різних хімічних елементів. Критерієм рівноважного стану у системі або напряму процесу є зміна вільної енергії Гіббса. На цій основі у різних ґрунтах виконано дослідження фосфатів, карбонатів, сульфатів, гідроксидів Алюмінію і Феруму. Водночас загальні фракційні характеристики для багатьох активних у процесі ґрунтоутворення хімічних елементів та їхніх сполук упродовж останніх десятиліть залишаються незмінними і ґрунтуються на відмінностях їхньої розчинності. Насамперед це стосується сполук Феруму, серед яких розрізняють: силікатні і несилікатні, сильнокристалізовані і слабокристалізовані, аморфно-вільні та аморфно-гумусово-залізисті тощо. Подібні класифікації є необхідними, проте вони не можуть замінити ідентифікації індивідуальних сполук. Отож одним із актуальних і надзвичайно перспективних завдань сучасної хімії ґрунтів є розробка вчення про фазовий (речовинний) склад ґрунтів.

Застосування у хімії ґрунтів термодинамічних характеристик провідної реакції, яка визначає хімічний стан елемента у системі “тверді фази ґрунту – ґрунтовий розчин”, дало змогу сформулювати загальні принципи визначення надзвичайно важливих показників хімічного стану елементів у ґрунтах: хімічного потенціалу (μ) і потенціальної буферної здатності ґрунтів щодо Калію, Фосфору, Нітрогену, важких металів тощо. Систематичне вивчення хімії окремих (індивідуальних) елементів у ґрунтах є одним із найперспективніших розділів хімії ґрунтів.

Особливої уваги у процесі вивчення будови і властивостей компонентів ґрунту ґрунтознавці різних країн приділяли і продовжують приділяти глинистим мінералам та гумусовим речовинам.

Вчення про гумус ґрунту розвивалося у двох напрямках: *перший* – вивчення гумусового стану ґрунтів, зумовленого їхньою генезою і впливом чинників ґрунтоутворення; *другий* – дослідження структури і реакційної здатності специфічних гумусових кислот. Одержані результати дають змогу вирішувати важливі практичні завдання, зокрема, впроваджувати раціональні прийоми впливу на ґрунт для досягнення стабільної продуктивності за умови оптимального використання найкращих якостей ґрунтового гумусу. Фракційно-груповий склад гумусу вважають сьогодні однією з найінформативніших ознак ґрунтів, передусім у випадках вирішення генетичних і класифікаційних завдань. Водночас, разом зі складом вбирних основ, цей показник притаманний тільки ґрунту як особливому природно-історичному тілу.

Значних успіхів досягнуто у всебічному пізнанні реакційної здатності органічних речовин ґрунту. Зокрема, визначено ймовірні константи стійкості продуктів взаємодії гумусових кислот з катіонами найважливіших у ґрунті металів (Ca, Mg, Al, Fe та ін.), вивчено ізотерми адсорбції гумусових речовин мінералами та встановлено природу їхньої взаємодії. Надзвичайно важливими для теорії ґрунтоутворення є результати досліджень розчинюючої дії гумусових речовин на первинні і вторинні мінерали. Досліджують також фотохімічну деструкцію гумусових речовин, яку застосовують не тільки як інструмент для подальшого пізнання будови гумусових речовин, але і як спосіб практичного впливу на процеси гуміфікації.

До хімії ґрунтової маси можна зачислити результати досліджень різноманітних фізико-хімічних і хімічних властивостей ґрунтів та їхніх генетичних горизонтів. На цій основі розроблено та впроваджено основні меліоративні заходи у процесі освоєння солонцюватих, засолених та зрошуваних ґрунтів.

Особливе місце у хімії ґрунтової маси займають вчення про вбирну здатність ґрунтів та проблема кислотності ґрунтів. Практичне значення останньої визначається високою ефективністю вапнування кислих ґрунтів і потребою у попередньому вапнуванні кислих ґрунтів за умов застосування мінеральних добрив, осушення і зрошення земель. Актуальними є питання щодо джерел кислих і лужних компонентів ґрунту, їхньої природи, механізмів підтримання реакції ґрунтового розчину у природних (непорушених) ґрунтах, тобто прояву природної динамічної буферності, а також радикальних прийомів регулювання реакції ґрунтового середовища без руйнування ґрунтового вбирного комплексу (ГВК) і без порушення головних біогеохімічних циклів, які забезпечують стаціонарний стан ґрунту і ландшафту.

Другий напрям сучасної хімії ґрунту – *хімія ґрунтотворних процесів* – налічує такі підрозділи: трансформація речовинного складу у процесі ґрунтоутворення, хімічні процеси диференціації профілю ґрунту, міграція та акумуляція хімічних сполук у ґрунтах (ландшафтах), залежність властивостей і складу ґрунтів від гідротермічних та біологічних умов (див. табл. 1.1).

Незважаючи на певні успіхи у вирішенні багатьох дискусійних питань у межах цього напрямку, здебільшого вчені вказують на недостатній рівень його розвитку. Необхідно зазначити, що навіть процеси трансформації речовинного (фазового) складу розглядають у більшості випадків на рівні гіпотез.

Сучасними дослідженнями встановлено початкові та кінцеві продукти, зокрема, при розкладанні органічних речовин, синтезі гумінових речовин, утворенні вторинних мінералів, формуванні новоутворень, проте конкретні механізми і реакції, як складові перелічених вище процесів, загалом залишаються практично невідомими.

На даному етапі розвитку хімії ґрунтотворних процесів надзвичайно актуальними і водночас дискусійними залишаються такі питання:

- хімічні механізми диференціації профілю ґрунту на генетичні горизонти;
- умови і форми міграції речовин у профілі ґрунту (вертикальна і латеральна міграції);
- механізми формування новоутворень хімічного походження у ґрунті;
- залежність ґрунтово-хімічних процесів від екологічного стану довкілля.

Третій важливий напрям сучасної хімії ґрунтів – *хімічні основи (аспекти) родючості ґрунту* (див. табл. 1.1). Цей напрям поділяють на чотири розділи: запаси елементів живлення у різних типах ґрунтів, баланс елементів живлення у ґрунтах цілинних і культурних ландшафтів, хімічні механізми мобільності і доступності елементів живлення рослинам та хімічні прийоми регулювання родючості (режиму живлення) ґрунту.

Хімія ґрунтів як самостійний комплексний розділ ґрунтознавчої науки розробляє оригінальні підходи для вирішення проблем, які безпосередньо пов'язані з родючістю ґрунтів та її оцінкою. Зокрема, запаси елементів живлення оцінюють з позицій потенційної та ефективної родючості: враховують безпосередній, наближений, потенційний і загальний (валовий) резерви елементів, які визначають за вмістом елементів живлення в агрохімічних витяжках, у мулистій фракції, у фракції $> 0,001$ мм та їхнім валовим запасам, відповідно.

Велике значення на даному етапі розвитку хімії ґрунтів має не формалізоване складення балансу елементів живлення, а деталізація окремих його статей. Це дає змогу оптимізувати використання запасів елементів у культурних і меліорованих ландшафтах та створити умови щодо забезпечення бездефіцитного балансу.

До категорії найважливіших показників родючості ґрунтів належать: доступність елементів живлення рослинам і запаси доступних сполук у ґрунті. Достатньо тривалий період у хімії ґрунтів пріоритетним методом оцінки доступності рослинам хімічних елементів були різноманітні

витажки, які імітували дію кореневих систем. Проте за останні два-три десятиліття високими темпами розвиваються нові термодинамічні підходи, згідно з якими доступність або забезпеченість оцінюють за допомогою хімічних потенціалів чи активностей компонента в непорушеному ґрунті в умовах достатнього зволоження (миттєва забезпеченість рослин тим чи іншим компонентом). Водночас надзвичайно важливою є здатність ґрунту підтримувати властивий для нього рівень активності компонента у процесі його споживання рослинами (буферна здатність ґрунту щодо певного елемента). Особливість такого підходу полягає у його теоретичній обґрунтованості, на відміну від системи емпірично підібраних витяжок.

Хімічні основи родючості ґрунтів розглядають питання оптимізації їхнього режиму живлення і, загалом, біохімічного режиму. На практиці виникає необхідність регулювання величини і режиму окисно-відновного потенціалу (ОВП), величини рН, гумусового стану ґрунтів, складу увібраних катіонів у дещо ширших межах і з більшим ступенем точності, ніж це робили раніше.

Надзвичайно важливим напрямом хімії ґрунтів є *аналітична хімія ґрунтів*. Характерною особливістю хімії ґрунтів є те, що, на відміну від інших розділів ґрунтознавства, методи досліджень у ній розглядають не тільки як засоби вирішення поставлених завдань. Насамперед вони виконують індивідуальне значення. Головні завдання аналітичної хімії ґрунтів полягають у розробці методів, для чого необхідне глибоке теоретичне опрацювання основ методів, пошук нових принципів тощо. Власне тому аналітична хімія ґрунтів є рівноцінним напрямом за своїм положенням і значенням, поряд з іншими напрямками хімії ґрунтів.

Проблеми аналітичної хімії ґрунтів поділяють на дві головні групи. З одного боку, розробляють методи ідентифікації і визначення вмісту елементів та речовин у ґрунтах (і їхніх фракціях) та інших показників, які притаманні для різних природних і технічних об'єктів (валовий елементний склад, рН, склад солей тощо). З іншого боку, розробляють методи, які дають змогу одержати специфічні характеристики, властиві тільки ґрунтам. До переліку таких аналізів належать, наприклад, визначення групового і фракційного складу гумусу.

Основи класичного хімічного аналізу закладено у фундаментальних наукових працях К. К. Гедройца, І. В. Тюріна, В. Фляйг, М. Шнітцера, К. Кумади, Ф. Дж. Стівенсона, П. Беккета, Г. Вігнера, Г. Дайкухари, Г. Каппена та ін. Згодом їх розширено і вдосконалено у лабораторних практикумах Є. В. Аринушкіної, Л. А. Воробйової та ін. Останні

десятиліття для хімічного аналізу характеризуються швидким розвитком експресних і високочутливих інструментальних методів з комп'ютерним опрацюванням даних. Упровадження інструментальної техніки значно (на декілька порядків) підвищило виявлення у ґрунтах мінімальної кількості елементів і дало змогу одержати значну кількість матеріалів, на основі яких складено оглядові картосхеми вмісту багатьох елементів. Водночас доволі часто застосовують методи статистичної характеристики для вивчення просторової (географічної) мінливості ґрунтів.

Нові інструментальні методи відкрили колосальні можливості не тільки у сфері кількісного аналізу ґрунтів, але й у вивченні їхніх властивостей та будови окремих компонентів ґрунту. Рентгенодифрактометрія сьогодні є визнаним методом визначення складу глинистих мінералів, а останніми роками, поряд з термографією та електронною мікроскопією, з цією метою використовують також інфрачервону спектроскопію.

Значно збільшився арсенал методів вивчення природи гумінових речовин. Методи оцінки елементного складу і функціональних груп доповнено дослідженнями структурних фрагментів на основі газорідинної хроматографії, визначення молекулярних мас за допомогою світлорозсіювання, ультрацентрифугування, гель-хроматографії, прямих спостережень агрегатів і структури гумусових кислот в електронних просвітлюючому та растровому мікроскопах, а також методів електронного парамагнітного і ядерного магнітного резонансу та ін. Аналіз тематики науково-методичних праць засвідчує, що у ґрунтознавстві впроваджували методи, які розробляли переважно для інших об'єктів. Нові методи модифікували і вдосконалювали з урахуванням специфіки ґрунту як об'єкта хімічних досліджень. Це прискорило темпи досліджень та істотно розширило межі пізнання. Водночас очевидно є необхідність ретельнішого вивчення специфічних характеристик ґрунтів, зокрема – складу увібраних катіонів, різних видів кислотності і лужності ґрунтів, способи виділення ґрунтових розчинів, методи аналізу групового і фракційного складу гумусу, групового складу фосфатів, нітрифікаційної здатності ґрунтів.

Загалом зазначимо, що далеко не всі специфічні ознаки ґрунтів вже відомі, отож дослідницька робота у цьому напрямі і надалі залишається пріоритетним завданням хімії ґрунтів.

1.2. Ґрунт – об’єкт хімічного дослідження

Ґрунт як хімічна система характеризується гетерогенністю, поліхімізмом, полідисперсністю, просторовою неоднорідністю, органо-мінеральною взаємодією, мінливістю і динамікою властивостей, буферністю тощо. Особливістю ґрунту як об’єкта виробництва, що безпосередньо має вплив на специфіку проведення хімічного аналізу, є, насамперед, необхідність оптимізації властивостей ґрунту.

Гетерогенність ґрунтів. У складі ґрунту вирізняють тверду, рідку, газоподібну та живу фази. На сучасному етапі розвитку хімії ґрунтів, досліджуючи хімічний стан ґрунту та окремих його компонентів, визначають показники, які характеризують не тільки ґрунт загалом, але й окремі його фази та рівень взаємозв’язків між ними.

Поліхімізм ґрунтів. У ґрунтах один хімічний елемент може міститися у різноманітних сполуках: легкорозчинних солях, складних алюмосилікатах, органо-мінеральних речовинах. Ці компоненти мають різні властивості, від яких, зокрема, залежить здатність хімічного елемента переходити із твердих фаз ґрунту у рідку, мігрувати у ґрунтовому профілі та у ландшафті загалом, бути доступним для живлення рослин тощо. Саме тому під час хімічного аналізу ґрунтів визначають не тільки загальний (валовий) вміст хімічних елементів, але й показники, які характеризують склад і вміст індивідуальних хімічних сполук або груп сполук, близьких за своїми властивостями. Перелічені показники дають змогу діагностувати елементарні ґрунтові процеси, досліджувати трансформацію хімічного елемента у процесі ґрунтоутворення, за умов внесення добрив та за техногенного забруднення, оцінювати родючість і меліоративні особливості ґрунтів.

Полідисперсність ґрунтів. Тверді фази ґрунту складаються з великого набору частинок різного розміру – від грубих, видимих неозброєним оком частинок піску до колоїдних частинок діаметром у декілька мікрометрів. Відомо, що вони неоднакові за своїм складом, отож відзначаються різними властивостями. Досліджуючи генетичні особливості ґрунтів, визначають показники хімічного складу та інші властивості окремих гранулометричних фракцій.

З дисперсністю ґрунтів певною мірою пов’язана їхня здатність до іонного обміну, яка, у свою чергу характеризується специфічним набором показників – ємністю катіонного та аніонного обміну, складом обмінних (увібраних) катіонів тощо. Від рівнів цих показників залежать деякі хімічні і фізичні властивості ґрунтів.

Органо-мінеральна взаємодія – специфічна особливість ґрунту і одна з найголовніших рис ґрунтоутворення. У ґрунтах формуються не тільки прості і комплексні солі, а також складні адсорбційні комплекси, до складу яких входять мінерали та органічні речовини (симплекси, за Є. П. Троїцьким).

Динамічність процесів у ґрунтах. Для природних ґрунтів характерними є добова, сезонна, річна і вікова динаміка. Зміни відбуваються безперервно, що вимагає трансформації класичних хімічних підходів та понять.

Кислотно-основні і окисно-відновні властивості ґрунтів. До складу ґрунту входять компоненти, які при певних умовах проявляють властивості кислот і основ, окисників і відновників. У разі вирішення різноманітних теоретичних та прикладних проблем ґрунтознавства, агрохімії, біогеохімії, меліорації визначають показники, які характеризують кислотність і лужність ґрунтів, їхній окисно-відновний стан.

Просторова неоднорідність, варіабельність, динаміка, буферність хімічних властивостей ґрунтів. Відомо, що властивості ґрунтів неоднакові навіть у межах одного і того ж генетичного горизонту. Досліджуючи процеси формування генетичного профілю ґрунту, оцінюють хімічні властивості окремих елементів організації ґрунтової маси (кутан, педів та ін.).

Властивості ґрунтів змінюються у просторі і часі, проте ґрунти мають здатність протидіяти зміні своїх властивостей, тобто проявляють буферність. Сьогодні розроблено показники і способи характеристики варіабельності, динаміки та буферності властивостей ґрунтів.

Неврівноваженість станів, термодинамічна незворотність процесів, зміна властивостей ґрунтів. Ґрунт – відкрита термодинамічна система, через яку безперервно проходить потік енергії та речовини. Це не дає змоги досягнути рівноважних станів, що ускладнюється і своєрідністю кінетики ґрунтово-хімічних процесів, які спричиняють зміни хімічних властивостей ґрунтів.

Надзвичайно інформативними є показники, за допомогою яких характеризують напрям, швидкість і ступінь вираженості процесів у ґрунтах, а також досліджують динаміку змін властивостей ґрунтів та ґрунтових режимів. Хімічні властивості можуть змінюватися також в ізольованих ґрунтових пробах у лабораторних умовах упродовж їхнього висушування, розтирання і навіть під час зберігання.

Численими дослідженнями доведено, що висушування проб ґрунту впливає на результати визначення рН, гідролітичної кислотності, рухомих сполук Нітрогену, Фосфору, Калію та ін.

Можливі зміни властивостей ґрунтових проб необхідно враховувати при оцінці хімічного стану реальних ґрунтів.

Різноманітність складу ґрунтів. Будь-які типи, види і навіть різновиди ґрунтів відзначаються настільки різноманітними властивостями, що для їхньої хімічної характеристики необхідно застосовувати не тільки різні аналітичні прийоми, але й різні набори показників. Наприклад, у дерново-підзолистих, сірих лісових ґрунтах зазвичай визначають рН водних і сольових суспензій, обмінну і гідролітичну кислотність, вбирні основи витісняють із ґрунтів водними розчинами солей. Аналізуючи засолені ґрунти, визначають рН тільки водних суспензій, а замість показників кислотності – загальну, карбонатну та інші види лужності. Вбирні основи у засолених ґрунтах неможливо визначити звичайним їхнім витісненням із ґрунту водними розчинами солей без використання спеціальних аналітичних прийомів.

Зазначені особливості ґрунтів значною мірою зумовлюють принципів основи аналітичних методів дослідження хімічного стану ґрунтів, номенклатуру і класифікацію показників хімічних властивостей ґрунтів та ґрунтових хімічних процесів.

Контрольні запитання:

1. Дати визначення “хімії ґрунтів” як самостійного комплексного розділу ґрунтознавчої науки.
2. Що є об’єктом вивчення хімії ґрунтів?
3. Що є предметом вивчення хімії ґрунтів?
4. Який принцип хімії ґрунтів дає змогу вирішувати засадничі питання цієї, до певної міри, самодостатньої дисципліни?
5. Назвіть чотири головні або пріоритетні напрями розвитку хімії ґрунтів на сучасному етапі.
6. Які методи використовують у хімії ґрунтів для вивчення ґрунту як хімічної системи?
7. Назвіть особливості ґрунту як об’єкта хімічного дослідження.
8. Поясніть, що таке гетерогенність, поліхімізм і полідисперсність ґрунтів?
9. Поясніть, що таке органо-мінеральна взаємодія у ґрунтах?
10. Поясніть, що означає поняття *різноманітність складу ґрунтів*.

ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД ҐРУНТІВ

2.1. Елементний склад як хімічна характеристика ґрунтів

Ґрунтоутворення здійснюється у результаті одночасного або послідовного перебігу понад 30-ти хімічних реакцій і процесів. Значна частина з них характерна для всіх ґрунтів, інша – притаманна тільки окремим типам ґрунтів. Найпоширенішими реакціями для більшості ґрунтів є: осадження–розчинення, катіонний обмін, комплексоутворення, синтез і мінералізація органічних сполук, утворення гумусових речовин. Щодо процесів, то необхідно зазначити такі групи елементарних процесів ґрунтоутворення: *біогенно-акумулятивні, ілювіально-акумулятивні, гідрогенно-акумулятивні, елювіальні, метаморфічні, педотурбаційні, антропогенні, деструкційні*.

Основою для розуміння і наукового трактування процесів та хімічних реакцій, які безперервно відбуваються у ґрунтовій масі, є всебічне вивчення хімічного складу ґрунтів і його змін у результаті ґрунтоутворення та використання ґрунтового покриву. Хімічний склад ґрунтів характеризується двома показниками: *елементним і фазовим (речовинним)* складом.

Елементний склад ґрунтів – це одна із пріоритетних та надзвичайно інформативних хімічних характеристик ґрунтів. Його вивчення є необхідним для інтерпретації процесів ґрунтоутворення, вивчення генезису ґрунтів і оцінки їхньої родючості та продуктивності.

Елементним складом ґрунтів називають набір та кількісне співвідношення хімічних елементів у ґрунтовій масі (Д. С. Орлов, 1992).

Доволі часто у науковій і науково-методичній літературі як синонім до терміна “елементний склад” ґрунту використовують термін “валовий хімічний склад” ґрунту. Слово “валовий” означає “загальний”, тобто такий, який складається з усіх компонентів. Коли йдеться про валовий вміст елемента у ґрунті, враховують всю його кількість, незалежно від форм сполук, в яких він міститься.

Упродовж тривалого періоду розвитку аналітичної хімії ґрунтів вивчення елементного складу зводилося до аналізу усієї маси генетичних горизонтів ґрунту. На сучасному етапі розвитку науки, окрім цього, доволі часто визначають елементний склад гранулометричних фракцій, новоутворень та інших компонентів ґрунтової маси.

Елементний склад у хімії ґрунтів і у ґрунтознавстві – один з найважливіших показників хімічного стану ґрунтів, їхніх властивостей та генезису. Результати вивчення елементного складу використовують для оцінки потенційної родючості ґрунтів, а також при виборі і розробці методів хімічного аналізу ґрунтів.

Насамперед дані елементного складу дають змогу оцінити характер і напрям ґрунотворного процесу, оскільки відображають особливості набору та кількісного співвідношення елементів у тих чи інших видах генетичних горизонтів ґрунту. Зокрема: гумусово-акумулятивні горизонти (*H*) відзначаються підвищеним вмістом елементів-органогенів Карбону (C), Нітрогену (N), Фосфору (P); в ілювіальних горизонтах (*I*) завжди накопичуються Алюміній (Al) і Ферум (Fe) та інші елементи; в елювіальних горизонтах спостерігається підвищений вміст SiO_2 . Отже, дані елементного складу використовують як діагностичну ознаку щодо визначення виду генетичного горизонту.

Сукупність елементних складів генетичних горизонтів одного профілю ґрунту може бути показником напрямку ґрунотворного процесу. На рис. 2.1 зображено розподіл Карбону органічних сполук ($\text{C}_{\text{орг}}$, %) і валового вмісту R_2O_3 , (%) у профілях дерново-підзолистого ґрунту, бурозему, чорнозему та сірозему.

Гумусовий профіль дерново-підзолистого ґрунту та бурозему регресивно-акумулятивний, типовий для лісових ґрунтів: найбільший вміст гумусу спостерігається у верхньому горизонті і швидко падає з глибиною. Профільний розподіл гумусу у чорноземі відзначається рівномірно-акумулятивним типом з поступовим зменшенням вниз по профілю кількості Карбону (C) органічних сполук.

Отже, для чорнозему одним з головних процесів є прогресуюче накопичення гумусу без переміщення його у профілі, для сірозему характерним є прогресивно-акумулятивний тип розподілу гумусу у ґрунтовому профілі.

Стосовно профільного розподілу R_2O_3 , то необхідно зазначити, що для чорнозему і сірозему він недиференційований, тобто, у вказаних ґрунтах не відбулося будь-якого помітного перерозподілу півтораоксидів Fe і Al (та інших мінеральних компонентів) по профілю. Аналіз профільного розподілу R_2O_3 у дерново-підзолистому ґрунті та буроземі вказує на чіткий перерозподіл півтораоксидів за елювіально-ілювіальним типом. Найчіткіше втрати R_2O_3 (передусім Fe_2O_3) спостерігаються в елювіальному горизонті дерново-підзолистого ґрунту та накопичення R_2O_3 в ілювіальному горизонті.

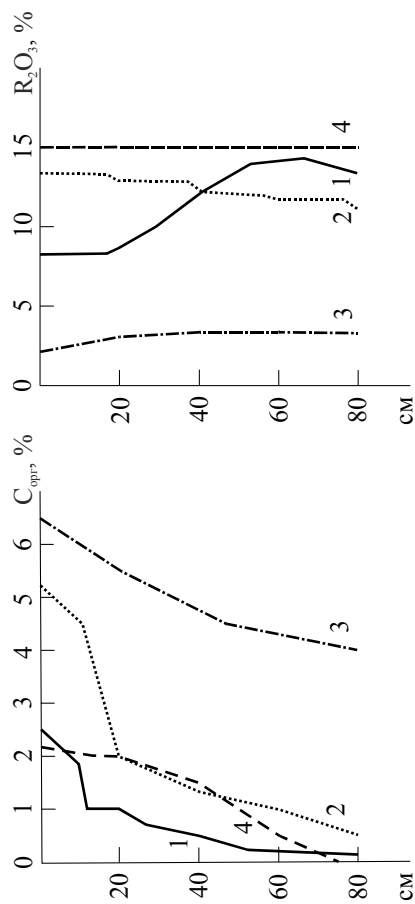


Рис. 2.1. Розподіл Карбону органічних сполук ($C_{\text{орг}}$) і валового вмісту R_2O_3 у профілях різних ґрунтів:
1 – дерново-підзолистий; 2 – бурозем; 3 – чорнозем; 4 – сірозем

Верхній максимум накопичення R_2O_3 (передусім Fe_2O_3) у даних ґрунтах співпадає з перегнійно-акумулятивним горизонтом. Однією з можливих причин появи цього максимуму є біологічне накопичення елементів.

Зазвичай вичерпний аналіз елементного складу дає змогу виявити головний напрям ґрунотворного процесу та його результати. Водночас дані елементного складу не дають змоги виявити механізми реакцій і процесів, пов'язаних з трансформацією, перебудовою речовин у ґрунті, якщо ця трансформація не супроводжується просторовою диференціацією ґрунтової маси.

Вирішення питань, пов'язаних із генезою ґрунтів або формуванням хімічного складу генетичних горизонтів, потребує також глибокого аналізу тих змін хімічного складу ґрунотворної породи, які відбулися у процесі ґрунтоутворення. Для встановлення цих змін порівнюють елементний склад генетичних горизонтів ґрунту між собою і зіставляють з елементним складом ґрунотворної породи. Водночас припускають, що:

- *ґрунотворна порода однорідна і відмінності елементного складу ґрунтових горизонтів зумовлені процесами ґрунтоутворення, а не початковою неоднорідністю породи;*
- *верхня частина ґрунотворної породи (переважно 15–20 см), яку аналізують, не змінилася під впливом процесів ґрунтоутворення;*
- *процес ґрунтоутворення відбувався в одному напрямі.*

Дані елементного складу успішно використовують для встановлення рівня потенційної родючості ґрунтів, а також і їхньої біологічної продуктивності.

Рівень потенційної родючості ґрунту визначають:

- *вміст і запаси гумусу та його якість; у складі органічної речовини міститься основна частина запасів Нітрогену, 80 % Сульфуру і 60 % Фосфору; елементи живлення, тісно зв'язані з органічною речовиною, не вимиваються з ґрунту, і водночас їх можуть поступово використовувати рослини;*
- *вміст поживних речовин (макро- і мікроелементів), які зумовлюють поживний режим ґрунту;*
- *склад обмінно-вбирних катіонів, які впливають на стан колоїдних систем у ґрунті та буферність ґрунту тощо.*

Відомо, що рослинам доступна тільки частина елементів живлення, наявних у ґрунті. Елементи, які є складовими кристалічних ґраток мінералів (алюмосилікатів, ферисилікатів тощо), важкорозчинних сполук або негідролізованих компонентів гумусових речовин, стають доступними рослинам тільки після їхньої мобілізації. Незважаючи на це, валовий (загальний) вміст або запаси елемента показують, як довго той

чи інший ґрунт потенційно зможе забезпечувати рослини елементами живлення за умови їхньої цілковитої мобілізації.

Обчислення потенційної забезпеченості чорнозему типового Нітрогеном, Фосфором і Калієм наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

**Потенційна забезпеченість N, P, K
чорнозему типового за умови щорічного врожаю пшениці 30 ц/га**

Елемент	Запаси, т/га	Щорічні втрати, кг	Потенційна забезпеченість, років
<i>У шарі 0–20 см</i>			
N	6–11	105	60–105
P	1,5–4,5	18	85–250
K	40–65	75	530–870
<i>У шарі 0–50 см</i>			
N	12–18	105	115–170
P	3,5–10,5	18	195–580
K	90–150	75	1200–2000

Запаси Нітрогену у шарі 0–50 см становлять 12–18 т/га, що за умови щорічного врожаю пшениці 30 ц/га вистачить на 115–170 років. Значно вищою є відносна забезпеченість Фосфору і Калію. Результати обчислень дають змогу оцінити тільки теоретичну потенційну можливість ґрунту щодо використання усіх запасів. На практиці цілковита мобілізація елементів означає повну деградацію, руйнування ґрунту, перетворення його на неродючу субстанцію. Власне тому дані елементного складу ґрунтів використовують як переконливий аргумент необхідності забезпечення бездефіцитного балансу усіх елементів живлення, насамперед в орних ґрунтах.

Елементний склад – це один із найважливіших чинників, який зумовлює вибір методів хімічного та фізико-хімічного аналізу ґрунтів. Адже ґрунти характеризуються значним набором та діапазоном вмісту (від десятків і одиниць масових часток (%), до 10^{-10} – 10^{-12} %) хімічних елементів, співвідношення яких у багатьох випадках заважають проведенню аналізу.

Елементний склад ґрунту і його гранулометричних фракцій використовують як додаткову діагностичну ознаку, ідентифікуючи індивідуальні ґрунтові мінерали, передусім у тонкодисперсних фракціях.

І, нарешті, розглядаючи генетичні та класифікаційні проблеми, зазвичай проводять валовий хімічний аналіз у зразках, відібраних із генетичних горизонтів ґрунту. Водночас, оцінюючи ступінь забруднення

ґрунтів (зокрема, важкими металами, радіонуклідами тощо), аналізують здебільшого поверхневі горизонти (шари) ґрунту.

2.2. Особливості елементного складу ґрунтів

Відомо, що ґрунти налічують всі 92 природні елементи Періодичної системи Д. І. Менделєєва, а у випадку хімічного забруднення ґрунтів – і штучно створені людиною трансуранові елементи.

За набором хімічних елементів і передусім їхнім кількісним вмістом ґрунти істотно відрізняються від живих організмів, мінералів та гірських порід, окрім деяких пухких осадових порід, які у минулому зазнали впливу процесу ґрунтоутворення. Відомо, що домінуючими у складі живих організмів є елементи-органогени: С, N, H, O, P, S. Найбільша частка, за даними А. П. Виноградова, припадає на Оксисен і Гідроген ($\approx 80\%$), вміст С, N коливається від 1 до 10%, а S, P – 0,1 – 1,0%. Водночас вміст мінеральних компонентів у них відносно незначний. Зокрема, вміст Fe, Na, Mg, Al становить 0,1 – 0,01%. Індивідуальні мінерали у ґрунтах містять невеликий набір елементів: оксиди налічують два елементи, найпростіші силікати – 5–7, іноді 9–11 елементів. Мінерали-солі містять у своєму складі від 2-х до 5-ти елементів. Зазначимо, що вони можуть містити і незначну кількість елементів-домішок, які не відіграють конституційної ролі і не є обов'язковими у складі конкретної кристалічної ґратки.

Середній вміст деяких хімічних елементів (мг/кг) у різних компонентах біосфери відображено у таблиці 2.2. Як бачимо з таблиці, ґрунт – особливий компонент біосфери, істотно відмінний за вмістом більшості хімічних елементів від інших компонентів.

Таблиця 2.2

Середній вміст деяких елементів (мг/кг) у компонентах біосфери

Елемент	Літосфера	Ґрунт	Зола рослин
Na	25 000	6 300	20 000
Mg	18 700	6 300	70 000
P	930	800	70 000
S	470	850	50 000
Ti	4 500	4 600	1 000
Mn	1 000	850	750
Co	18	10	15
Ni	58	40	50
Cu	47	20	200
Zn	85	50	900

Практично всі хімічні елементи, які містяться у ґрунтах, є обов'язковими і необхідними. Отже, великий набір елементів – це *перша характерна особливість* ґрунтів. Другою особливістю є *поєднання високого вмісту Карбону і Силіцію*, що відображає дуалістичний вплив таких чинників ґрунтоутворення, як рослинний і тваринний світ, з одного боку, та ґрунотворні породи – з іншого. Третя особливість – *значний діапазон концентрацій хімічних елементів*, який, зазвичай, охоплює 4–5 порядків, а інколи навіть 9–10 порядків.

У таблиці 2.3 та (див. рис. 2.2, а, б) наведено середній елементний склад метрового шару основних типів ґрунтів, що дає змогу в узагальненому вигляді оцінити роль окремих елементів. Достатньо виразно профільна диференціація проявляється у разі наявності у профілі ґрунту органогенних (оторфованих) елювіальних, карбонатних або засоленних горизонтів, а також у випадку співставлення ґрунтів з різною гранулометриєю.

Аналіз даних середнього елементного складу метрового шару основних типів ґрунтів засвідчує, що інтервали вмісту окремих хімічних елементів є доволі широкими. Наочно це представлено у таблиці 2.4. Зокрема, вміст Si, за винятком торфовищ, змінюється від 22 до 44 %. Діапазон вмісту Алюмінію (Al) – 1–8 % (без червоноземів – 14 %), Феруму (Fe) – 0,5–6 % (без червоноземів – 12 %), Кальцію (Ca) – 0,3–5 %, Магнію (Mg) – 0,1–2 % тощо. Незважаючи на істотні коливання, вміст кожного елемента характеризується типовим діапазоном (табл. 2.4).

Загалом елементний склад ґрунтів залежить від гранулометрії, типу ґрунту і генетичного горизонту, специфічних властивостей конкретного хімічного елемента. Легкі за гранулометричним складом ґрунти завжди відзначаються підвищеним вмістом Силіцію і зниженою часткою усіх інших елементів (за винятком Оксигену) – основну масу становить SiO_2 . Наявність Карбону карбонатів спостерігається тільки у ґрунтах з непромивним типом водного режиму або у ґрунтах, які сформувалися на карбонатних породах. Вміст Сульфуру подібний до кількості неорганічного Карбону. Порівняно з середнім елементним складом порід, ґрунти відносно збагачені на органічний Карбон, Нітроген, Фосфор, Сульфур, тобто на біогенні елементи, які накопичуються разом з гумусом. Водночас такі елементи, як Si, Al, Fe, Mg, K, Na, майже повністю успадковані від ґрунотворної породи і в процесі ґрунтоутворення вони перерозподіляються у профілі ґрунту.

Таблиця 2.3

Середній елементний склад метрового шару деяких ґрунтів, % на абсолютно суху наважку

Групи	O	H	C		N	P	S	Si	Al	Fe	Ti	Mn	Ca	Mg	K	Na
			гумусу	карбо-натів												
Торфовища	36,86	5,33	53,33	Немає	1,90	0,20	0,24	1,00	0,12	0,50	-	0,05	1,20	0,13	0,30	0,07
Підзолисті:																
суглинкові	49,60	0,06	0,66	Немає	0,08	0,05	0,03	34,86	6,33	3,02	0,28	0,20	0,78	0,72	2,04	1,28
супіщані	50,66	0,05	0,67	Немає	0,07	0,02	0,02	39,57	4,31	1,16	-	-	0,58	0,70	1,81	0,90
піщані	52,20	0,04	0,64	Немає	0,06	0,02	0,03	43,77	1,72	0,55	-	0,06	0,28	0,09	0,33	0,16
Сірі лісові	49,27	0,09	1,25	0,04	0,12	0,04	0,08	33,45	6,67	3,80	0,45	0,06	1,24	1,02	1,60	0,76
Рендзини	50,12	0,08	1,21	0,93	-	0,10	0,06	30,14	6,80	3,15	-	0,11	3,60	1,83	1,18	0,75
Чорноземи:																
вилугувані	49,90	0,17	2,36	0,10	-	0,06	0,02	31,94	6,84	3,79	0,52	0,08	1,22	0,82	1,38	0,68
типові	48,00	0,22	3,09	0,30	-	0,10	0,14	31,28	7,09	3,71	0,36	0,16	2,00	0,97	1,71	0,83
звичайні	49,30	0,15	2,05	0,48	-	0,07	0,17	31,32	6,88	3,69	0,47	0,05	2,47	1,00	1,32	0,57
південні	49,40	0,11	1,50	0,67	-	0,05	0,05	31,80	6,65	2,94	-	0,31	3,10	0,88	1,53	0,94
Каштанові	48,85	0,08	1,15	0,86	0,12	0,07	0,19	29,90	6,53	3,64	0,51	0,18	3,70	1,09	1,58	1,06
Коричневі	49,04	0,16	2,17	0,86	-	-	0,10	30,00	6,49	3,78	0,32	0,09	3,26	0,80	1,67	1,05
Буроземи	47,93	0,11	1,59	0,25	0,15	0,06	0,15	28,89	8,23	5,77	0,38	0,17	1,98	1,08	1,41	1,09
Червоноземи	48,37	0,13	1,81	Немає	0,11	0,08	-	21,50	14,15	11,50	-	0,18	0,34	0,93	0,23	0,08
Сіроземи	50,00	0,04	0,50	1,24	0,07	0,07	0,08	25,86	7,21	3,89	-	0,20	5,04	1,44	1,80	1,16
Ґрунт у середньому	49,09	0,10	1,40	0,24	-	0,06	0,09	32,94	6,60	3,24	0,38	0,16	1,76	0,92	1,70	1,02

Таблиця 2.4

Інтервали концентрацій хімічних елементів у ґрунтах, %

Елемент	Вміст у ґрунтах	Елемент	Вміст у ґрунтах
Si	26–44	Mn	0,01–0,3
Al	1–8	C _{орг}	0,5–4
Fe	0,5–6	N	0,05–0,2
Ca	0,3–5	P	0,02–0,1
K	0,2–3	S	0,02–0,2
Na	0,2–2	H	0,04–0,2
Mg	0,1–2	Mo, Br, As, I, Pb, Co, B, Cu, Li, Ni	$n \cdot 10^{-4}$ $n \cdot 10^{-3}$
Ti	0,2–0,5	Hg, Se	Наближено 10^{-6}

Хімічні елементи представлені у ґрунтах великим набором їхніх хімічних сполук. Різноманітність форм сполук будь-якого з хімічних елементів є однією з найважливіших умов відносної стійкості хімічного стану ґрунтів і доступності елементів живлення рослинам.

Одним з найпоширеніших елементів ґрунту є **Оксиген** (≈ 50 % за масою). Він міститься у воді, оксидах, гідроксидах, первинних і вторинних мінералах, гумусових речовинах тощо. Оксиген формує найважливіші функціональні групи: карбоксили, гідрооксили фенольні і спиртові, хінони та ін. Особливе значення для рослин, тварин і мікроорганізмів має вміст у повітрі ґрунту вільного Оксигену.

Силіцій і його сполуки (кварц, первинні і вторинні силікати та алюмосилікати) виконують конституційну роль, створюючи літогенний “скелет” ґрунту (його літоматрицю). Незважаючи на те, що сполуки Силіцію трансформуються упродовж ґрунтоутворення, їхня домінуюча кількість у ґрунтах успадкована від ґрунтоутвірної породи. Найпоширенішою формою Силіцію у ґрунтах є його діоксид SiO_2 – хімічно інертна речовина, представлена різними за окристалізованістю і гідратованістю формами. У деяких піщаних ґрунтах і їхніх горизонтах вміст SiO_2 наближається до 100 %. Вільний кремнезем у ґрунтах трапляється у вигляді кварцу SiO_2 , а також у формі біогенного опалу $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, фітолітів та інших сполук, наявність яких засвідчує, що SiO_2 здатний частково переходити у ґрунтовий розчин. Хімізм взаємодії SiO_2 з водою і розчинні форми літогенного Силіцію вивчено недостатньо. Силікати і алюмосилікати представлені у ґрунтах польовими шпатами, піроксенами, амфіболами, олівінами, іншими акцесорними мінералами, а також великою групою глинистих алюмосилікатів з шаруватою структурою.

Унаслідок взаємодії сполук Силіцію та органічних речовин утворюються мінералорганічні сполуки або глинногумусові комплекси, що є однією з найхарактерніших особливостей ґрунтоутворення.

Алюміній серед інших хімічних елементів посідає третє місце за вмістом, належить до типових макроелементів і відіграє важливу конституційну роль у ґрунті. Валовий вміст Al_2O_3 у ґрунтах змінюється від 1–2% до 15–20 %. Залежно від породи, характерною для Алюмінію є добре виражена концентраційна диференціація. Зокрема, в ультра-основних породах вміст Al становить у середньому 0,45 %, в осадових – 10–11 %. Отже, загальний рівень вмісту Алюмінію у ґрунтах залежить передусім від породи. На загальний фоновий рівень вмісту Алюмінію достатньо сильно впливає процес ґрунтоутворення. Встановлено, що залежно від типу ґрунту змінюється і середній вміст Al у ґрунтовій масі, і його розподіл по генетичних горизонтах. Наприклад, високий вміст Al спостерігається у буроземах (8–9 %), у червоноземах – до 14–15 % тощо. У підзолистих і дерново-підзолистих ґрунтах вміст Al в ілювіальних горизонтах у 1,5–2 рази вищий, ніж у гумусово-елювіальному та елювіальному горизонтах. Аналогічна картина спостерігається у буроземах, червоноземах тощо. Водночас у ґрунтах, де елювіально-ілювіальні процеси не виражені, Алюміній розподілений по профілю рівномірно. Сполуки Алюмінію у ґрунтах характеризуються різко відмінною розчинністю, наявністю обмінного Алюмінію у ГВК та активною участю у формуванні потенційної кислотності. Кількість увібраного Al коливається від десятих часток до 3–10 ммоль (екв)/100 г ґрунту. Найбільш поширеними у ґрунтах є такі сполуки: оксиди і гідрооксиди Al; мінерали-солі, які містять Al; прості і комплексні сполуки Алюмінію з органічними речовинами і, нарешті, алюмосилікати. Окрім вільних оксидів і гідрооксидів Al трапляються рентгеноаморфні різновиди загального складу $[n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, які називають алофаноїдами або алофанами. Домінуюча частина Al у значній кількості ґрунтів представлена безводними силікатами, склад яких можна виразити загальною формулою Al_2SiO_5 . У тонкодисперсних фракціях ґрунтів Al, окрім оксидів і гідрооксидів, наявний у багатьох групах глинистих мінералів (каолініту, монтморилоніту, хлориту та ін.). Велике розмаїття форм сполук Алюмінію в ґрунтах, за пропозицією С. В. Зонна, поділяють на такі групи: *силікатний Алюміній* та *вільний Алюміній*, який, у свою чергу, містить *окристалізовані* та *аморфні* сполуки Al. Алюміній токсичний для більшості рослин, тому його вміст у розчині ≈ 2 мг/л

зумовлює погіршення розвитку кореневої системи, порушує вуглеводневий, азотний і фосфатний обмін у рослинах.

Ферум за вмістом у ґрунтах займає четверте місце після O, Si, Al. Вміст і розподіл сполук Fe у межах генетичних горизонтів або у профілі ґрунту загалом відображають напрям і особливості процесу ґрунтоутворення. Найменшим вмістом Fe ($\approx 0,5\%$) характеризуються торфово-болотні і піщані ґрунти. У сірих лісових ґрунтах і чорноземах кількість Fe зростає до 3–4 %, у буроземах – до 6 %, а у червоноземах сягає 11–12 %. Особливістю педохімії Феруму є нерівномірний розподіл у масі генетичних горизонтів ґрунтів. Це проявляється у формі скупчень чи новоутворень різного генезису. Надзвичайно поширеними є змішані залізисто-марганцеві конкреції і гумусово-залізисті новоутворення. Сполуки Феруму у ґрунтах є доволі багаточисельними, а їхня поведінка залежить, насамперед, від окисно-відновного режиму ґрунту. Головними джерелами Феруму у ґрунтах є залізисті силікати ґрунотворних порід, зокрема амфіболи (рогова обманка – $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_5[(\text{OH}, \text{F})_2(\text{Si}, \text{Al})_2, \text{Si}_6\text{O}_{22}]$), актиноліт – $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[(\text{OH}, \text{F})\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$, піроксени (енстатит – $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, авгіт – $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_2[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$, слюди, гранати тощо. В окремих випадках джерелом Феруму можуть бути сірчисті мінерали: пірит (FeS_2), халькопірит (CuFeS_2), оксиди і гідрооксиди Феруму, а також шаруваті алюмосилікати: нонтроніт, монтморилоніт, вермикуліт, хлорит. В анаеробних умовах перезволожених ґрунтів Fe може накопичуватися у складі віваніту $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і ярозиту $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Доведено наявність Феруму в увібраному стані та у вигляді органо-мінеральних сполук. Відомі цитратні, тартратні та інші комплексні сполуки Fe, зокрема з гумусовими кислотами. Присутність у ґрунтах таких різноманітних сполук Феруму робить недоцільним визначення окремих з них. Істотну генетичну та діагностичну інформацію дає визначення *силікатних* і *несилікатних* груп залізистих сполук. Серед несилікатних форм Fe С. В. Зонн виділяє *окристалізовані* і *аморфні* з подальшим поділом окристалізованих на *сильно-* і *слабокристалізовані* форми. Аморфні сполуки Fe поділяють на *зв'язані* і *незв'язані* з гумусом форми. Таке групування є умовним, але зручним для еколого-генетичної характеристики ґрунтів. Зокрема, за співвідношенням силікатного та несилікатного Феруму С. В. Зонн поділив ґрунти на фералітні, ферсіалітні, сіалітні. Ферум – біогенний елемент, проте його рухомість, а відтак і можливість засвоєння рослинами надзвичайно залежить від кислотно-основних властивостей ґрунтів. Необхідність Феруму полягає у тому, що він міститься у

ферментах і бере участь в утворенні хлорофілу. Дефіцит у ґрунті доступних форм Феруму зумовлює розвиток у рослин хлорозу (побіління листя) і зниження його продуктивності.

Отож одна частина елементів бере участь у формуванні маси ґрунту, а відтак відіграє конституційну роль, хоча вони ж є необхідними для живих організмів (Si, Al, Fe, O), інша частина істотно не впливає на властивості ґрунтової маси, проте відіграє важливу фізіологічну роль: деякі елементи можуть бути як стимуляторами фізіологічних і біохімічних процесів (Fe), так і токсичними (Al) для рослин.

За абсолютним вмістом у ґрунтах (*концентраційним групуванням*) усі елементи об'єднують у декілька груп. Перша група налічує Si і O, вміст яких сягає десятків відсотків, причому сумарно вони становлять 80–90 % маси ґрунту. До другої групи зачисляють елементи, вміст яких коливається від десятих часток до декількох відсотків: Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, C. Перша і друга групи – типові *макроелементи*. До третьої групи належать Ti, Mn, N, P, S; їхня кількість у ґрунтах змінюється від сотих до десятих часток відсотка, і за вмістом їх зачисляють до перехідної групи між макро- і мікроелементами. Вміст *мікро-* та *ультрамікроелементів* у ґрунтах становить $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-10}$ % і до них зачисляють Ba, Sr, B, Rb, Cu, V, Cr, Ni, Co, Li, Mo, Cs, Se та інші елементи. Концентраційне групування елементів є найпростішим, його застосовують, насамперед, для виявлення ролі окремих елементів у формуванні маси ґрунту.

Окрім концентраційного групування елементів у хімії ґрунтів доволі часто використовують геохімічні класифікації, які характеризують поведінку елементів у різних оболонках Землі. Наприклад, за класифікацією В. М. Гольдшмідта, усі елементи поділяють на п'ять груп: *літофільні*, *халькофільні*, *сидерофільні*, *атмофільні* і *біофільні*. Літофільні елементи в умовах біосфери утворюють мінерали типу оксидів, гідрооксидів тощо. До них належать: Si, Ti, S, P, F, Cl, Al, Se, Na, K, Ca, Mg та інші (всього 54 елементи). Халькофіли утворюють сполуки з Сульфуром; це Cu, Zn, Pb, Cd, Ag, Mn, Fe та ін. Сидерофільні елементи розчиняються у залізистих розплавах і дають сплави з Fe; до них зачисляють Fe, Ni, Co, P, C, Pt, Au, Sn, Mo та ін. Група атмофілів налічує елементи атмосферного повітря (H, N, C, O, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Cl, Br, I). І, нарешті, елементи, які концентруються у живих організмах, належать до групи біофілів (C, H, O, N, P, S, Cl, I, B, Ca, Mg, K, Na, V, Mn, Fe, Cu).

Певний інтерес має класифікація елементів за особливостями і шляхами їхньої міграції у ландшафтах. Відповідну класифікацію

розроблено А. І. Перельманом, і у ній всі елементи поділено на дві великі групи: *повітряні мігранти* і *водні мігранти*. Повітряні мігранти містять як пасивні елементи (інертні гази He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), так і активні, тобто ті, які утворюють хімічні сполуки в умовах біосфери (O, H, C, N, I).

Водні мігранти, за А. І. Перельманом, поділено на декілька підгруп. Критеріями виділення зазначених підгруп є рухомість елементів у природній обстановці, вплив на рухомість елементів окисно-відновних умов, наявність сірководню. До *рухомих* і *дуже рухомих* елементів зачислено Cl, Br, S, Ca, Na, Mg, Sr, Ra, F, B. *Слаборухомі* катіони і аніони утворюють K, Ba, Rb, Li, Be, Cs, Ti, Si, P, Ge, Sn, Sb, As. У відновному глейовому середовищі *рухомими* є Fe, Mn, Co. *Рухомими* і *слаборухомими* в окисній і глейовій обстановці та інертними у відновному сірководневому середовищі будуть такі елементи, як Zn, Cu, Ni, Pb, Cd. *Малорухомими* у більшості природних ситуацій будуть такі елементи: Al, Ti, Cr, Bi, W, лантанойди. Проте для конкретного аналізу хімічних процесів у ґрунтах подана класифікація є недостатньою.

За *ступенем біофільності* А. І. Перельман розмістив хімічні елементи у такий ранжований ряд: найвищим ступенем біофільності володіє С, високим – N та H, середнім – O, Cl, S, P, B, Br та ін., низьким – Fe, Al. Групування елементів за ступенем біофільності допомагає виявити реальну участь живих організмів у міграції хімічних елементів. Властивість рослин вибірково вбирати хімічні елементи називають *коефіцієнтом біологічного вбирання* та обчислюють як відношення вмісту певного елемента в золі рослин до його вмісту у літосфері або у тому ґрунті, на якому ця рослина виросла. Умовність коефіцієнта біологічного вбирання (накопичення) для оцінки біогенної міграції елементів визначається неоднаковою доступністю рослинам хімічних елементів, представлених у ґрунті різними сполуками.

2.3. Способи вираження елементного складу ґрунту

Найпоширенішим способом вираження результатів аналізу валового елементного складу ґрунту є обчислення його у *відсотках* (масових) вищих оксидів елементів, які містяться у досліджуваному ґрунті. Цей спосіб застосовують переважно для обчислення вмісту макроелементів. Єдиною перевагою цього способу є те, що він дає змогу швидко перевірити точність виконання аналізу, оскільки сума вищих оксидів у перерахунку на

прожарену наважку повинна становити 100 % (відхилення – 1–1,5 %). Незважаючи на те, що зазначений спосіб має певні недоліки, для більшості ґрунтів перевірка правильності виконання аналізу за сумою вищих оксидів елементного складу є достатньою.

Відомим способом вираження елементного складу у разі дослідження хімічної будови індивідуальних компонентів ґрунту, їхньої трансформації, закономірностей міграції та акумуляції є обчислення результатів аналізу у молях на певну масу (кг) і/або об'єм ґрунту.

Відповідно до Міжнародної системи одиниць вимірювань (СИ), **моль** – це кількість простої чи складної речовини, вміст у якій структурних елементів (атомів, молекул, іонів або електронів) дорівнює кількості атомів у 12 г ізотопу Карбону ^{12}C , тобто $6,022 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро).

Для того, щоб знайти число молей елемента в 1 кг ґрунту, необхідно його відсотковий вміст у ґрунті поділити на молекулярну масу (M) і помножити на десять: $\text{моль/кг} = (\% \cdot 10) : M$.

Достатньо часто використовують також мольні частки або мольні відсотки. **Мольна частка** – це відношення кількості молей певного елемента (компонента) до загальної кількості молей усіх елементів (компонентів) певного ґрунту. Мольна частка може змінюватися від 0 до 1. **Мольний відсоток** – це мольна частка, виражена у відсотках від 0 до 100%.

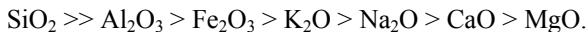
Для ілюстрації різних способів вираження елементного складу у гумусово-елювіальному горизонті дерново-підзолистого ґрунту наведено таблицю 2.5. Як бачимо з таблиці, сума оксидів становить 89,35 %. До 100 % не вистачає 10,65 %, що припадає на MnO , P_2O_5 , SO_3 і на органічні речовини.

Таблиця 2.5

Елементний склад дерново-підзолистого ґрунту на абсолютно суху наважку
(Д. С. Орлов та ін., 2005, фрагмент таблиці)

Горизонт	Глибина	Вищі оксиди							Σ
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	
Гумусово-елювіальний (HE)	від 2 до 11 сантиметрів	Вміст оксидів (за масою), %							
		73,04	8,74	2,57	1,02	0,66	2,22	1,10	89,35
		Елементи							
		Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	O
		Вміст елементів (за масою), %							
		34,18	4,62	1,80	0,73	0,40	1,84	0,82	44,96
		Вміст елементів, моль / кг							
		12,17	1,71	0,32	0,18	0,16	0,47	0,36	28,10
		Мольні частки елементів, % від суми молей							
		28,0	3,9	0,7	0,4	0,4	1,1	0,8	64,6

За ваговим (масовим) вмістом оксиди можна розмістити у такий ранжований ряд:



Перерахунок відсоткового вмісту оксидів у відсотковий вміст елементів не змінює ранжований ряд, проте помітно змінює кількісні відношення. Наприклад, у гумусово-елювіальному горизонті (HE) відношення $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 28,4$, а $\text{Si}/\text{Fe} = 19,0$ тощо (див. табл. 2.5).

Вирішення багатьох генетичних питань у ґрунтознавстві базується на кількісній хімічній характеристиці ґрунтів і на співвідношенні елементів (або груп елементів), тому вибір способу обчислення набуває принципового значення. Застосування тих чи інших способів обчислення результатів аналізів повністю залежить від конкретних завдань. Найчастіше застосовують такі способи обчислення:

- на повітряно-суху наважку (масу, вагу) ґрунту;
- на абсолютно сухий (висушений за $T = 105^\circ\text{C}$, упродовж 5–6 годин) ґрунт;
- на прожарений ґрунт;
- на безгумусну масу (вагу) ґрунту;
- на безкарбонатний ґрунт;
- на безгумусний і безкарбонатний ґрунт;
- на визначений об'єм ґрунту.

В окремих випадках доводиться використовувати вибіркові показники. Зокрема, вміст Карбону і Нітрогену можна обчислювати не на всю масу (вагу) ґрунту, а тільки на кількість органічної речовини у ґрунті. Це дає змогу, насамперед, виявити якісні особливості гумусу.

Перерахунок елементного складу ґрунту на абсолютно суху наважку зумовлений необхідністю зіставлення ґрунтів з різним рівнем зволоженості у деякому умовно вибраному стандартному стані. Власне тому обчислення здійснюють на ґрунт (наважку), висушений при $T = 105^\circ\text{C}$. Встановлено, що за такої температури і визначеного терміну висушування з ґрунту видаляється гігроскопічна волога (вода сорбована з атмосферного повітря) та залишається конституційна вода.

Якщо для аналізу беруть вологий або повітряно-сухий ґрунт, то для перерахунку на абсолютно сухий ґрунт вміст досліджуваного елемента

множать на коефіцієнт $\frac{100 + A}{100}$, де A – вологість ґрунту у розрахунку

на висушену при 105°C наважку, %.

Для перерахунку елементного складу на безгумусний, безкарбонатний ґрунт тощо застосовують такий коефіцієнт $\frac{100}{100-x}$, де x – відсотковий вміст у ґрунті гумусу, карбонатів або іншого компонента, вплив якого на елементний склад необхідно елімінувати.

Ґрунтотворний процес супроводжується не тільки хімічними змінами ґрунту. Водночас змінюється і його щільність будови або відносна щільність ґрунту. Якщо не враховувати зміни об'єму ґрунту, інформація про його елементний склад буде неповною і неточною.

Враховати відносну щільність ґрунту можна двома шляхами:

- ✓ виразити елементний склад не на одиницю маси (ваги) ґрунту, а на одиницю його об'єму;
- ✓ обчислити запаси елементів.

Запаси обчислюють для кожного генетичного горизонту ґрунту окремо у розрахунку на гектар або на призму з площею горизонтального перерізу 1 м².

Для швидкого обчислення запасів використовують формулу:

$$Z = 1000 \cdot H \cdot V \cdot X,$$

де Z – запас елемента, кг/га, у шарі ґрунту потужністю 3 см; V – щільність будови ґрунту, г/см³; X – вміст елемента, %.

Запаси елементів обчислюють також пошарово (на горизонт або на певну потужність шару ґрунту). Загальний запас елемента у ґрунті (у кг/га, т/га, г/см² тощо) знаходять шляхом додавання запасів у всіх генетичних горизонтах, наприклад:

$$Z_{\Sigma} = Z_{HE} + Z_{EH} + Z_I + \dots$$

Зазвичай, запаси елементів обчислюють в орному шарі ґрунту (0–20 см), у шарі 0–50 см або 0–100 см.

Аналіз запасів елементів або речовин дає змогу виявити причини деяких змін хімічного складу, які відбуваються унаслідок розорювання ґрунтів, їхнього окультурення та меліорації.

2.4. Мольні відношення елементів

Співвідношення елементів у ґрунті (генетичному горизонті, шарі) унаслідок ґрунтотворного процесу або залишається постійним, або закономірно змінюється.

На основі аналізу співвідношень концентрацій пар елементів одержують принципово важливу інформацію про властивості ґрунтів та

їхніх горизонтів, а також про напрям і інтенсивність процесів, які у них розвиваються.

У ґрунтознавстві давно використовують обчислення відношень таких пар, як $C : H$, $C : N$, $C : O$, $SiO_2 : Al_2O_3$, $SiO_2 : Fe_2O_3$. Величина відношення $C : H$ вказує на тип будови органічних речовин ґрунтів; за величиною відношення $C : N$ характеризують ступінь збагачення гумусу Нітрогеном, а також виявляють деякі особливості гумусоутворення. Величина відношення $SiO_2 : Al_2O_3$ необхідна як додаткова діагностична ознака для ідентифікації мінералогічного складу. Відношення $SiO_2 : Al_2O_3$ або $SiO_2 : Fe_2O_3$ використовують для розподілу кір вивітрювання і ґрунтів на типи за їхнім хімічним складом.

Перелічені вище відношення обчислюють як **мольні** (застарілі терміни – *атомні, молекулярні*) величини. Щоб обчислити **мольні відношення елементів**, необхідно знайдений за допомогою аналізу відсотковий вміст елементів поділити на їхню молекулярну масу. Для розрахунків використовують такі формули:

$$\text{відношення } C : H = \frac{C(\%) \cdot 1}{12 \cdot H(\%)},$$

де $C(\%)$, $H(\%)$ – вміст елемента у пробі досліджуваного ґрунту, %;

$$\text{відношення } C : N = \frac{C(\%) \cdot 14}{12 \cdot N(\%)} = \frac{C(\%)}{N(\%)} \cdot 1,17;$$

$$\text{відношення } C : O = \frac{C(\%) \cdot 16}{12 \cdot O(\%)} = \frac{C(\%)}{O(\%)} \cdot 1,33;$$

$$\text{відношення } SiO_2 : Al_2O_3 = \frac{SiO_2(\%) \cdot 102}{60 \cdot Al_2O_3(\%)} = \frac{SiO_2(\%)}{Al_2O_3(\%)} \cdot 1,7;$$

$$\text{відношення } SiO_2 : Fe_2O_3 = \frac{SiO_2(\%) \cdot 160}{60 \cdot Fe_2O_3(\%)} = \frac{SiO_2(\%)}{Fe_2O_3(\%)} \cdot 2,67.$$

Відношення $SiO_2 : R_2O_3$ обчислюють, використовуючи R_2O_3 як суму $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Необхідно спочатку знайти суму молей $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, яка дорівнює $\frac{Al_2O_3(\%)}{102} + \frac{Fe_2O_3(\%)}{160}$. Після цього знайдену суму ділять на число молей SiO_2 .

Величини мольних відношень таких пар, як C : O, C : H і C : N, найчастіше використовують для інтерпретації елементного складу гумусових кислот, оскільки вони є основою графіко-статистичного аналізу, запропонованого Д. ван Кревеленом. Наприклад, за величиною відношення C : H визначають тип будови карбонового скелету гумінових кислот; за величиною відношення C : N судять про рівень збагаченості гумусу на Нітроген; за пропорцією C : O визначають ступінь окиснення гумусових речовин. Окрім цього, застосування діаграм мольних відношень у координатах H : C – O : C допомагає виявити головні хімічні зміни, які відбуваються у процесі гуміфікації органічних решток або унаслідок подальшої трансформації гумусових кислот під впливом ґрунтоутворення.

Установлені величини мольного відношення $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ є основою типізації кір вивітрювання, запропонованої С. В. Зонном. Зокрема, мулиста фракція алітних кір (збагачених на Алюміній) відповідає відношенню $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 < 2,5$. Кори сіалітні характеризуються відношенням (у мулистій фракції) $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 > 2,5$. Водночас сіалітні кори поділяють на сіалітні та ферсіалітні. Алітні кори також поділяють на алітні (Al_2O_3 різко переважає над Fe_2O_3), фералітні (Al_2O_3 переважає над Fe_2O_3) і феритні (Fe_2O_3 домінує над SiO_2 і Al_2O_3 у всій масі кори). Такий аналіз мольних відношень необхідний для виявлення тенденцій накопичення чи винесення елементів у породі внаслідок вивітрювання.

Для оцінки втрат або накопичення лужних і лужноземельних елементів у продуктах вивітрювання обчислюють такі мольні відношення:

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}, \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{ або } \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}.$$

У випадку використання елементного складу як додаткової діагностичної ознаки для ідентифікації глинистих мінералів також розраховують мольні відношення елементів або їхніх оксидів. Встановлено, що каолініт характеризується мольним відношенням Si : Al = 1 : 1, або $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2$. Аналогічним мольним відношенням Si : Al = 1 : 1 відзначається мусковіт. У мінералах групи монтморилоніту мольне відношення $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ підвищено до 4.

Необхідно відзначити, що для обчислення елювіально-аккумулятивних коефіцієнтів EA_R форма відображення результатів аналізу не має значення. За А. А. Роде, величина EA_R для будь-якого елемента R (або його оксиду) оцінюється формулою:

$$EA_R = \frac{R_1 S_0}{R_0 S_1},$$

де R_1 і R_0 – вміст елемента (його оксиду) у досліджуваному генетичному горизонті і в незмінній ґрунтоутвірній породі, відповідно; S_1 і S_0 – те ж, для елемента (оксиду) – стабільного свідка, який залишається *in situ* у профілі ґрунту. Роль свідка може виконувати або валовий вміст SiO_2 , або SiO_2 кварцу, а також стійких мінералів (турмалін, циркон). Форма подання вмісту (оксид чи елемент) тут не має значення, оскільки відповідні показники містяться і у чисельнику, і у знаменнику.

Контрольні запитання:

1. Які реакції є найпоширенішими для більшості ґрунтів?
2. Що розуміють під елементним складом ґрунту?
3. Які хімічні елементи переважають у ґрунтах?
4. Наведіть приклади використання даних з елементного складу ґрунту.
5. Яка група елементів відіграє конституційну роль у ґрунтах?
6. Які елементи за абсолютним вмістом у ґрунтах належать до типових макроелементів?
7. Які елементи за абсолютним вмістом у ґрунтах зачислено до мікро- і ультрамікроелементів?
8. Які елементи за абсолютним вмістом у ґрунтах належать до перехідної групи?
9. Які п'ять груп елементів виокремлено за класифікацією В. М. Гольдшмідта?
10. Що таке біофільні елементи?
11. Які елементи зачислено до групи повітряних мігрантів за А. І. Перельманом?
12. Які елементи належать до групи водних мігрантів за А. І. Перельманом?
13. У який ряд розміщуються хімічні елементи за ступенем біофільності?
14. Що таке коефіцієнт біологічного вбирання (накопичення)?
15. Охарактеризуйте способи розрахунку даних з елементного складу ґрунту.
16. У яких формах перебувають головні хімічні елементи у ґрунті?
17. Яка залежність існує між гранулометричним і елементним складом ґрунтів?
18. Поясніть, що таке “мольні відношення елементів”?
19. Поясніть, що таке “мольна частка”?
20. Поясніть, що таке “мольні відсотки”?

ФАЗОВИЙ (РЕЧОВИННИЙ) СКЛАД ГРУНТІВ

3.1. Фазовий (речовинний) склад як хімічна характеристика ґрунтів

Аналіз даних елементного складу ґрунту дає змогу одержати інформацію про загальний вміст кожного із хімічних елементів у ґрунті та оцінити результати процесу ґрунтоутворення.

Ґрунтоутворення розглядають як результат багатьох процесів і хімічних реакцій, які можуть відбуватися одночасно або послідовно. Завершеної класифікації цих процесів сьогодні не існує.

Усі ґрунтово-хімічні процеси, зазвичай, поділяють на такі групи:

1. *Процеси трансформації органічних і мінеральних компонентів ґрунту.*
2. *Процеси переміщення речовини.*
3. *Складні специфічні процеси формування індивідуальних горизонтів та профілю ґрунту.*

Процеси трансформації об'єднують хімічні реакції розкладання, синтезу і перебудови різноманітних речовин, які містяться у материнській породі, власне ґрунті та привнесені ззовні. До них належать усі реакції вивітрювання мінералів і гірських порід унаслідок розчинення, окиснення, відновлення, гідролізу тощо. До цієї групи зачислено також реакції мінералізації органічної речовини, процеси гуміфікації, реакції утворення і розчинення осадів.

Процеси переміщення речовини охоплюють як внутрішньоґрунтову міграцію речовини, так і міграцію з переміщенням речовини через умовну межу ґрунт – довкілля. Частковими видами процесів цієї групи є елювіювання та ілювіювання, акумуляція, вилуговування, лесиваж, сегрегація, фероліз тощо.

Процеси перетворення ґрунтів та їхніх окремих горизонтів – це цілісне специфічне явище, яке розвивається під впливом багатьох часткових процесів і реакцій. Насамперед до них належать: опідзолення, оглеєння, засолення, осолодіння, окарбоначування, сіалітизація, злитизація тощо.

Сучасні дослідження елементарних ґрунтових процесів базуються не на малоінформативних даних елементного складу ґрунту, а на даних його речовинного (молекулярного) складу. Це зумовлено тим, що у хімічних

реакціях беруть участь конкретні молекули, іони, функціональні групи. Здебільшого вони і зумовлюють специфічні властивості ґрунтів.

Характерною рисою будь-якого ґрунту є його багатозфазність, коли молекули одного типу містяться у різних фазах і внаслідок цього неоднаковою мірою беруть участь у хімічних реакціях.

За пропозицією Д. С. Орлова (1992), *фазою* називають *сукупність гомогенних частин гетерогенної системи, які характеризуються однаковим складом і однаковими термодинамічними властивостями незалежно від маси*. Інколи *фазою* називають сукупність усіх гомогенних частин системи, однакових у всіх точках за складом і за усіма хімічними та фізичними властивостями та відокремлених від інших частин системи деякою видимою поверхнею (поверхнею розподілу).

Отже, якщо взяти за основу наведене вище визначення, тоді стає очевидним, що ґрунт – це *багатозфазна система*.

Зазначимо, що незважаючи на існуючі у ґрунтознавстві уявлення про ґрунт як трифазну систему (тверда, рідка, газоподібна фази), вони не узгоджуються зі строгим визначенням поняття "фаза". Безперечно, ґрунт складається з твердої, рідкої і газоподібної частин, проте термін "фаза" використовують у хімії і термодинаміці у чітко визначеному розумінні, отож підмінити один термін іншим неприпустимо.

Загальна кількість твердих фаз (речовин) є дуже великою у будь-якому ґрунті. Деякі фази можна розрізнити без будь-яких допоміжних інструментів, інші – за допомогою оптичного чи електронного мікроскопів. Окремі фази складаються з частинок кварцу, слюди, уламків польових шпатів, кристалів або уламків кристалів каолініту, галуазиту тощо. Скупчення у ґрунтовій масі важкорозчинних, середньорозчинних і легкорозчинних солей, оксидів, гідрооксидів також є окремими фазами. Однакові за складом, проте відмінні за кристалічною будовою компоненти утворюють різні фази. Зокрема, карбонат кальцію CaCO_3 може бути представлений кристалами кальциту, арагоніту, люблініту тощо. Речовини, наявні у мікрокількостях, утворюють у ґрунтовій масі мікроскопічні фази, які неможливо виявити навіть електронним мікроскопом, а тільки за допомогою методів хімічного аналізу. Наприклад, Цинк у твердих фазах може бути представлений у формі карбонату ZnCO_3 (смітсоніт) або фосфату $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (гопейт).

Особливістю фазового складу ґрунту є те, що він не завжди тотожний речовинному складу ґрунту. Це пояснюють тим, що число фаз, у деяких випадках, може бути більшим від числа речовин, які формують цю систему. Наприклад, карбонат кальцію CaCO_3 водночас може

утворювати три фази: кальцит, арагоніт, люблініт. Абсолютно протилежний випадок спостерігається тоді, коли число фаз є меншим від числа речовин-складників. Це стає можливим, якщо одна або декілька фаз сформовані унаслідок багатьох речовин-складників. Типовим прикладом є ґрунтовий розчин. Значна кількість хімічних елементів у ґрунті міститься у декількох речовинах-складниках і наявна водночас у декількох фазах.

Отже, **фазовий (речовинний) склад характеризує якісний набір і кількісний вміст у ґрунті індивідуальних хімічних сполук.**

В аналітичній хімії ґрунтів широко застосовують прийоми, які дають змогу визначити компонентний склад гумусу, карбонати лужноземельних металів, гіпс, вміст і склад легкорозчинних солей тощо (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Показники фазового (речовинного) складу ґрунтів
(за Л. А. Воробйовою, 1998)

Показник	Одиниця вимірювання
1. Показники фазового (речовинного) складу органічної частини ґрунтів	
1.1. Масова частка восків, смол та інших компонентів у складі неспецифічних органічних речовин	%
2. Показники фазового (речовинного) складу мінеральної частини ґрунтів	
2.1. Масова частка і кількість речовини карбонатів (або CO_2 , карбонатів) у горизонті ґрунту	%, ммоль/100 г
2.2. Запаси карбонатів у горизонті або шарі ґрунту	т/га, моль/га
2.3. Масова частка і кількість речовини гіпсу у горизонті ґрунту	%, ммоль/100 г
2.4. Запаси гіпсу у горизонті чи шарі ґрунту	т/га, моль/га
2.5. Вміст легкорозчинних солей у горизонті ґрунту	%, ммоль(екв)/100 г
2.6. Щільний, або сухий залишок	%
2.7. Сума токсичних солей	%, ммоль(екв)/100 г
2.8. Вміст йонів, які є складовими легкорозчинних солей (CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+)	%, ммоль(екв)/100 г
2.9. Запаси легкорозчинних солей у горизонті або шарі ґрунту	т/га, кг/м ² , моль(екв)/га
2.10. Загальна концентрація легкорозчинних солей у ґрунтовому розчині або у фільтраті із насичених водою ґрунтових паст	г/л, ммоль(екв)/л
2.11. Концентрація окремих йонів у ґрунтовому розчині або у фільтраті із насичених водою ґрунтових паст	г/л, ммоль(екв)/л
2.12. Питома електропровідність фільтратів із насичених водою ґрунтових паст	мСм/см

Для характеристики багатокомпонентного хімічного складу ґрунтів використовують великий набір показників, які поділено на три групи:

- ❖ показники елементного складу;
- ❖ показники фазового (речовинного) складу;
- ❖ показники групового і фракційного складу сполук хімічних елементів у ґрунтах.

Рівні показників фазового (речовинного) складу дають інформацію про вміст у ґрунті індивідуальних хімічних сполук.

У таблиці 3.1 достатньо широко представлені показники речовинного складу, які часто використовують у практиці лабораторно-аналітичного дослідження ґрунтів і, зокрема, для визначення вмісту та складу таких компонентів, як карбонати лужноземельних металів і легкорозчинні солі.

3.2. Карбонати лужноземельних металів і методи їхнього визначення

Солі карбонової кислоти – карбонати і бікарбонати — присутні у багатьох ґрунтах у формі новоутворень і включень різного генезису та ступеня розчинності.

У ґрунтах з промивним типом водного режиму карбонати трапляються тільки у формі залишкових утворень. Залишкові карбонати представлені: карбонатними включеннями у вигляді уламків різного розміру та форми вихідної ґрунтоутвірної породи; аморфними грубодисперсними і тонкодисперсними продуктами вивітрювання у вигляді борошністої і порошкоподібної карбонатної присипки та залишковими карбонатними новоутвореннями, не вираженими морфологічно в дрібноземі.

Карбонати у формі новоутворень хімічного походження (зокрема, псевдоміцелію) найчастіше проявляються в темно-сірих опідзолених ґрунтах та опідзолених і типових чорноземах, а у формі білозірки – у чорноземах звичайних і південних.

Доволі часто карбонати наявні у заплавних ґрунтах у формі прошарків вапнякових туфів різної потужності, які сформувалися унаслідок виходу на поверхню ґрунтових вод підвищеної твердості.

У ґрунтах аридних зон із характерним для них непромивним, періодично промивним та випітним типами водного режиму карбонати присутні повсюдно і найчастіше з поверхні.

Значну частину карбонатів у твердій фазі ґрунту становлять карбонати кальцію, передусім кальцит (CaCO_3). Інші мінерали аналогічного хімічного складу – арагоніт і люблініт – відзначаються

обмеженим поширенням. Значно меншим вмістом у ґрунтах характеризуються карбонати кальцію і магнію (доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, магнезійний кальцит) та магнію (магнезит, несквегоніт $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Усі вони важкорозчинні. У лужних ґрунтах, окрім перелічених карбонатів, наявними є легкорозчинні карбонати лужних металів – сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, трона $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нахколіт NaHCO_3 , визначення яких потребує застосування особливих методів.

Вміст і розподіл карбонатів у профілі ґрунту використовують як діагностичні показники у класифікації ґрунтів. Від вмісту карбонатів залежать хімічні і фізичні властивості ґрунтів, їхня родючість та меліоративні особливості. Зокрема, помірний вміст карбонату кальцію ($\leq 15\%$) сприяє формуванню добре вираженої грубошпаруватої структури, забезпечує стійку буферність, зумовлює наближену до нейтральної (або слаболужної) реакцію ґрунтового розчину тощо. Високий рівень накопичення карбонатів кальцію ($\geq 15\%$), зазвичай, погіршує водно-фізичні, фізико-механічні, загальні фізичні та фізико-хімічні властивості ґрунтів.

Особливо негативний вплив на ґрунт мають карбонати натрію, зокрема сода. Встановлено, що за умови вмісту у ґрунті соди від 0,05 до 0,1% спостерігається помітне зниження його родючості.

Методи визначення карбонатів базуються, передусім, на вимірюванні маси, об'єму або кількості речовини діоксиду карбону, який виділяється під час розкладання карбонатів. Зазвичай, у ґрунті визначають загальний вміст карбонатів, проте розроблені прийоми для індивідуального визначення карбонатів кальцію і карбонатів магнію.

У сучасній аналітичній хімії ґрунтів використовують: *гравіметричні, титриметричні (ацидиметричні та алкаліметричні), газоволюмометричні й манометричні методи* визначення карбонатів.

Гравіметричні методи ґрунтуються на розкладанні карбонатів та відгонці діоксиду карбону. Визначення CO_2 можна здійснювати двома шляхами: за допомогою вбирних трубок, заповнених аскаритом, маса яких зростає відповідно до кількості увібраного CO_2 , і спеціальних приладів, які фіксують зменшення маси ґрунту внаслідок розкладання карбонатів та виділення CO_2 .

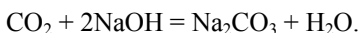
Достатньо відомими є *ацидиметричні та алкаліметричні варіанти титриметричних методів* визначення карбонатів.

Ацидиметричний метод ґрунтується на одноразовому обробітку наважки ґрунту титрованим розчином HCl :

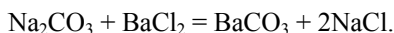


Надлишок хлоридної кислоти визначають титруванням лугом і за різницею знаходять вміст карбонатів. Недоліком цього методу є те, що хлоридна кислота, взаємодіючи із ґрунтом, реагує не тільки з карбонатами. Вона також нейтралізує компоненти, які зумовлюють лужність ґрунтів, розчиняє наявні у ґрунті гідрооксиди, оксиди тощо. Відтак результати визначення карбонатів можуть бути дещо завищеними. Тому ацидиметричний метод доцільно використовувати, аналізуючи ґрунти з високим (> 20%) вмістом карбонатів.

Алкаліметричні методи також базуються на руйнуванні CaCO_3 кислотою. Діоксид карбону, який виділяється унаслідок розкладу CaCO_3 , вбирається титрованим розчином лугу і при цьому CO_2 трансформується у карбонат-іон CO_3^{2-} :



Карбонат-іон CO_3^{2-} переводять в осад у вигляді карбонату барію, додаючи у систему хлорид барію BaCl_2 :



Надлишок NaOH визначають титруванням кислотою і за різницею обчислюють вміст карбонатів.

В Україні для визначення CO_2 карбонатів ґрунту найчастіше застосовують *титриметричні* та *газоволюмометричні методи*. Останні ґрунтуються на оцінці об'єму діоксиду карбону, який виділяється унаслідок руйнування карбонатів кислотою.

Для руйнування карбонатів застосовують 10% хлоридну кислоту (10% HCl). Інші кислоти (наприклад, H_2SO_4 і H_3PO_4) непридатні для цієї мети: з кальцієм вони утворюють малорозчинні сполуки CaSO_4 і $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, які не сприяють цілковитому руйнуванню карбонатів.

Описані методи дають змогу визначати *загальний вміст карбонатів* у ґрунтах. Прийоми роздільної оцінки вмісту карбонатів кальцію і магнію запропоновано С. А. Кудріним (1938).

Середній вміст діоксиду карбону (CO_2) карбонатів у верхніх горизонтах ґрунтів змінюється у межах 0,09–6,67% і більше.

Залежно від вмісту карбонатів визначення діоксиду карбону проводять гравіметричними або об'ємними методами. За умови незначного вмісту карбонатів, зазвичай, використовують гравіметричні методи, при значному вмісті карбонатів – зручнішими є об'ємні.

Найпоширенішими приладами для визначення карбонатів є кальцеметри різних конструкцій і систем. Основний принцип роботи кальцеметрів – об’ємне визначення діоксиду карбону (CO_2) карбонатів.

3.3. Легкорозчинні солі та показники засоленості ґрунтів

У хімії легкорозчинними вважають солі, розчинність яких перевищує 10 г на 100 г води при кімнатній температурі (К. Д. Глінка, 1960). У звичайних умовах (тиск і температура) властивості легкорозчинних солей проявляють карбонати і гідрокарбонати лугів, хлориди і сульфати лугів, хлориди кальцію і магнію, борати тощо.

Джерелами солей у природі загалом та у ґрунтах зокрема є такі об’єкти та процеси:

- Вивітрювання порід, при якому утворюються різноманітні солі, які з водами мігрують в океан або безстічні басейни на суходолі. Це процес глобальний, входить у великий кругообіг речовин і завдяки йому щорічно утворюється близько 3 млрд т водорозчинних сполук.
- Соленосні гірські породи, які утворюються на дні морів та океанів і в результаті тектонічних рухів земної кори виходять на поверхню, де виступають у ролі ґрунтоутворної породи.
- Мінералізовані ґрунтові води, що знаходяться на глибині 2–7 м і впливають на процес ґрунтоутворення.
- Виверження вулканів.
- Перенесення солей вітром з моря на суходіл (імпульверизація).
- Атмосферні опади (максимальний вміст солей у них може сягати до 400 мг/л.
- Деякі види рослин, які підкачують солі завдяки їхній біологічній акумуляції та наступній мінералізації фітомаси (солянки).
- Зрошувані води, які можуть бути активним чинником вторинного засолення ґрунтів при неправильному зрошенні.

Шкідливість (токсичність) водорозчинних солей полягає у тому, що вони підвищують осмотичний потенціал ґрунтового розчину, чим погіршують постачання рослин водою через недостатню всмоктувальну силу кореневих систем. При цьому знижується транспірація, уповільнюється фотосинтез, погіршується мінеральне живлення. Деякі солі (Na_2CO_3) погіршують властивості ґрунту: він набухає, знижується здатність колоїдів до коагуляції, збільшується їхня рухомість, унаслідок чого руйнується структура, зростають показники щільності будови і загалом погіршуються фізичні, водно-фізичні та фізико-механічні властивості ґрунту.

До найшкідливіших зачислено такі солі, як Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCl , до шкідливих – CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , і до найменш шкідливих – MgSO_4 , CaSO_4 .

Засоленими називають ґрунти, які мають у своєму профілі легкорозчинні солі у кількості, токсичній для рослин-негалофітів. До них належать солончаки і солонці. В Україні найбільші їхні площі зустрічаються в сухостеповій підзоні Степу, в зонах Степу та Лісостепу, незначні — на Поліссі. У зв'язку з таким поширенням засолені ґрунти називають інтразональними, тобто такими, що не мають власної зони. Угрупування ґрунтів за ступенем засолення відображено у (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Угрупування ґрунтів за ступенем засолення
(за Н. П. Карпінським і В. А. Франценоном та ін., 1963)

Ступінь засолення ґрунтів	Залишок	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
	% до абсолютно сухого ґрунту			
Хлоридне і хлоридно-сульфатне засолення				
Незасолені	<0,3	<0,01	—	—
Слабозасолені	0,3–0,5	0,01–0,05	—	—
Середньозасолені	0,5–1,0	0,05–0,10	—	—
Сильнозасолені	1,0–2,0	0,10–0,20	—	—
Солончаки	>2,0	>0,20	—	—
Сульфатне і хлоридно-сульфатне засолення				
Незасолені	<0,3	<0,01	<0,10	—
Слабозасолені	0,3–1,0	0,01	0,10–0,40	—
Середньозасолені	1,0–2,0	0,05	0,40–0,60	—
Сильнозасолені	2,0–3,0	0,10	0,60–0,80	—
Солончаки	>3,0	—	>0,80	—
Содове і змішане засолення				
Незасолені	<0,2	<0,01	0,02	<0,06
Слабозасолені	0,2–0,5	0,01	0,05 – 0,10	0,1–0,2
Середньозасолені	0,5	0,1	0,20	0,2–0,3
Сильнозасолені	0,5–0,7	0,2	0,20	0,3–0,4
Солончаки	0,7–1,0	>0,2	0,20	>0,4

Формування засолених ґрунтів пов'язане з нагромадженням солей у ґрунтових водах і породах та з умовами, що сприяють їхній подальшій акумуляції в профілі ґрунтів.

Морфологічно наявність солей у профілі ґрунту можна визначити лише тоді, коли ґрунт сухий, на його поверхні може бути сольова кірка,

на стінці розрізу спостерігаються вицвіти солей. Якщо ґрунт вологий, то в польових умовах наявність у ньому солей можна визначити за допомогою аналізу водної витяжки з ґрунту.

Здебільшого культурні рослини при наявності в ґрунті легко-розчинних солей розвиватись не можуть або дають дуже низькі врожаї. Проте не всі сільськогосподарські рослини однаково витримують засолення ґрунту. Зокрема, цукрові буряки, капуста, бавовник, просо, люцерна витримують відносно високу концентрацію солей — до 0,6%; кукурудза, озима пшениця, ячмінь, люцерна — меншу (0,3–0,4%); соняшник, льон, конюшина — тільки до 0,2–0,3%.

Вирізняють такі основні типи засолення: содове, хлоридне й сульфатне. Усі інші типи засолення — це комбінації зазначених вище основних типів засолення. Від типу засолення залежать хімічні і фізичні властивості солончаків. Найшкідливіше для рослин содове засолення ґрунтів, найменш шкідливе — сульфатне.

Контрольні запитання:

1. На які групи поділяють усі ґрунтово-хімічні процеси?
2. Чим характеризуються процеси переміщення речовини?
3. Чим характеризуються процеси трансформації?
4. Чим характеризуються процеси перетворення ґрунтів та їхніх окремих горизонтів?
5. На чому базуються сучасні дослідження елементарних ґрунтових процесів?
6. Що називають “фазою” ґрунту?
7. Доведіть, що ґрунт – це багатофазна система.
8. Що характеризує фазовий (речовинний) склад ґрунту?
9. Які три групи показників використовують для характеристики багатокомпонентного хімічного складу ґрунтів?
10. Назвіть карбонати лужноземельних металів та методи їхнього визначення.
11. Назвіть легкорозчинні солі та показники засоленості ґрунтів.
12. Назвіть основні типи засолення ґрунтів.

КАТІОНООБМІННІ ВЛАСТИВОСТІ ҐРУНТІВ

4.1. Понятійно-термінологічні основи і показники теорії катіонного обміну

Увібрані (обмінні) катіони у ґрунтах представлені переважно елементами I і II груп Періодичної системи. У кислих ґрунтах значну, а в окремих випадках і домінуючу роль мають іони H^+ та Al^{3+} . В обмінній формі у ґрунтах можуть міститися також мікроелементи: іони Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} тощо. Найкраще катіонний обмін вивчено для катіонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ і Na^+ .

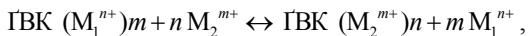
Іонний обмін як один з видів вбирної здатності ґрунтів розглядав К. К. Гедройц. Він запропонував розрізняти такі види вбирної здатності:

- **механічна вбирна здатність** – властивість ґрунту затримувати зважені у воді тверді частинки, які надходять до нього разом зі скаламученою водою;
- **фізична вбирна здатність** – здатність ґрунту концентрувати біля енергонасиченої поверхні своїх тонкодисперсних частинок молекули розчинених або газоподібних речовин;
- **фізико-хімічна, або обмінна вбирна здатність** – властивість ґрунту обмінювати певну частину катіонів твердої фази на еквівалентну кількість катіонів ґрунтового розчину;
- **хімічна вбирна здатність** – це утворення у ґрунтовому розчині (унаслідок суто хімічних реакцій) важкорозчинних сполук, які випадають в осад і долучаються до твердих фаз ґрунту;
- **біологічна вбирна здатність** – зумовлена вибіркоким (фізіо-біохімічним) вбиранням рослинами та мікроорганізмами необхідних для їхньої життєдіяльності елементів живлення з ґрунтового розчину.

Катіонообмінна здатність слугує однією з фундаментальних властивостей ґрунту. Від складу вбирних (обмінних) катіонів у ґрунті залежать: його структурно-агрегатний склад, водно-фізичні та фізико-механічні властивості; утворення органо-мінеральних сполук; рівень pH ґрунтового розчину і його сольовий склад; формування кислотно-основної та інших видів буферності; кількісне і якісне забезпечення рослин елементами мінерального живлення тощо. Закони катіонного обміну є теоретичною базою для деяких видів хімічної меліорації ґрунтів, зокрема вапнування кислих ґрунтів і гіпсування солонців.

Катіонний обмін – це частина іонного обміну, особливістю якого є зворотність процесу стехіометричного обміну іонами, між двома контактуючими фазами.

Реакцію обміну катіонів M_1^{n+} і M_2^{m+} формально можна записати так:



де ГВК – ґрунтовий вбирний комплекс.

Катіонообмінні властивості ґрунтів пов'язані з наявністю від'ємних зарядів на поверхні мінеральних, органічних та органо-мінеральних компонентів *ґрунтового вбирного комплексу*, які характеризуються високим ступенем дисперсності, є нерозчинними у воді та здатні вбирати і обмінювати вбирні катіони. Від'ємні заряди ГВК компенсуються позитивно зарядженими – вбирними (обмінними) катіонами, які у ґрунті представлені, переважно, елементами першої і другої груп Періодичної системи, деякими мікроелементами в обмінній формі та ін.

У складі ГВК вирізняють *постійні* (або *перманентні*) та *змінні* заряди. Наявність постійних зарядів зумовлена, винятково, ізоморфними заміщеннями у кристалічних ґратках глинистих мінералів. Отож кількість таких зарядів залежить від структурних особливостей власне мінералів і не залежить від рН та багатьох інших чинників.

Змінні заряди доволі часто називають рН-залежними. Їхня кількість зумовлена, переважно, іонізацією функціональних груп органічної речовини та поверхневих ОН-груп оксидів і гідроксидів. Тому число змінних зарядів збільшується зі зростанням рН, залежить від валентності протилежно зарядженого іона, концентрації електроліту та інших чинників.

Для характеристики катіонообмінних властивостей ґрунтів використовують такі найважливіші поняття, як *ґрунтовий вбирний комплекс* (ГВК), *ємність катіонного обміну* (ЄКО) з поділом на види, *специфічна і неспецифічна адсорбція*, *адсорбційні центри*, *обмінні (вбирні) катіони*, *обмінні (вбирні) основи*, *константа іонного обміну*, *коефіцієнт селективності* та ін.

Матеріальним носієм катіонообмінної здатності ґрунтів є ГВК. *Ґрунтовий вбирний комплекс* – це сукупність мінеральних, органічних і органо-мінеральних компонентів твердої частини ґрунту, які володіють іонообмінною здатністю. У ГВК, згідно із означенням, входять і здатні до обмінних реакцій катіони, які в еквівалентній кількості можуть обмінюватися на катіони ґрунтового розчину.

Встановлено, що не всі тверді фази ґрунтів рівною мірою здатні проявляти катіонообмінні властивості. Найкраще здатність до вбирання і

обміну катіонів виражена у передколоїдній та колоїдній фракціях ґрунтів. З іншого боку, органічна частина ГВК характеризується значно більшою ємністю вбирання, ніж мінеральна.

Найбільш узагальнюючим показником катіонообмінних властивостей ґрунту є **ємність катіонного обміну**. В англomовній літературі цей показник позначають СЕС (*the cation exchange capacity*). Під **ємністю катіонного обміну** розуміють загальну кількість катіонів одного роду, яку ґрунт спроможний утримувати в обмінному стані у визначених стандартних умовах. За своїм змістом величина ЄКО відображає кількість від'ємних зарядів ГВК або кількість позитивних зарядів обмінних катіонів, які компенсують ці заряди ГВК.

Величина ЄКО оцінюється кількістю речовини від'ємних зарядів ГВК в одиниці маси ґрунту [ммоль(e^-)/кг ґрунту] або кількістю речовини позитивних зарядів обмінних катіонів, які компенсують від'ємні заряди ГВК [ммоль(p^+)/кг], або кількістю речовини еквівалентів обмінних катіонів [ммоль(+)/кг, смоль (+)/кг або ммоль (+)/100 г ґрунту]. Наведені вище величини чисельно повинні дорівнювати одна одній, оскільки 1 протон (p^+) або його електрохімічний еквівалент у вигляді катіона компенсують одну від'ємно заряджену позицію ГВК.

Достатньо часто величину ємності катіонного обміну виражають у міліграм-еквівалентах на 100 г ґрунту (м-екв/100 г), що чисельно співпадає з величиною ЄКО, вираженою, згідно з Міжнародною системою одиниць (СІ), у $\text{сМ} (p^+) \cdot \text{кг}^{-1}$ (сантимольах позитивних зарядів у 1 кг ґрунту).

Набір показників, які характеризують катіонообмінні властивості ґрунтів, наведено у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Показники катіонообмінних властивостей ґрунтів

Властивість	Показник	Одиниці вимірювання
Катіонообмінна здатність	Ємність катіонного обміну – ЄКО	м-екв/100 г, ммоль (+)/100 г, смоль (+)/кг ґрунту
	Сума обмінних катіонів – $\sum_{\text{обм.кат}}$	Те ж
	Сума обмінних основ (у насичених основами ґрунтах) – $\sum_{\text{обм.осн}}$	Те ж
Склад обмінних катіонів	Кількість обмінних Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ,	Те ж
	Частка (%) обмінного катіона від ЄКО або суми обмінних катіонів	%

Унаслідок того, що ємність обміну залежить від рН та інших чинників і водночас ґрунти необхідно характеризувати не тільки в умовно вибраному стандартному стані, але і у природній ситуації, розрізняють *три види* ЄКО.

Ємність катіонного обміну стандартна (ЄКО_{ст}). Визначають її за допомогою буферних розчинів при постійному значенні рН. З цією метою прийнято насичувати ґрунт іонами Ba^{2+} відповідного буферного розчину з рН 6,5. Після насичення ємність визначають за кількістю увібраного ґрунтом Ba^{2+} . Стандартна ємність катіонного обміну дає змогу порівнювати ЄКО ґрунтів з різними кислотно-основними властивостями.

Ємність катіонного обміну реальна, або ефективна (ЄКО_{еф}). Визначають її шляхом обробітку ґрунту небуферними розчинами солей. ЄКО_{еф} характеризує ємність катіонного обміну ґрунту у наближених до реальних кислотно-основних умовах. Доволі часто про реальну ємність катіонного обміну можна робити висновки за показниками суми обмінних катіонів.

Диференційна (рН-залежна) ємність катіонного обміну характеризує приріст ємності катіонного обміну унаслідок зростання рН рівноважного розчину: $\Delta \text{ЄКО} / \Delta \text{рН}$. Для того, щоб знайти диференційну ЄКО, насамперед ґрунт насичують катіонами одного роду із буферних розчинів з різними значеннями рН (напр., 6,5 і 8,2), після чого обчислюють або загальний приріст ЄКО, або приріст ЄКО на одиницю рН.

ЄКО у ґрунтах залежить насамперед від гранулометричного складу, домінуючої групи глинистих мінералів та вмісту гумусу. Зокрема, ЄКО у гумусових і елювіальних горизонтах дерново-підзолистих ґрунтів змінюється від 1,4–3,2 до 4,2–6,0 м-екв/100 г або ммоль (+)/100 г ґрунту і залежить переважно від зростання ступеня гумусованості (табл. 4.2). В ілювіальних горизонтах ЄКО зростає унаслідок поважчання гранулометричного складу цих горизонтів (табл. 4.2).

Показники ємності катіонного обміну ясно-сірих і сірих лісових ґрунтів за умови подібного гранулометричного складу є вищими, ніж у дерново-підзолистих ґрунтах (табл. 4.2). Найсприятливішим серед представлених типів ґрунтів є поєднання компонентів ГВК у чорноземі типовому, де ЄКО сягає 58–74 м-екв/100 г або ммоль (+)/100 г ґрунту (табл. 4.2).

Достатньо наближеними за змістом до ЄКО поняттями є **сума обмінних катіонів** і **сума обмінних основ**. Обмінними вважають будь-які катіони у складі ГВК, які здатні до обміну на інші катіони. До **обмінних катіонів** зачисляють H^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ та ін. **Обмінними основами**

називають обмінні катіони (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), кислотні властивості яких виражені надзвичайно слабо, тому вони, як кислоти, не впливають на властивості системи. Водночас, за умови заміщення в ГВК катіонів з чітко вираженими кислотними властивостями (H^+ , Al^{3+}), обмінні основи “нейтралізують” ГВК.

Таблиця 4.2

Смність катіонного обміну різноманітних ґрунтів

(за Н. П. Ремезовим, 1989)

Ґрунт	Генетичний горизонт	Глибина, см	ЕКО м-екв/100 г ґрунту
Дерново-середньопідзолисті супіщані ґрунти на шаруватих водно-льодовикових пісках	<i>HEорн</i>	0–10	3,2
	<i>E(h)</i>	18–26	1,4
	<i>IE</i>	50–60	1,2
	<i>IE</i>	75–85	1,3
	<i>Pi</i>	100–120	1,3
Дерново-середньопідзолисті легкосуглинкові ґрунти на морені	<i>HEорн</i>	0–11	4,2
	<i>E</i>	32–42	6,0
	<i>I</i>	53–63	14,8
	<i>Ip</i>	73–83	12,2
	<i>IP</i>	93–103	13,2
	<i>P</i>	140–150	15,6
Ясно-сірі лісові пилувато-легкосуглинкові ґрунти на лесоподібних суглинках	<i>HEорн</i>	0–10	14,0
	<i>Еh</i>	22–27	15,0
	<i>I₁(h)</i>	41–51	13,0
	<i>I₂</i>	85–95	17,0
	<i>Pk</i>	140–150	14,8
Сірі лісові пилувато-суглинкові ґрунти на лесоподібних суглинках	<i>Heорн</i>	0–10	14
	<i>leh</i>	22–27	15
	<i>I₁(h)</i>	30–35	13
	<i>I₂</i>	47–52	17
Чорнозем типовий суглинковий на лесах	<i>H</i>	4–10	74
	<i>H</i>	10–30	63
	<i>H</i>	40–50	63
	<i>H</i>	56–65	58

Власне тому обмінні Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ґрунтознавці називають “обмінними основами”.

Ґрунти, у складі обмінних катіонів яких відсутні катіони з чітко вираженими кислотними властивостями (H^+ , Al^{3+}), називають ґрунтами, **насиченими основами**. Ґрунти, до складу ГВК яких входять обмінні катіони з чітко вираженими кислотними властивостями, називають ґрунтами, **ненасиченими основами**.

Показники катіонообмінних властивостей використовують для характеристики ступеня вираженості деяких ґрунтових процесів. Зокрема, ступінь солонцюватості ґрунтів оцінюють за часткою (%) обмінного (увібраного) Натрію від ЄКО або суми обмінних основ, ступінь насичення ґрунтів основами – за часткою (%) обмінних основ від ЄКО або суми обмінних катіонів.

4.2. Принцип селективності

Кількісне співвідношення між двома будь-якими обмінними катіонами у ГВК не дорівнює відношенню активностей (або концентрацій) цих же катіонів у рівноважному розчині. У випадку реакції обміну $\Gamma\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \Gamma\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ це можна виразити рівнянням:

$$\frac{[\text{Ca}_\Gamma^{2+}]}{[\text{Mg}_\Gamma^{2+}]} \neq \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}},$$

де індекс «Г» вказує на катіони у складі ГВК; $a_{\text{Ca}^{2+}}$ і $a_{\text{Mg}^{2+}}$ – активності катіонів у рівноважному розчині.

Це означає, що у випадку однакової активності катіонів розчину один з них вбирається ґрунтом у більшій кількості та утримується міцніше. Відтак ґрунти володіють здатністю селективно (вибірково) вбирати катіони одного роду, ігноруючи при цьому катіони іншого роду. Таке явище можна виразити рівнянням:

$$\frac{[\text{Ca}_\Gamma^{2+}]}{[\text{Mg}_\Gamma^{2+}]} = K \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}},$$

де коефіцієнт пропорційності K називають **коефіцієнтом селективності**.

Цей коефіцієнт показує характер розподілу катіонів між твердою частиною ґрунту (ГВК) і ґрунтовим розчином. Загалом рівняння коефіцієнта селективності K_S можна записати у такій формі:

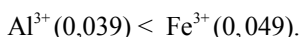
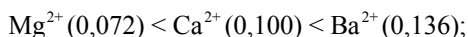
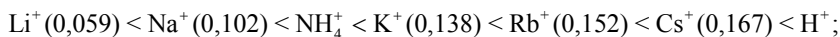
$$K_S = \frac{[\text{M}_1] a_{\text{M}_2}}{[\text{M}_2] a_{\text{M}_1}},$$

де M_1 і M_2 – катіони 1-го і 2-го роду.

Селективність залежить як від властивостей катіонів, так і від особливостей компонентів ГВК.

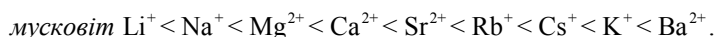
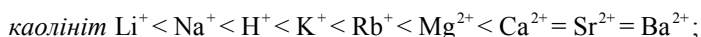
Згідно з законом Кулона, сила зв'язку катіона з твердою поверхнею повинна зростати разом зі збільшенням валентності катіона, а у випадку

однакової валентності – знижуватися зі збільшенням іонного радіуса. Це означає, що на однотипних сорбційних центрах одні катіони, порівняно з іншими, вбираються краще й утримуються з більшою енергією зв'язку. Зазначене вище правило можна наочно представити у вигляді ранжованих рядів катіонів, які розміщені у порядку зростання ступеня їхнього вбирання ґрунтом (у дужках – величина іонного радіуса, нм):



Єдиним винятком серед однозарядних катіонів є іон Гідрогену (протон).

Нерідко специфічність компонентного складу ГВК може змінювати порядок розміщення катіонів у ряді вбирання, як це показано на рядах вбирання трьох мінералів (за П. Шахтшабелем):



Значну роль у селективності катіонного обміну відіграють певні властивості аніонної частини ГВК. **Адсорбційними центрами** ГВК можуть бути ділянки сколів кристалів, дисоційовані гідроксильні групи; деяка частина вбирних катіонів міститься у міжпаketних проміжках глинистих мінералів. Катіони, у яких радіус (з урахуванням гідратної оболонки) відповідає кристалохімічним особливостям структур активних центрів, міцніше утримуються.

Зазвичай, роль активних центрів органічної частини ГВК відіграють кислі функціональні групи – карбоксильні і фенольні. Селективність вбирання катіонів зумовлена різною стійкістю їхнього зв'язку з функціональними групами і залежить, насамперед, від розміщення останніх у молекулі. Якщо фенольна і гідроксильна групи перебувають в ортоположенні, то вони утворюють стійкі сполуки з дво- і тривалентними катіонами; селективність вбирання останніх, порівняно з одновалентними катіонами, зростає. Подібний ефект спостерігається при взаємодії катіонів з двома поруч розміщеними групами COOH незалежно від того, до циклічних чи аліфатичних структур вони належать. Вибірковість до

іонів Fe^{3+} і Al^{3+} зумовлена просторовим розміщенням функціональних груп, за умови формування у ґрунті комплексно-гетерополярних солей. Селективність вбирання катіонів зростає зі збільшенням констант дисоціації кислих функціональних груп. Підвищення ступеня окиснення органічної речовини ГВК і констант дисоціації зумовлює до того, що краще вбираються полівалентні катіони, а лужні і лужноземельні катіони поступаються перехідним металам.

4.3. Кінетика обміну катіонів

Згідно з сучасними уявленнями про обмінні реакції, висока швидкість обміну катіонів зазвичай виявляється, коли обмінюються катіони, розміщені на поверхнях розподілу, сколах частинок ГВК, а також ті, що утримуються залишковими силами, зумовленими дефектами кристалічної ґратки, розривом зв'язків тощо. Достатньо швидко обмінюються катіони, які утримуються у зв'язаному стані функціональними групами, розміщеними на зовнішній поверхні агрегатів гумусових речовин. Ще однією умовою високої швидкості обміну є підвищена вологість, яка найкраще досягається у розбавлених суспензіях ґрунтів. У природних умовах, за низької вологості ґрунтів, до встановлення рівноваги інколи проходить декілька діб.

Відповідно до загальних законів іонообмінної сорбції, М. Б. Мінкін (1982) вирізняє п'ять послідовних стадій здійснення реакції обміну катіонів розчину на катіони ГВК:

- 1) переміщення іона, який витісняється із об'єму розчину до поверхні ГВК;
- 2) переміщення іона, який витісняється із внутрішньої частини твердої фази ГВК до місця обміну;
- 3) хімічна реакція обміну катіонів;
- 4) переміщення витісненого іона у внутрішній частині твердої фази від місця обміну до поверхні ГВК;
- 5) переміщення витісненого іона з поверхні ГВК у розчин.

Найбільші обмеження швидкості обмінних реакцій пов'язані з переміщенням іонів у внутрішній частині твердої фази до місця обміну (*внутрішня дифузія*) і, частково, переміщенням витісненого іона у внутрішній частині твердої фази від місця обміну до поверхні ГВК (*зовнішня дифузія*). Швидкість внутрішньої дифузії надзвичайно мала; коефіцієнт самодифузії Na^+ у гелях глинистих мінералів вимірюють величинами порядку 10^{-6} – 10^{-9} $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а для K^+ в іліті – тільки 10^{-23} $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

(за Н. Наєм). Теоретичні обчислення засвідчують, що відстань, яку проходить іон у розчині унаслідок самодифузії, не перевищує 1–2 см за добу. Водночас K^+ у вермикуліті під впливом самодифузії проходить не більше 1 нм за 10–15 років.

У ґрунтовій масі потік дифундованої речовини можна розділити на дві складові: *дифузія у шпаруватому просторі і переміщення за рахунок поверхневої дифузії у адсорбованому стані*.

У згаданій вище системі *ефективний коефіцієнт дифузії D_C* дорівнюватиме:

$$D_C = D\theta f dC / dx + D_E,$$

де D – коефіцієнт дифузії певної речовини у вільному розчині; θ – частка об'єму ґрунту, яку займає розчин; f – коефіцієнт опору; dC / dx – градієнт концентрації речовини у ґрунтовому розчині; D_E – коефіцієнт дифузії додаткового потоку речовини, який утворюється завдяки переміщенню у твердій фазі сорбованого компонента.

Отже, швидкість, з якою відбувається внутрішня дифузія, обмежена такими чинниками: зволоженістю ґрунтової маси, структурою шпаруватого простору, зарядом поверхні твердих частинок, хімічними та кристалохімічними особливостями твердих фаз ґрунту.

Швидкість зміни вмісту обмінного катіона у ГВК унаслідок зовнішньодифузної кінетики виражають рівнянням (за А. А. Кавокіним):

$$\lambda dN_i / dt = \beta_i (C_i - C_{R_i}),$$

де N_i – вміст i -го іона в ГВК; C_i – концентрація цього ж іона у ґрунтовому розчині; C_{R_i} – те ж, для рівноважного стану; t – час; β_i – коефіцієнт швидкості обміну; λ – коефіцієнт перерахунку вмісту іона у ГВК в одиниці концентрації ґрунтового розчину.

Якщо концентрація виражена у міліграм-еквівалентах, тоді $\lambda = 10\rho/W$, де ρ – щільність будови ґрунту, г/см³; W – вологоємність ґрунту, мл/см³.

Особливістю обмінних реакцій у ґрунтах є нерівномірність швидкості обміну. Відомо, що за перші 5–10 хв, зазвичай, вступають у реакцію 70–90 % обмінних катіонів, після чого швидкість знижується і реакція повільно просувається до стану рівноваги.

У процесі ґрунтоутворення, а також у практиці хімічної меліорації джерелами, які містять обмінні катіони, доволі часто є важкорозчинні солі. Зазвичай, це гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ або карбонат кальцію $CaCO_3$. Головним завданням проведення хімічної меліорації є заміна обмінного

H^+ чи Al^{3+} на Ca^{2+} у разі вапнування кислих ґрунтів або заміни обмінного Na^+ на Ca^{2+} у випадку гіпсування солонців. Вапно і гіпс вносять у ґрунт в твердому стані. Завдяки цьому швидкість зміни складу обмінних катіонів ґрунтів залежить не тільки від дифузної кінетики, але й від швидкості розчинення меліорантів.

4.4. Способи оцінки ємності катіонного обміну

Загальна схема визначення величин показників, які характеризують катіонообмінні властивості, полягає в обробці наважки ґрунту розчинами солей. Унаслідок еквівалентного обміну увібрані катіони вилучаються із ГВК, а їхнє місце займає катіон солі.

Якщо вилучення обмінних катіонів із ГВК розглядати як хімічну реакцію обміну між обмінними катіонами ГВК та катіонами розчину:



то, згідно з законом діючих мас, константу рівноваги реакції катіонного обміну можна відобразити так:

$$K = \frac{\overline{C}_{NH_4^+} \cdot C_{Na^+}}{\overline{C}_{Na^+} \cdot C_{NH_4^+}},$$

де C_{Na^+} , $C_{NH_4^+}$ – концентрація іонів у рідкій фазі, $\overline{C}_{Na^+}$, $\overline{C}_{NH_4^+}$ – кількість адсорбованих ґрунтом іонів.

Трансформуючи рівняння, одержимо:

$$\frac{\overline{C}_{NH_4^+}}{\overline{C}_{Na^+}} = K \frac{C_{NH_4^+}}{C_{Na^+}}.$$

Аналіз рівняння дає змогу зробити важливий висновок. За умови обміну рівновалентних катіонів в умовах рівноваги відношення адсорбованих ґрунтом катіонів пропорційне відношенню цих катіонів у розчині незалежно від концентрації. Це означає, що за однократної обробки наважки ґрунту розчином солі неможливо вилучити із ГВК всі обмінні катіони. Їхня частина залишиться в ГВК відповідно до співвідношення катіонів, яке встановлюється у рідкій фазі суспензії. Після кожного наступного обробітку концентрація вилучених обмінних катіонів у рідкій фазі суспензії зменшуватиметься, що зумовить, зрештою, до практично цілковитого витіснення обмінних катіонів із ГВК.

На основі теоретичних узагальнень і експериментальних даних розроблено прийоми оцінки ефективної (реальної) та стандартної ємності катіонного обміну.

Оцінку *ефективної* (реальної) ЄКО здійснюють шляхом обробітку ґрунту небуферним розчином нейтральної солі. У цьому випадку допускають, що рівень рН ґрунтової суспензії, яку одержують у процесі аналізу, зумовлений властивостями досліджуваного ґрунту, а результати визначення ЄКО відображають реальну катіонообмінну здатність ґрунту. Проте необхідно зазначити, що у процесі обробітку ґрунту розчином солі рН зростає. Унаслідок цього величина $ЄКО_{\text{еф}}$, яку визначають у процесі аналізу, відрізняється від ЄКО ґрунту у реальних умовах. Тому ефективну ємність катіонного обміну, здебільшого, визначають розрахунковим шляхом, додаючи результати визначення витіснених із ГВК обмінних катіонів, або результати визначення обмінних основ і обмінної кислотності.

Оцінку *стандартної ємності катіонного обміну* ($ЄКО_{\text{ст}}$) здійснюють, обробляючи наважку ґрунту буферним розчином із заданим значенням рН. Діапазон коливань значень рН буферних розчинів, за яких визначають $ЄКО_{\text{ст}}$ у різних країнах, становить від 6,5 до 8,2. В Україні стандартну ємність катіонного обміну прийнято визначати при рН 6,5.

Визначення $ЄКО_{\text{ст}}$ здійснюють у два етапи. На першому етапі наважку ґрунту багаторазово обробляють розчином солі, витісняють обмінні катіони і насичують ГВК ґрунту катіоном солі. Для цього доволі часто використовують такі катіони: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . Концентрація еквівалентів катіонів у розчинах змінюється від 0,01 до 1 моль(+)/л. Найчастіше серед перелічених вище катіонів використовують Ba^{2+} , рідше – Mg^{2+} .

Повноту витіснення обмінних катіонів із ГВК визначають за відсутністю у фільтраті Кальцію або, у випадку аналізу кислих ґрунтів – за значенням рН фільтрату.

Після витіснення обмінних катіонів і насичення ГВК катіоном солі його надлишок, механічно затриманий ґрунтом, видаляють або за допомогою дистильованої води, або за допомогою безводних розчинників.

Упродовж другого етапу здійснюють визначення увібраного ґрунтом катіона солі, і за кількістю останнього одержують величину показника $ЄКО_{\text{ст}}$.

Для визначення сорбованого ґрунтом катіона солі використовують два підходи. Перший полягає у визначенні катіона солі без його попереднього витіснення із ГВК та подальше його кількісне визначення придатним для цієї мети методом. Наприклад, американські ґрунтознавці, визначаючи стандартну ємність катіонного обміну, обробляють наважку ґрунту розчином ацетату амонію (рН 7), а надлишок NH_4^+ вимивають

етанолом та здійснюють пряме кількісне визначення сорбованого ґрунтом NH_4^+ .

Аналогічний підхід з використанням катіона Ba^{2+} запропоновано К. К. Гедройцом. Після видалення надлишку Барію (Ba), механічно затриманого ґрунтом, визначають його валовий вміст та оцінюють ЄКО. Існують також інші варіанти визначення ЄКО, які базуються на цьому принципі, проте з використанням інструментальних методів для кількісного визначення катіона солі.

Необхідно зазначити, що для визначення ЄКО другий підхід застосовують значно частіше. Він передбачає, після насичення катіоном солі ГВК, повне його видалення звідти та подальше кількісне визначення.

Щоб прискорити вилучення катіона солі із ГВК, раціонально використовувати розчини, складовими яких є компоненти, що утворюють з катіоном солі важкорозчинні або стійкі комплексні сполуки. Зокрема, у багатьох методах для вилучення із ГВК Барію застосовують розчини, у складі яких міститься сульфат-іон.

Контрольні запитання:

1. Для яких катіонів найкраще вивчено катіонний обмін у ґрунтах?
2. Які види вбирної здатності ґрунтів виокремив К. К. Гедройц?
3. Які властивості ґрунтів залежать від складу вбирних катіонів у ГВК?
4. Що таке катіонний обмін?
5. Що таке ґрунтовий вбирний комплекс (ГВК)?
6. Що розуміють під ємністю катіонного обміну (ЄКО)?
7. На які види поділяють ЄКО?
8. Що таке ємність катіонного обміну стандартна ($\text{ЄКО}_{\text{ст}}$)?
9. Що таке ємність катіонного обміну реальна, або ефективна ($\text{ЄКО}_{\text{еф}}$)?
10. Що характеризує диференційна (рН-залежна) ємність катіонного обміну?
11. Що розуміють під поняттям *сума обмінних катіонів*?
12. Які ґрунти називають ненасиченими основами?
13. Назвіть способи оцінки ємності катіонного обміну (ЄКО).
14. Назвіть показники, які характеризують катіонообмінні властивості ґрунтів.
15. У чому полягає принцип селективності катіонного обміну?
16. Що таке коефіцієнт селективності?
17. Які послідовні стадії здійснення реакції обміну катіонів розчину на катіони ГВК вирізняє М. Б. Мінкін?
18. Що таке адсорбційні центри?
19. Які критерії є визначальними при складанні упорядкованого ряду катіонів?
20. Які чинники впливають на обмеження швидкості внутрішньої дифузії?

КИСЛОТНІСТЬ І ЛУЖНІСТЬ ҐРУНТІВ

5.1. Форми і види кислотності ґрунтів та способи їхньої оцінки

Кислотно-основні властивості ґрунтів оцінюють для вирішення багатьох проблем у ґрунтознавстві, агрохімії, біогеохімії, меліорації тощо. Від кислотно-основних властивостей залежить ріст і розвиток як природної, так і культурної рослинності. Не менш важливим є той факт, що кислотність, тією чи іншою мірою, зумовлює формування багатьох інших властивостей ґрунтів, впливаючи на рухомість хімічних елементів у ґрунтах та їхню доступність рослинам, на реальну ємність катіонного обміну і склад увібраних катіонів, на ферментативну активність ґрунтів, їхні фізичні властивості.

Ґрунти – це складні кислотно-основні системи. Вони містять різноманітні компоненти, які за умови взаємодії з водою здатні проявляти властивості кислот, основ, амфотерних сполук (амфолітів). Досліджуючи кислотно-основні властивості ґрунтів, характеризують їхні кислотність і лужність, які відображають відношення ґрунтів до протона (іона) Гідрогену. У зв'язку із чим **кислотність** логічно розглядати як здатність ґрунту проявляти властивості кислот або донорів протонів.

Кислотність ґрунтів проявляється у різних формах. У сучасній хімії ґрунтів розрізняють такі форми і види кислотності ґрунтів:

- **актуальна (активна) кислотність;**
- **потенційна (пасивна) кислотність**, яку, у свою чергу, поділяють на два види: *обмінну* та *гідролітичну*.

5.1.1. Актуальна (активна) кислотність ґрунтів і вапняковий потенціал

Актуальною (активною) формою кислотності ґрунтів називають кислотність ґрунтового розчину, зумовлену розчиненими у ньому компонентами. Актуальна (активна) кислотність пов'язана з активністю H^+ -іонів у рідких фазах ґрунтових систем і характеризується величиною рН. Рівень рН доволі часто не пов'язаний із загальною кількістю кислотних компонентів, тому що залежить від їхніх кислотно-основних властивостей і кількісних співвідношень.

Насамперед, рН залежить від *здатності наявних у ґрунті кислот до дисоціації*. Чим краще виражена ця здатність, чим більшими константами

дисоціації, або константами кислотності (pK), характеризуються компоненти ґрунтового розчину, тим більше впливають вони, за майже однакових умов, на величину pH .

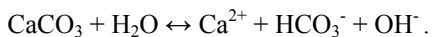
Незважаючи на те, що у визначенні поняття актуальної (активної) кислотності ґрунту відзначається, що вона зумовлена активністю іонів H^+ , необхідно пам'ятати, що на рівень pH можуть впливати будь-які присутні у системі кислотно-основні компоненти, залежно від констант їхньої кислотності.

Професор Д. С. Орлов, зокрема, відзначає, що кислотність ґрунтових розчинів зумовлена наявністю у них вільних органічних кислот або інших органічних сполук, які мають у своєму складі кислі функціональні групи, вільними мінеральними кислотами (передусім H_2CO_3), а також іншими компонентами, які мають здатність проявляти кислотні властивості. У числі останніх найбільший вплив мають іони Al^{3+} і Fe^{3+} , причому їхні кислотні властивості співмірні з кислотними властивостями таких кислот, як карбонова (H_2CO_3) і ацетатна (CH_3COOH).

З позиції теорії кислот і основ Бренстеда-Лоурі, аквакомплекси іонів металів розглядають як кислоти. Проте однозарядні катіони лужних металів і двозарядні лужноземельні катіони здатні проявляти дуже слабкі кислотні властивості і, практично як кислоти, не впливають на pH розчинів. Кислотні властивості у воді проявляють дво- і тризарядні катіони перехідних елементів. Наприклад, від'ємний логарифм константи кислотності ацетатної кислоти (CH_3COOH) становить 4,75. Константи аквакомплексів $Fe(H_2O)_6^{3+} = 2,19$ і $Al(H_2O)_6^{3+} = 5,02$.

До найважливіших речовин, які здебільшого зумовлюють актуальну кислотність, необхідно зачислити карбонову кислоту (H_2CO_3). Це доволі сильна кислота ($pK = 3,30$) і тільки завдяки її наявності може сформуватися кисла реакція ґрунтового розчину – pH 4,4–4,5.

На величину pH ґрунтового розчину впливають також інші компоненти. Прикладом цього може бути система $CO_2 - CaCO_3 - H_2O$. Суспензія $CaCO_3$ у чистій воді має pH 9,6 унаслідок реакції:



Якщо таку суспензію привести до рівноважного стану з атмосферним повітрям, то pH знижується до 8,4; якщо концентрації CO_2 у повітрі ґрунту зростає до 10%, то величина pH рівноважного розчину знижується до 6,7.

Значний вплив на кислотність ґрунту здійснюють постійно наявні у ґрунтовому розчині органічні кислоти та їхні солі. Про ступінь їхнього впливу, у тому числі порівняно з карбоною кислотою H_2CO_3 , можна говорити за величинами констант іонізації. Якщо для ацетатної кислоти CH_3COOH термодинамічна константа іонізації

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

при температурі $25^\circ\text{C} = 1,74 \cdot 10^{-5}$, або $\text{p}K_a = 4,75$, то для винної кислоти значення $K = 1,3 \cdot 10^{-3}$, для коричневої – $K = 3,7 \cdot 10^{-5}$, для масляної – $1,5 \cdot 10^{-5}$, молочної – $1,5 \cdot 10^{-4}$. Порівняльний аналіз переконливо свідчить, що константи кислотності наведених вище кислот співмірні з константою кислотності карбоною кислоти. Унаслідок того, що органічні кислоти наявні у ґрунтових розчинах у незначній кількості, вирішальна роль діоксиду Карбону і карбоною кислоти у формуванні актуальної кислотності стає очевидною.

Отже, рН є інтегральним показником актуальної (активної) кислотності ґрунтів, який відображає сумарну дію великого набору компонентів. Проте окремі науковці, зокрема Каппен (1934), згодом Колеман і Томас (1967, 1984), відзначають, що хоча рН і є дуже корисним показником, його ще недостатньо обґрунтовано і, ймовірно, необхідно розглядати як емпіричний показник.

Вимірювання рН безпосередньо у ґрунті проводять доволі рідко. Воно спричиняє чимало труднощів, пов'язаних як із власне вимірюванням, так із інтерпретацією одержаних результатів. Найчастіше рН вимірюють у ґрунтових суспензіях. Це технічно зручно і дає змогу стандартизувати умови проведення аналізу.

Головними чинниками, які впливають на вимірний рівень рН, є *співвідношення твердих і рідких фаз ґрунту, концентрація електrolітів у системі, суспензійний ефект*.

Унаслідок того, що вимірювання рН проводять майже завжди потенціометричним методом, *суспензійний ефект* є одним із головних чинників, який ускладнює вимірювання та інтерпретацію одержаних результатів. Як відзначає Д. С. Орлов, сутність цього явища полягає у виникненні між електродом порівняння і суспензією сольового містка; між сольовим містком і суспензією ґрунту виникає дифузний потенціал, або потенціал рідинної взаємодії. Це зумовлює до збільшення потенціалу, внаслідок чого, за умови аналізу кислих ґрунтів, водні витяжки

характеризуються значно вищими значеннями рН, ніж водні суспензії (ефект Вігнера).

Щоб зменшити вплив суспензійного ефекту, рекомендують проводити вимірювання рН після відстоювання суспензії. Крім того, стандартизують умови вимірювання рН, зокрема, відношення ґрунту і води у суспензії. На II Міжнародному конгресі ґрунтознавців як стандартне прийнято відношення 1:2,5. У країнах Європи, США, у Канаді та Австралії використовують відношення 1:1, а також вимірюють рН за таких відношень, як 1:5, 1:2, 1:10. За умови розбавлення суспензії знижується суспензійний ефект, збільшується точність вимірювання. Проте за умови розбавлення суспензії порушуються хімічні рівноваги, які властиві реальним ґрунтам, що також впливає на рівень вимірювання рН.

Розбавлення суспензій часто зумовлює до збільшення рН. Встановлено, що збільшення рН за умови розбавлення суспензій може бути спричинено не тільки зменшенням суспензійного ефекту, але й зменшенням концентрації електроліту у рідкій фазі суспензії. Для того, щоб зменшити вплив зміни концентрації на вимірювані значення рН, аналізують сольові 1 М КСl або 0,01 М CaCl₂ – суспензії. Порівняно з вимірюванням рН у водній суспензії, у 0,01 М CaCl₂ – суспензії зменшується суспензійний ефект, швидше встановлюється рівновага. Крім того, концентрація солі у рідкій фазі такої суспензії наближена до концентрації електролітів у ґрунтовому розчині. Значення рН_{CaCl₂}, зазвичай, на 0,5 одиниці є нижчим від рН_{H₂O}.

Показником активної кислотності у багатьох випадках є величина, яку називають **вапняковим потенціалом**. Його обчислюють за формулою:

$$\text{pH}_{\text{CaCl}_2} + \frac{1}{2} \cdot \lg a_{\text{Ca}^{2+}} \text{ або } \text{pH} - \frac{1}{2} \cdot \text{p}a_{\text{Ca}^{2+}}.$$

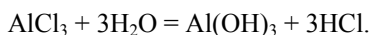
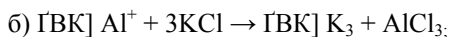
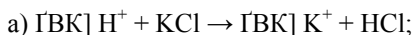
Вапняковий потенціал майже не залежить від розбавлення суспензії і концентрації солей. Він відносно стабільний та найголовніше – характерний для більшості ґрунтів.

5.1.2. Потенційна кислотність ґрунтів

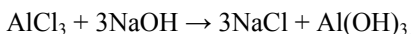
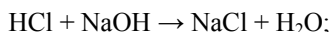
Потенційна кислотність є результатом взаємодії ґрунту з розчинами солей або основ. Вона дає змогу одержати уяву про загальний вміст у ґрунтах кислотних компонентів. Безперечно, ця форма ґрунтової кислотності впливає на рівень актуальної кислотності, проте функціональної залежності, яка б дала змогу за потенційною кислотністю

обчислити актуальну, не встановлено. Здебільшого виявляється пряма (але не прямо пропорційна) залежність: чим більшою є потенційна кислотність, тим вищою є кислотність актуальна. У межах потенційної кислотності вирізняють два види ґрунтової кислотності: обмінну та гідролітичну (рН-залежну).

Обмінна кислотність. Обмінна кислотність виявляється у процесі взаємодії ґрунту з розчинами нейтральних солей. При цьому відбувається еквівалентний обмін катіона нейтральної солі на іони Гідрогену та Алюмінію, які наявні у ґрунтовому вбирному комплексі. Обмінне витіснення H^+ і Al^{3+} супроводжується появою у розчині кислоти. Зазвичай, обмінну кислотність визначають, застосовуючи 1 М розчин KCl. Реакція, яка призводить до появи обмінної кислотності, відбувається за схемою:



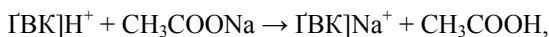
Ступінь кислотності оцінюють за величиною рН сольової (1 М KCl) витяжки або суспензії. Для визначення кількості кислотності сольову витяжку титрують розчином лугу за схемою:



Витіснений із ГВК йон Al^{3+} впливає не тільки на кількість кислотності, але й на ступінь кислотності, оскільки у водних розчинах він утворює $Al(OH)_3$, $Al(OH)^{2+}$ і $Al(OH)_2^+$. Реакція відбувається за таким рівнянням:



Гідролітична кислотність. Гідролітична кислотність проявляється унаслідок взаємодії ґрунту з розчином гідролітично-лужної солі. Зазвичай, для цього використовують 1М розчин CH_3COONa . Реакція протікає аналогічно до тієї, яку розглянуто для обмінної кислотності:

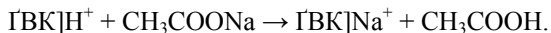


однак унаслідок дії ацетату Натрію величина кислотності є значно вищою, ніж унаслідок дії хлориду Калію.

Свого часу було запропоноване таке визначення гідролітичної кислотності: "...це та кількість кислоти, яку ґрунт має здатність

вивільнити із солей слабких кислот і сильних основ” (К. К. Гедройц, 1955).

Деякі автори трактують гідролітичну кислотність (тобто її перевищення над обмінною) як наслідок дещо вищого значення рівноважного розчину. Дійсно, розчин CH_3COONa перед аналізом доводять до рН 8,2, водночас розчин KCl при визначенні обмінної кислотності доводять тільки до рН 5,6–6,0. Проте лужне середовище не є причиною перевищення гідролітичної кислотності над обмінною. Фактична причина виявляється, якщо написати обидві реакції разом:



Продуктом першої реакції є сильна кислота HCl , яка дисоціює практично на 100%. Унаслідок другої утворюється слабка кислота CH_3COOH , і це надзвичайно важливо. Оскільки у другій реакції H^+ -йон зв’язується у формі слабодисоційованої кислоти, то реакція відбувається більш повно, ніж у другому випадку.

Отже, загальноприйнятими показниками потенційної кислотності є:

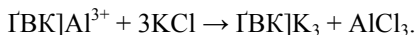
- *обмінна кислотність* – характеризує кількість найсильніших кислотних компонентів, які компенсують перманентні від’ємні заряди ГВК і витісняються із ГВК при значеннях рН, властивих реальним кислим ґрунтам;
- *гідролітична кислотність (рН-залежна)* – характеризує загальну кількість кислотних компонентів, включаючи компоненти, які зумовлюють обмінну кислотність, і ті, які витісняються із рН-залежних позицій ГВК; ця кислотність проявляється при значно вищих, ніж обмінна, значеннях рН.

5.2. Природа потенційної кислотності: гіпотези про обмінний Алюміній і обмінний Гідроген

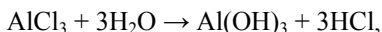
На початку XX ст. запропоновано *дві гіпотези*, на основі яких пояснювали природу потенційної кислотності: *алюмінієва* та *воднева* (або *гіпотеза обмінного Алюмінію* і *гіпотеза обмінного Гідрогену*). Власне тому початок XX ст. необхідно вважати початком дискусії про походження (генезис, природу) потенційної кислотності.

З позиції гіпотези про обмінний Алюміній (вперше запропонував американський вчений Т. Вейтч 1904 року; вдосконалював і розвивав японський вчений Г. Дайкухара), його присутність у сольових витяжках

із кислих ґрунтів пояснюють прямим його витісненням із ГВК за допомогою розчинів нейтральних солей:

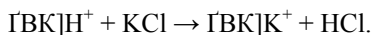


Хлорид алюмінію титрується як кислота, що і створює враження щодо обмінної кислотності. У сольовій витяжці AlCl_3 гідролізується:

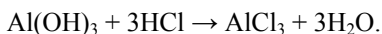


а поява вільної HCl знижує величину рН сольової витяжки.

Гіпотезу про обмінний Гідроген розроблено та експериментально розвинуто К. К. Гедройцом. Згідно з цією гіпотезою, у ГВК кислих ґрунтів наявні H^+ -іони, які і витісняються катіонами нейтральних солей:



Хлоридна кислота, яка утворюється унаслідок обміну, здатна розчинити наявні у ґрунті гідроксиди і деякі інші сполуки Алюмінію:



Отже, обидві гіпотези однаково пояснюють і кислу реакцію сольових витяжок з ґрунтів, і присутність у них Алюмінію.

У подальшому у вирішенні проблеми найбільшу роль відіграли роботи В. А. Чернова: 1947 року у світ вийшла монографія цього автора: “О природе почвенной кислотности”, у якій відображено головні результати багаторічних експериментальних досліджень природи ґрунтової кислотності.

Автором встановлено, по-перше, що Al^{3+} вбирається переважною більшістю ґрунтів значно інтенсивніше, ніж H^+ .

По-друге, важливим висновком є те, що титрована кислотність KCl -витяжок (кількість кислотності) із підзолистих ґрунтів і червоноземів еквівалентна вмісту у цих витяжках іонів Алюмінію. Отже, кількість кислотності відповідає кількості Алюмінію. На цій основі можна стверджувати, що поява Алюмінію у розчині є наслідком прямого обміну катіонів нейтральних солей на катіони Al^{3+} , що знаходяться у ГВК.

Сьогодні експериментальні дані засвідчили, що у малогумусових горизонтах кислих ґрунтів обмінна кислотність майже повністю зумовлена обмінними іонами Al^{3+} . У гумусових горизонтах поряд з Al^{3+} у формуванні кислотності беруть участь H^+ -іони. У цих горизонтах Гідроген-іон може переважати над Al^{3+} або навіть Al^{3+} може бути зовсім відсутній.

Вирішення питання про природу обмінної кислотності має не тільки теоретичне або пізнавальне значення. Залежно від того, який іон міститься у ГВК – H^+ або Al^{3+} – змінюється уявлення про механізм ґрунтово-хімічних реакцій, а також погляди на сутність деяких процесів ґрунтоутворення. Від вирішення цього завдання залежить правильний вибір прийомів боротьби з кислотністю ґрунтів, зокрема, доз і термінів вапнування ґрунтів.

Дехто з науковців вважає, що взаємодія ґрунту з розчинами гідролітично-лужних солей відбувається принципово інакше, ніж з розчинами нейтральних солей. Це, вочевидь, і *відрізняє гідролітичну кислотність від обмінної*.

Проте у наукових працях Д. Л. Аскіназі, Н. П. Ремезова, Д. М. Прянишнікова переконливо доведено, що *принципових відмінностей між обмінною і гідролітичною кислотністю немає*.

Отже, на сучасному етапі вивчення потенційної кислотності, тобто її видів – обмінної і гідролітичної кислотності – не доведено, що їхня природа різна. Дещо вищі значення титрованої кислотності, які одержують за взаємодії ґрунту з гідролітично-лужною сіллю, пояснюються більш повним проходженням реакції.

Унаслідок взаємодії ґрунту з 1 М CH_3COONa значення рН розчину встановлюються в інтервалі 6,2–7,5, а після взаємодії з 1 М KCl – в інтервалі 3,0–6,5. Зрозуміло, що надлишок Гідроген-іонів у другому випадку не сприяє повному проходженню реакції. У першому ж випадку Гідроген-іони зв'язуються у слабкодисоційовану CH_3COOH і реакція відбувається значно повніше.

Алюміній також бере участь у формуванні гідролітичної кислотності. Проте оскільки рН рівноважного розчину створює умови для мінімальної розчинності гідроксиду Алюмінію, отож після його витіснення у вигляді Al^{3+} із ГВК він повністю випадає в осад.

Згідно з твердженням К.К. Гедройца, гідролітичною кислотністю необхідно вважати різницю між кількістю кислотності, знайденої від обробки ґрунту розчином CH_3COOH і KCl . Іншими словами, гідролітичною кислотністю необхідно вважати *тільки приріст кислотності* за рахунок уведення аніона слабкої кислоти.

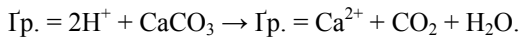
5.3. Кислотність ґрунтів і оцінка потреби у вапнуванні

Несприятливий вплив підвищеного рівня кислотності ґрунтового середовища на культурну рослинність нейтралізують за допомогою вапнування. Це відбувається унаслідок того, що Ca^{2+} витісняє

із ГВК обмінні іони Гідрогену (H^+) та Алюмінію (Al^{3+}), а карбонатні іони (CO_3^{2-}) – Гідроген-іони, як витіснені із ГВК, так і ті, що з'являються у розчині у процесі гідролізу Алюмінію.

Отже, Ca^{2+} , насичуючи ГВК, нейтралізує тверді фази ґрунту, а карбонат-іон – кислотність твердої фази.

Взаємодію кислого ґрунту з вапном можна відобразити у вигляді такої схеми:



Потреба ґрунтів у вапнуванні (ПГВ) не є науковим терміном, загалом його використовують як робочий. В агрономічній практиці під ПГВ розуміють кількість вапна, яке необхідно внести у ґрунт для одержання максимального економічного ефекту за умови вирощування конкретних культур на певному ґрунті.

ПГВ оцінюють за величиною потенційної кислотності – як обмінної, так і гідролітичної. Найнебезпечнішою для культурних рослин є обмінна кислотність, оскільки вона пов'язана з найсильнішими кислотними компонентами і, крім того, вона може проявлятися у ґрунті за умови зростання концентрації солей у ґрунтового розчині. Наприклад, за умови внесення мінеральних та органічних добрив.

Вапнування за величиною обмінної кислотності має на меті зниження рухомості токсичних елементів, передусім Алюмінію (Al). Однак величина рН при цьому залишається на рівні 5,5 одиниць. У таких умовах рухомість Мангану є доволі високою, а його підвищені концентрації токсичні для рослин.

В Україні та країнах близького закордоння оцінку ПГВ за величиною обмінної кислотності практично не здійснюють. Цей спосіб оцінки застосовують передусім для тропічних ґрунтів (червоноземів, жовтоземів), у яких обмінна кислотність на 90% зумовлена Al^{3+} .

Найчастіше обчислення ПГВ проводять на основі показників гідролітичної кислотності, тобто знаючи кількість мілімолей еквівалентів кислотних компонентів у 100 г ґрунту, потужність шару, який вапнується (у сантиметрах), щільність його будови у ($г/см^3$), ПГВ розраховують за формулою:

$$ПГВ \text{ т/га} = \frac{Hr \cdot 10^8 \cdot h \cdot \rho \cdot 50}{100 \cdot 10^6 \cdot 10^3},$$

де Hr – гідролітична кислотність, ммоль(+)/100 г ґрунту; h – потужність шару, см; ρ – щільність будови, $г/см^3$; 50 – молярна маса еквівалента $CaCO_3$ ($1/2 CaCO_3$), г/моль, 50/1000 – г/ммоль.

5.4. Лужність ґрунтів, її види та способи оцінки

5.4.1. Актуальна лужність і її оцінка

Лужність ґрунтів традиційно пов'язують з аніонами слабких мінеральних (S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $HSiO_3^-$, $H_2BO_3^-$, HS^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^{2-}) і відносно сильніших, передусім органічних, кислот. Ці аніони проявляють властивості акцепторів протонів або основ; за взаємодії з водою вони приймають від неї протон і у розчині з'являється гідрооксид-іон. Константи основності вказують на те, що ступінь можливого впливу аніонів на рівень pH збільшується від органічних кислот і гідрокарбонат-іонів до сульфід-іонів у напрямі зростання констант основності (основних властивостей). Наприклад, $S^{2-} = 1,10$ рКв; $CO_3^{2-} = 3,67$ рКв; $HCO_3^{2-} = 7,64$ рКв.

Як відзначалося раніше, у слабозасолених ґрунтах акцептором протонів може бути ГВК, що містить обмінний Натрій, який, взаємодіючи з водою, проявляє властивості солі слабкої кислоти.

Активність OH^- іонів у рідких фазах ґрунтів, або **актуальну лужність**, оцінюють вимірюванням pH у різних ґрунтових системах: ґрунтових розчинах, насичених водою ґрунтових пастах, водних ґрунтових суспензіях за співвідношення ґрунт : вода – 1:1; 1:2,5; 1:5; 1:10. Стандартне визначення проводять за співвідношення 1:2,5. Аналізуючи засолені ґрунти, співвідношення становить 1:5.

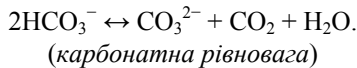
У багатьох випадках, аналізуючи різні системи одного і того ж ґрунту, одержують різні значення pH. Різні значення одержують при зміні pH паст і суспензій, при зміні pH паст і суспензій і фільтратів із паст і суспензій. Зміна pH при фільтруванні суспензій і одержанні водних витяжок може бути пов'язана не стільки з впливом суспензійного ефекту, скільки зі зміщенням карбонатної рівноваги.

Незважаючи на те, що склад компонентів, які зумовлюють лужність ґрунтів, може мати складну структуру, головну роль відіграють увібраний Натрій, вміст вільної або двовуглекислої соди, а також наявність карбонатних іонів. Останні присутні фактично в усіх ґрунтах і, за винятком ґрунтів, які містять борати і сульфіди, зумовлюють рівень pH.

5.4.2. Карбонатна і карбонатно-кальцієва рівноваги

Карбонатні іони наявні у ґрунтах у формі легкорозчинних солей (Na_2CO_3 , NaHCO_3), а також важкорозчинних сполук (CaCO_3). Відповідно до розчинності сполук, карбонатні іони здатні переходити із твердих фаз ґрунту у ґрунтовий розчин, а в умовах проведення аналізу – у рідкі фази паст і суспензій.

У розчинах співвідношення CO_3^{2-} і HCO_3^- іонів залежить від парціального тиску діоксиду карбону газових фаз ґрунтових систем (P_{CO_2}) – реальних ґрунтів, насичених водою ґрунтових паст і водних ґрунтових суспензій. Зокрема, парціальний тиск CO_2 , який становить 0,1 атм, відповідає умовам тимчасово затоплених ґрунтів, а 0,003 атм – середньому значенню у газових фазах більшості автоморфних ґрунтів. За умови зменшення P_{CO_2} рівновага (карбонатна) зміщується у бік утворення CO_3^{2-} і це зумовлює до підвищення рН унаслідок того, що CO_3^{2-} є сильнішим акцептором протонів або сильнішою основою порівняно з HCO_3^- . За умови збільшення P_{CO_2} рівновага зміщується вліво у бік утворення HCO_3^- , слабшої основи, і рН знижується:



У карбонатно-кальцієвій системі (ККС), як і у КНС, за умови зменшення P_{CO_2} рівновага зміщується у бік утворення CO_3^{2-} , і спостерігається зростання рН. Проте внаслідок того, що у ККС наявний Кальцій, який реагує з CO_3^{2-} з утворенням важкорозчинного карбонату кальцію, зменшується концентрація карбонатних іонів або **карбонатна лужність**.

Отже, у ККС за умови зменшення P_{CO_2} спостерігається зростання рН і зменшення карбонатної лужності. Збільшення P_{CO_2} у КНС зумовлює до зниження рН, а у ККС – до зниження рН і зростання карбонатної лужності, що пов'язано, насамперед, зі зростанням розчинності кальциту.

Зміни P_{CO_2} і, як наслідок, відповідні зміни рН та карбонатної лужності можуть відбуватися як у реальних ґрунтах у природних умовах, так і у процесі проведення аналізу. За даними Ф. Дюшофура (1970), у природних умовах у період високої біологічної активності та за умови зростання P_{CO_2} значення рН карбонатних ґрунтів може знижуватися < 7,

а у сухий період у результаті зниження біологічної активності і P_{CO_2} значення рН зростають.

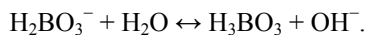
В умовах аналізу ґрунтів зі зростанням співвідношення води і ґрунту, наприклад, унаслідок переходу від пасти до суспензії (1:5), спостерігається зростання рН і зменшення карбонатної лужності унаслідок розбавлення і зменшення P_{CO_2} у газових фазах ґрунтових систем. Найбільша різниця між рН паст і суспензій (1:5) характерна для карбонатних піщаних ґрунтів у зв'язку з найбільшою різницею у кількості води, яку додають до ґрунту при приготуванні насиченої водою пасти і водної ґрунтової суспензії.

Різке збільшення рН суспензій, порівняно з пастами, використовують як один із діагностичних показників солонцюватості ґрунтів (М. Б. Хитров, 1984).

Установлені розрахунковим шляхом тенденції щодо змін P_{CO_2} , рН і $\text{Луж.}_{\text{кар}}$ у системах, які містять карбонати Натрію і кальцит, знаходять експериментальне підтвердження. Вони можуть бути використані для інтерпретації результатів дослідження лужності ґрунтів і прогнозування її змін за умови зміни умов середовища.

5.4.3. Загальна лужність і її структура

Лужність може бути зумовлена різними компонентами, які проявляють властивості основ. Традиційно вважають, що вона зумовлена CO_3^{2-} і HCO_3^- – іонами. Водночас експериментально доведено, що лужність ґрунтів може бути зумовлена не тільки карбонатними іонами. Наприклад, було встановлено, що у водах рисових чеків лужність, зумовлена CO_3^{2-} , становить 2,4, а загальна – 1,6 ммоль(–)/л. Це протиріччя (частина більша від цілого) пояснюють наявністю у системі аніона одноосновної кислоти. Таким компонентом, разом із CO_3^{2-} , міг бути борат-іон. Отже, є ще один вид лужності, яку називають **боратною лужністю**, зумовленою присутністю у розчині борат-іонів:



Боратна лужність ($\text{Луж.}_{\text{бор}}$) зумовлена наявністю у розчині борат-іонів, кількість яких залежить насамперед від рН.

Загальний вміст бору і боратну лужність можна селективно визначити титруванням у присутності маніту.

За наявності у ґрунтах сульфідів визначають *сульфідну лужність* ґрунту. У таких випадках проводять роздільне визначення наявних у розчині карбонатних іонів та S^{2-} і HS^- .

Сульфідну лужність можна спостерігати у ґрунтах за домінування у них відновних умов середовища, за умов тривалого зберігання зразків ґрунту у стані польової вологості у герметично закритому скляному посуді.

Лужність може бути зумовлена також аніонами органічних кислот.

Отже, структурними компонентами, які зумовлюють загальну лужність ґрунтів, є карбонат-іони і гідрокарбонат-іони, борати, сульфіди, фосфати та органічні сполуки.

Для індивідуального визначення основ, які зумовлюють лужність природних водних розчинів, фільтратів із паст і водних витяжок, застосовують метод потенціометричного титрування.

5.5. Співвідношення рН і загальної лужності ґрунтів

Як ми вже відзначали, загальна лужність може бути зумовлена карбонатними, органічними компонентами, боратами, сульфідами. У зв'язку із чим ці компоненти характеризуються різними константами основності і співвідношення їхніх у різних ґрунтах неоднакове, тому часто не спостерігається відповідність між величинами рН і загальною лужністю. Високому значенню рН не завжди відповідає висока загальна лужність, і навпаки. Тим не менше, за співвідношенням загальної лужності і рН можна одержати певну уяву про природу лужності ґрунтів.

На основі результатів дослідження природи лужності ґрунтів і закономірностей зміни співвідношення рН і карбонатної лужності у карбонатних і карбонатно-кальцієвих системах були розроблені орієнтовні критерії поділу ґрунтів за складом компонентів, які зумовлюють лужність.

Таблиця 5.1

Критерії поділу ґрунтів за складом компонентів, що зумовлюють лужність
(за результатами аналізу водних витяжок Л. А. Воробйова, 1995)

Компоненти, які зумовлюють лужність	Головні показники			Додаткові показники
	рН суспензії (1:5)	ммоль -екв / 100 г ґрунту		
		Луж. _{заг}	Співвідношення Луж. _{заг} і Ca+Mg	рН (пасту)
NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃	>8,75	>0,5 0,8	Луж. _{заг} > Ca+Mg	>8,75
ГВК слабозасолених ґрунтів, який містить увібраний Na	>8,75	>0,5 0,8	Луж. _{заг} > Ca+Mg	<8,75
Борати	>8,75	>0,5 0,8	Луж. _{заг} < Ca+Mg	>8,75
CaCO ₃				
1) піщані і мікро-агреговані ґрунти;	>8,75	<0,5 0,8	Луж. _{заг} < Ca+Mg	<8,75
2) суглинкові і глинисті ґрунти	<8,75	>0,5 0,8	Луж. _{заг} < Ca+Mg	<8–8,75

У тих випадках, коли сума Ca і Mg рівна або вища загальної лужності, вважають, що вона пов'язана з карбонатами лужноземельних металів.

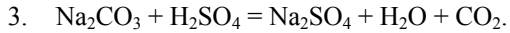
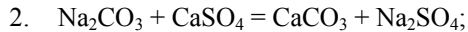
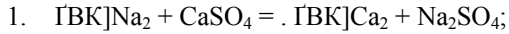
5.6. Залежність властивостей ґрунтів від реакції ґрунтового розчину

Висока лужність є доволі негативною властивістю багатьох ґрунтів, що зумовлює їхню низьку родючість.

За рівня загальної лужності водних витяжок з ґрунтів понад 0,05–0,07% HCO₃⁻ сільськогосподарські рослини відчувають пригнічений ріст і розвиток. Якщо рН ґрунтового розчину становить 9–10, а титрована лужність сягає 0,1% HCO₃⁻, то ґрунти характеризуються дуже низькою родючістю унаслідок несприятливих хімічних та фізичних властивостей.

Водно-фізичні та агрофізичні властивості таких ґрунтів також достатньо несприятливі унаслідок значної в'язкості, липкості, водонепроникності та цементованості у сухому стані.

Для хімічної меліорації лужних ґрунтів, зокрема содових солончаків, необхідним є заміщення увібраного Натрію на Кальцій та нейтралізація вільної соди:



Зазвичай хімічну меліорацію лужних ґрунтів проводять шляхом внесення гіпсу або різноманітних матеріалів, які містять гіпс, сульфатну кислоту, сульфат Феруму тощо.

Контрольні запитання:

1. Які форми і види кислотності ґрунтів розрізняють?
2. Які чинники впливають на вимірний рівень рН?
3. Що розуміють під *суспензійним ефектом*?
4. На які види поділяють потенційну кислотність?
5. Що таке вапняковий потенціал?
6. Що таке лужність ґрунтів? Її види та способи оцінки.
7. Що характеризує карбонатна лужність?
8. Які ґрунти називають лужними?
9. Які ґрунти називають кислими?
10. Гіпотези про обмінний Алюміній і обмінний Гідроген.
11. Що таке боратна лужність?
12. Що таке сульфідна лужність?
13. Назвіть критерії поділу ґрунтів за складом компонентів, що зумовлюють лужність?
14. Які способи хімічної меліорації застосовують стосовно лужних ґрунтів?
15. Наявність яких компонентів у ґрунті зумовлює формування лужної реакції середовища?

ОРГАНІЧНА ЧАСТИНА ҐРУНТУ

Серед розмаїття сполук Карбону найважливішими для ґрунтоутворення і родючості ґрунтів є органічні речовини. Незважаючи на порівняно незначний вміст (0,5–14,0 %) у ґрунтах, за винятком торфових, саме вони і, власне, гумус зумовлюють конкретні прояви ґрунтогенезису (типи ґрунтів), формування родючості, біохімічний кругообіг речовин на Землі, відіграють енерго-акумулятивну та біосферно-стабілізуючу функції. За висловлюванням В. В. Пономарьової (1980), типи ґрунтоутворення можна вважати синонімами типів гумусоутворення або, конкретніше, загального циклу перетворення органічних решток рослин. Органічні речовини активно впливають на формування профілю ґрунту, зумовлюють вибірну здатність, буферність, створюють оптимальні для біоти водно-фізичні, фізико-хімічні властивості, ґрунтово-екологічні режими тощо.

Органічна частина ґрунту налічує значну кількість складних карбонових сполук, якісний набір яких аргіогі визначається фіто-, зоо- та мікробними рештками, що постійно надходять у ґрунт і відразу ж починають трансформуватися у його профілі у повній відповідності з законами біогеохімії та термодинаміки. Саме тут трапляються майже всі відомі біологічній хімії фітогенні та мікробні речовини, частково ускладнені їхньою взаємодією. Органічні сполуки утворюють у ґрунтовому профілі унікальну екосистему, яку чітко поділяють на "неживий фон" і "едафон". Перший представлений переважно фітогенними рештками та гумусовими речовинами, а другий ($\approx 2\text{--}15\%$ загального вмісту органічних речовин) – складається з живих коренів, мікроорганізмів і ґрунтової фауни.

Сукупність органічних сполук, присутніх у ґрунтах, називають **органічною частиною ґрунту**. Як синонім доволі часто вживають термін "**органічна речовина ґрунту**", тобто сукупне поняття (Д. С. Орлов, 2005).

Поняття **органічна частина ґрунту** є широким узагальненням, яке об'єднує всі органічні речовини, наявні у профілі ґрунту як у вільному (незв'язаному) стані, так і у формі органо-мінеральних сполук, за винятком речовин, що входять до складу живих організмів (едафону).

6.1. Класифікація і номенклатура органічних речовин ґрунту

Поняття *органічна частина ґрунту* – це широке узагальнення, яке об'єднує всі органічні речовини. ґрунтового профілю. Вони представлені щонайменше чотирма відмінними за хімічним складом і будовою компонентами:

- *нерозкладеними (свіжими) органічними рештками;*
- *низькомолекулярними і високомолекулярними органічними речовинами – продуктами розкладу органічних решток;*
- *напіврозкладеними органічними рештками, які втратили вихідну форму й анатомічну будову, тобто детритом;*
- *специфічними продуктами синтезу нових органічних сполук у ґрунті – гумусовими речовинами.*

Із чотирьох, відзначених вище компонентів органічної частини ґрунту, тільки перший можна відокремити від ґрунтової маси упродовж підготовки ґрунту до аналізу. Інші компоненти відокремити неможливо, оскільки вони є складовими загального гумусу ґрунту.

У сучасній хімії ґрунтів існує декілька видів класифікацій органічних речовин ґрунту. Насамперед розглянемо класифікацію, побудовану за функціональними ознаками. У ній всі органічні речовини ґрунту поділено на *дві* групи. Головним критерієм для такого поділу є ступінь їхньої участі у ґрунтоутворенні та формуванні родючості ґрунту.

Речовини *першої* групи характеризуються незначною стійкістю та лабільністю у ґрунтах. Рівні їхнього вмісту можуть швидко змінюватися залежно від зміни екологічної ситуації. Накопичення і динаміка цих речовин у ґрунтах залежить від погодних умов, агротехніки, меліорації, хімічного забруднення тощо. До цієї групи зачислено: деякі вуглеводні, поліпептиди, прості кислоти, ліпіди, хлорофіл, пігменти. Всі вони відображають особливості сучасного стану ґрунтів, тобто характеризують конкретну біохімічну ситуацію у ґрунті. Перелічені вище речовини найшвидше використовують мікроорганізми як енергетичний матеріал та резерв елементів живлення.

До *другої* групи належать біологічно і термодинамічно значно стійкіші речовини: гумінові кислоти, гуміни, фульвокислоти, частково лігнін і деякі поліцукри. Власне ці речовини зумовлюють стійкі типові ознаки ґрунтів і тривалий час можуть зберігатися у них. За даними радіовуглецевого аналізу, середня тривалість перебування гумінових кислот у профілі ґрунту становить сотні і навіть тисячі років (Д. С. Орлов, 2005).

Класифікація форм гумусу, запропонована Ф. Шеффером і П. Шахтшабелем (1989), базується на характеристиці чотирьох показ-

ників: морфологічної форми накопичення органічної речовини, її речовинного складу, хімічної будови та властивостей. Окрім цього, оцінюється також роль органічної речовини у родючості та ґрунтоутворенні. Як відзначає Д. С. Орлов та співавтори (2005), головним недоліком класифікації Ф. Шеффера і П. Шахтшабеля є те, що всі форми скупчень відмерлих решток органічної речовини автори зачислюють до гумусу. Водночас, згідно з теоретичними положеннями Л. М. Александрової (1980), термін "гумус" необхідно вживати винятково для органічних речовин, які пройшли стадію гуміфікації. Певні види та форми продуктів трансформації та акумуляції органічних речовин у біосфері за окремими ознаками є подібними до гумусу, проте за генезисом їх необхідно зачислити до індивідуальних груп природних утворень (Л. М. Александрова, 1980).

Однією з найповніших сучасних схем основних типів накопичення органічних речовин та етапів їхньої трансформації у біосфері є схема, запропонована Л. М. Александровою (рис. 6.1).

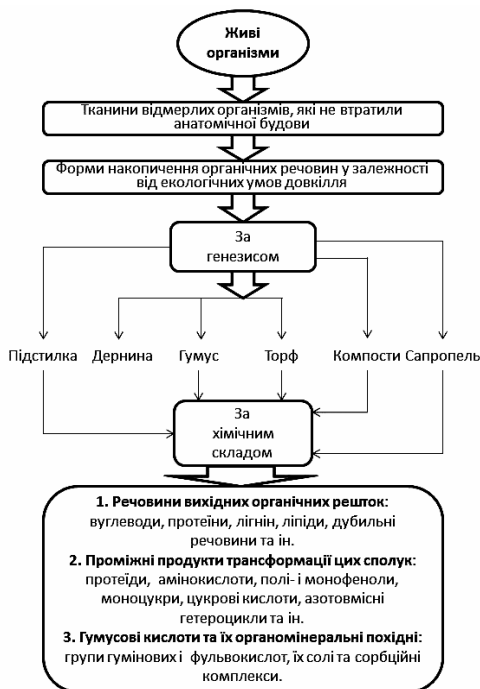


Рис. 6.1. Продукти трансформації органічних решток у біосфері (за Л. М. Александровою)

Окрім представлених вище загальних схем, доволі добре відомі класифікаційні та номенклатурні схеми, які характеризують органічну речовину ґрунту як сукупність різного класу хімічних сполук. Сучасну номенклатуру *гумусових речовин* (ГР) обґрунтовано у класичних наукових працях І. В. Тюріна та вдосконалено і широко висвітлено у працях М. М. Кононової та Л. М. Александрової.

Номенклатура гумусових речовин – це сукупність найменувань, які застосовують для позначення окремих сполук, груп або фракцій органічних речовин, що є складовими ґрунту (Д. С. Орлов, 1992).

Номенклатура зв'язана з класифікацією гумусових речовин і системою понять, які використовують при вивченні органічної речовини ґрунту.

Загальну номенклатурну класифікаційну схему органічних речовин представлено на рис. 6.2.

Усі органічні речовини ґрунтів за походженням, характером і функціями поділяють на дві великі групи: **органічні рештки** і **гумус**.

Нерозкладені органічні рештки у ґрунті. Потенційними джерелами органічної речовини ґрунту вважають всі без винятку компоненти біоценозу, які потрапляють на поверхню ґрунту або у гумусовий профіль і беруть участь у первинному процесі гуміфікації, сутність якого полягає у формуванні особливих специфічних гумусових речовин.

Запаси біомаси біоценозів, її структура і динаміка неоднакові у різних природних зонах. У значної кількості наземних біоценозів зелені рослини (автотрофи) мають найбільшу біомасу і річний приріст, які значно перевищують (у сотні і тисячі разів) біомасу безхребетних тварин і мікроорганізмів. Отож надземні і кореневі залишки та продукти метаболізму вищих рослин дають основний матеріал, з якого формується органічна речовина ґрунту в природних біоценозах. В антропогенно змінених їхніх аналогах необхідно враховувати також післяжнивні залишки, які приорюють у ґрунт, та комплекс органічних і органо-мінеральних добрив, які щороку вносять у ґрунт.

Потрапляючи в ґрунт, органічні рештки під впливом ґрунтових мікроорганізмів піддаються різним перетворенням під впливом різноманітних процесів, наслідком яких є мінералізація органічних решток і утворення простих продуктів розкладу. Проте не вся маса органічних решток мінералізується до кінцевих простих продуктів. Частина з них перетворюється у відносно стійкі гумусові речовини. Як засвідчують довготривалі (понад 30 р.) дослідження М. М. Кононової (1963), на утворення гумусу використовується тільки 2–3 % вихідної кількості органічних решток; 97–98 % біомаси мінералізується за допомогою мікроорганізмів до кінцевих продуктів: CO_2 , H_2O , NH_3 , різних солей тощо.

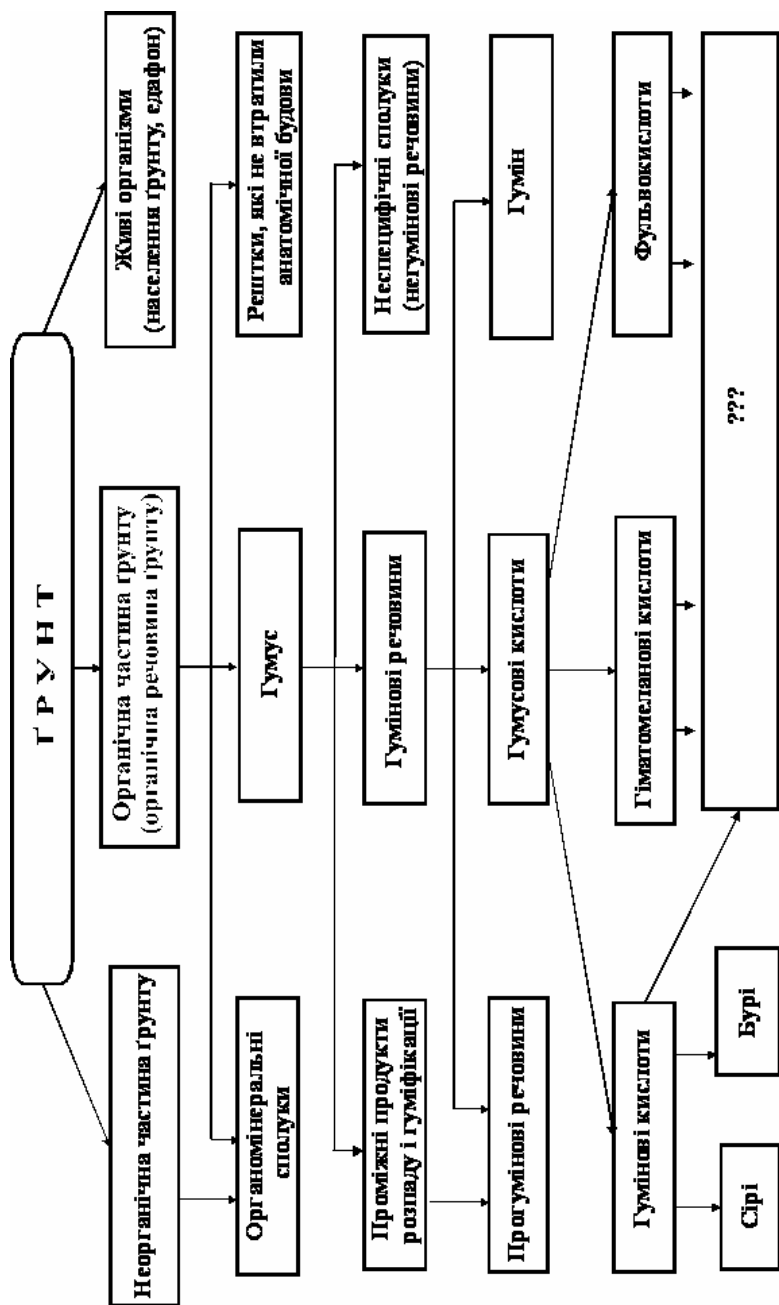


Рис. 6.2. Номенклатурна схема органічної речовини ґрунтів (за Д.С. Орловим, 2005)

Процеси перетворення органічних решток. Процеси перетворення органічних решток об'єднують у три групи:

- ✓ Хімічні в широкому розумінні цього слова, тобто власне хімічні, біохімічні, фізико-хімічні та інші, які відбуваються поза межами клітин живих організмів, переважно під впливом ферментів або ензимів, які залишаються в органічних рештках, а також під дією мінеральних каталізаторів.
- ✓ Процеси, які відбуваються при активній діяльності ґрунтового тваринного світу.
- ✓ Процеси, які відбуваються лише за безпосередньої участі мікроорганізмів.

Усі перелічені процеси відбуваються одночасно, взаємодіють між собою і взаємно впливають один на інший, отож встановити ступінь реальної участі кожного з них у загальному процесі перетворення органічних решток практично неможливо.

Процеси перетворення органічних решток, які відбуваються поза клітинами живих організмів. У рослинах, тваринах і мікроорганізмах містяться різноманітні ензими (ферменти), під впливом яких відбуваються різні процеси обміну речовин і синтезу різних сполук. Після відмирання живого організму ці речовини зберігають свою активність, спричиняючи різноманітні зміни, які відбуваються у рослинах і тваринних рештках.

До таких змін належать:

- окислення деяких ароматичних сполук, що відбувається під впливом окиснюючих ферментів – оксидаз, спричиняючи побуріння та почорніння залишків, що розкладаються;
- окиснення дубильних речовин, які трансформуються у флобафени, які, в свою чергу, можуть бути джерелом утворення гумінової кислоти;
- окиснення лігніну в гумінову кислоту;
- окиснення ароматичних амінокислот з утворенням гумусоподібних речовин.

Іншу групу явищ, пов'язану з ензимами, утворюють реакції поєднання (сполучення) цукрів з амінокислотами, дубильних речовин з білками, білків з лігніном. Наприклад, реакція сполучення між моноцукрами та амінокислотами зумовлює до утворення чорних нерозчинних у воді сполук колоїдної природи, які надзвичайно подібні на гумусові речовини.

Реакція білків з лігніном зумовлює до їхнього взаємного осадження та утворення продукту під назвою *лігнопротеїновий комплекс*, який володіє подібними до гумінової кислоти властивостями. Це дало підставу багатьом вченим-дослідникам вважати таку реакцію єдиною в утворенні гумусу у ґрунті.

Деякі з перелічених реакцій можуть прискорюватися під впливом мінеральних каталізаторів: CaCO_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 та ін.

Хоча всі описані процеси відбуваються поза межами клітин живих організмів, останні завдяки ензимам здійснюють значний вплив на ці процеси.

Процеси перетворення органічних решток при безпосередній участі ґрунтового тваринного світу. Ґрунт є середовищем для життєдіяльності доволі значної кількості різноманітних тварин, починаючи від найпростіших (*Protozoa*) і закінчуючи ссавцями. Здебільшого тварини живляться рослинами та рослинними залишками, інші – хижакі. Найпоширеніші в ґрунті: дощові черв'яки, багатоніжки, личинки двокрилих і жуки, жуки, моллюски, мурашки, терміти.

За підрахунками Ю. І. Чернова та співавторів (1993), біомаса ґрунтових безхребетних змінюється з півночі на південь так: у ґрунтах тундри – 70 кг/га, хвойних лісів – 200 кг/га, широколистяних лісів – 1000 кг/га, степу – 250 кг/га, пустелі – 10 кг/га.

Вплив ґрунтової фауни на рослинні рештки полягає ось у чому:

- подрібнення рослинних решток сприяє їхньому швидкому розкладу;
- відбувається перемішування рослинних решток з мінеральною частиною ґрунту;
- відбувається біохімічна переробка органічних решток, які для зазначених тварин є продуктами харчування.

Незасвоєна тваринами частина органічних решток у вигляді екскрементів, збагачених бактеріальною мікрофлорою, потрапляє у ґрунт. З екскрементів ґрунтової фауни утворюються, зазвичай, темно-забарвлені гумусоподібні речовини.

Процеси перетворення органічних решток, які відбуваються під впливом мікроорганізмів. Діяльність мікроорганізмів – найважливіший чинник при розкладанні і перетворенні органічних решток у ґрунті.

Кількість мікроорганізмів у ґрунті настільки велика, що в їхній сукупності з кореневими системами ґрунт вважають біокосним тілом (В. І. Вернадський, 1967).

Кількість живих бактерій у шарі ґрунту 0–25 см становить 2–3 т/га, а інколи 5–7 т/га (0,1–0,2% від ваги сухого ґрунту). Сумарна поверхня бактерій на 1 га гумусового горизонту сягає ≈ 500 га (Є. Н. Мішустін, 1978). За одну добу мікроорганізми можуть давати кілька десятків наступних поколінь.

Упродовж року кількість мікроорганізмів у ґрунті значно змінюється, водночас відбуваються зміни їхнього видового складу: навесні переважають гриби, влітку – бактерії, восени – знову гриби.

Кількість і склад мікроорганізмів змінюється й у межах профілю ґрунту: їх значно більше у верхніх органогенних горизонтах, передусім у лісовій підстилці (H_0), і значно менше – у нижніх горизонтах, зокрема – у підзолистому (E), ілювіальному (I) та ґрунтотвірній породі (P).

Кількість і склад мікроорганізмів неоднаковий навіть у межах одного горизонту. Найбільша їхня кількість спостерігається у ризосфері, тобто у прикореневій частині ґрунту.

У ґрунті простежуються такі групи мікроорганізмів: бактерії, гриби, водорості, актиноміцети, лишайники, простіші та ультрамікроби.

За відношенням до продуктів живлення їх поділяють на автотрофні та гетеротрофні.

Значна частина бактерій належить до гетеротрофних, які для існування потребують наявності готової органічної речовини і живуть за рахунок енергії, яка виділяється при її розкладі. У значно меншій кількості трапляються автотрофні бактерії, які як джерело енергії використовують процеси окислення деяких простих хімічних сполук, що утворюються при розкладі рослинних залишків, зокрема NH_3 , H_2S , CO_2 та ін. Деякі бактерії можуть окиснювати закисне залізо.

За відношенням до умов дихання ґрунтові мікроорганізми поділяють на аеробні та анаеробні. Аеробні мікроорганізми, до яких належать всі гриби, більша частина актиноміцетів і безліч бактерій для нормальної життєдіяльності потребують вільного доступу O_2 повітря. Анаеробні мікроорганізми живуть без доступу O_2 повітря або за його обмеженої кількості. Вони отримують Оксиген від різних кисневмісних сполук. Деякі ґрунтові бактерії зачисляють до групи так званих факультативних мікроорганізмів, які розвиваються як за наявності вільного Оксигену, так і без нього.

Вивчення процесів перетворення органічних решток у лабораторних умовах засвідчило, що перетворення відбувається під впливом різних груп мікроорганізмів, які змінюють одна одну. Розклад органічних залишків починають плісеневі гриби і сапрофітні бактерії, які

використовують найдоступніші органічні речовини: вуглеводи, амінокислоти, прості білки, доступну частину клітковини. Далі на частково розкладених органічних рештках поселяються целюлозні міксобактерії, які використовують різноманітні вуглеводи тощо.

Класифікація і номенклатура органічних решток – завдання ґрунтознавця-біолога або ґрунтознавця-морфолога.

Органічну частину ґрунту розглядають окремо від неорганічної частини та живих організмів. Водночас зрозуміло, що органічні та неорганічні компоненти не можуть існувати у ґрунті відокремлено. Відомо, що значна частина гумусових речовин зв'язана у ґрунті з катіонами металів, оксидами, гідрооксидами або силікатами, утворюючи при цьому *органо-мінеральні сполуки* (ОМС) – прості солі, комплексні солі або адсорбційні комплекси.

Специфічні продукти синтезу нових органічних сполук у ґрунті. Гумусові речовини разом з неспецифічними сполуками, присутніми у вільному стані або у формі орґано-мінеральних речовин, утворюють гумус ґрунту. ***Гумус*** – сукупність усіх наявних у ґрунті органічних сполук, що не входять до складу живих організмів (едафону), а також до складу органічних утворень, які зберігають анатомічну будову. Відповідно до вищезазначеного, складовими гумусу є: індивідуальні (у тім числі специфічні) органічні сполуки, продукти їхньої взаємодії та органічні сполуки, наявні у ґрунті у формі орґано-мінеральних утворень.

Отже, терміни “*орґанічна частина ґрунту*”, “*орґанічні речовини ґрунту*”, “*гумус*”, “*гумінові речовини*” не є синонімами, отож не можна підміняти один термін іншим (Д. С. Орлов та ін., 2005).

Як синоніми можна застосовувати такі терміни: “*орґанічна частина ґрунту*” і “*орґанічна речовина ґрунту*”, “*гумус*” і “*перегній*”. Недоцільно також використовувати термін “*гумус*” для позначення лісової підстилки та інших морфологічних форм накопичення органічної речовини.

У складі гумусу зазвичай вирізняють ***специфічні гумінові речовини*** (власне гумінові речовини), ***неспецифічні сполуки*** та проміжні продукти розпаду і гуміфікації. Остання група налічує продукти часткового гідролізу, окиснення, диметоксилірування лігніну, протеїнів, вуглеводнів, які за сумою ознак не вважаються специфічними гумусовими речовинами, проте можуть бути ідентифіковані як характерні для живих організмів індивідуальні органічні сполуки (Д. С. Орлов та ін., 2005).

Необхідність виокремлення у складі гумусу “специфічних гумінових речовин” і “неспецифічних сполук” зумовлено тим, що ***гумусові кислоти*** і ***гумін*** – продукти ґрунтоутворення. Утворення і накопичення цих

продуктів пов'язане переважно з ґрунтами, а їхній вміст і властивості відображають умови ґрунтоутворення. І, зрештою, вони є специфічним продуктом ґрунтоутворення, отож їх називають специфічними речовинами; цей термін відображає їхню причетність до ґрунтів і їхнього утворення унаслідок процесу гуміфікації, тоді як неспецифічні сполуки синтезуються в живих організмах і надходять у ґрунт разом з рослинними і тваринними рештками.

Неспецифічні сполуки – надзвичайно важлива група органічних речовин; до її складу належать речовини індивідуальної будови, які надходять у ґрунт з кореневими виділеннями та напіврозкладеними рештками рослин і тварин. Частково неспецифічні сполуки можуть утворюватися унаслідок розкладу специфічних гумусових речовин. Неспецифічні сполуки представлені такими речовинами, як лігнін, целюлоза, протеїни, амінокислоти, моноцукри, воски, смоли, жирні кислоти та ін. У ґрунтах вони перебувають у вільному стані або зв'язані з мінеральними компонентами. Домінуюча частина неспецифічних сполук доволі швидко реагує на зміни умов довкілля і легко засвоюється мікроорганізмами.

Специфічні гумінові речовини – це темнозабарвлені, азотовмісні високомолекулярні сполуки кислотної природи. Вони представлені **гумусовими кислотами** і **прогуміновими речовинами** – “молодими” гуміноподібними продуктами, які утворюються при ферментативному синтезі.

Упродовж тривалого часу номенклатурні схеми містили **гумін**. На Х Міжнародному конгресі ґрунтознавців було рекомендовано термін “гумін” замінити на “**негідролізований залишок**”.

Негідролізований залишок гумусу налічує такі групи речовин: гумусові кислоти, міцно зв'язані з мінеральною частиною; декарбоксиловані гумінові речовини; неспецифічні і нерозчинні органічні сполуки та ін.

Гумусові кислоти – вирізняються серед інших груп своїми властивостями і складом; це азотовмісні високомолекулярні оксікарбонові кислоти з інтенсивним темно-бурим чи червонувато-бурим забарвленням. Гумусові кислоти (суміш) екстрагують із ґрунту розчинами лугів, після чого за розчинністю (Ч.П. Лаб. роб. №11) розділяють на **гумінові кислоти** (ГК), **гіматомеланові кислоти** і **фульвокислоти** (ФК).

Групу ГК поділяють на дві підгрупи: чорні (сірі) і бурі гумінові кислоти.

Перелік представників групи ГК не варто обмежувати тільки цими підгрупами; не виключено, що відшукають також інших представників цієї групи, передусім у ґрунтах з екстремальними умовами гуміфікації.

Фульвокислоти – специфічні гумусові кислоти, які розчиняються у водних, лужних і кислих розчинах. Власне ФК виділяють із суміші розчинних у кислотах органічних речовин адсорбцією на активованому вугіллі за методом У. Форсіта. Ті ж органічні речовини, які виділяють за методом І. В. Тюріна, представлені як фульвокислоти, так і великим набором неспецифічних органічних сполук.

Номенклатура гумусових речовин налічує не тільки найменування груп і фракцій органічних речовин ґрунту, а й найменування їхніх різноманітних похідних: простих і комплексних солей, різних ефірів тощо. Їхні найменування утворюють згідно із загальними правилами хімії.

Загальний перелік найменувань, номенклатуру органічних речовин ґрунту наведено у табл. 6.1.

6.2. Неспецифічні органічні речовини

Головним джерелом неспецифічних сполук є рослинні і тваринні рештки. Найбільша їхня маса надходить за рахунок щорічного рослинного опадів, який значно перевищує (у сотні і тисячі разів) біомасу безхребетних тварин і мікроорганізмів. Неспецифічними називають речовини відомої природи, які синтезуються живими організмами і надходять у ґрунт після відмирання останніх. Будову і склад цих речовин добре вивчено. Відомо, що неспецифічні сполуки беруть активну участь в обміні з фрагментами специфічних гумусових речовин.

Сутність такого обміну полягає у тому, що неспецифічні сполуки можуть міститися у молекулах специфічних гумусових речовин або вивільнятися унаслідок ферментативного чи гідролітичного розщеплення. Одні і ті ж речовини, наприклад, амінокислоти, можуть перебувати у ґрунті і у вільному стані, і входити до складу речовин біологічного походження (протеїнів) або гумусових кислот. Відтак до неспецифічних речовин належать тільки ті компоненти, які присутні у ґрунті у вільному стані чи містяться у складі речовин рослинного чи тваринного походження, проте не є складовими гумусових кислот.

Елементний склад рослинних решток більшості біоценозів доволі подібний, оскільки головне місце належить чотирьом хімічним елементам: Карбону (С), Оксигену (О), Гідрогену (Н), Нітрогену (N). Водночас кількісний вміст компонентів може змінюватися у широких межах.

Таблиця 6.1

Номенклатура органічних речовин ґрунту
(за Д. С. Орловим)

Назва		Позначення	
<i>українська</i>	<i>англійська</i>	<i>українське</i>	<i>англійське</i>
Органічна речовина ґрунту	Soil organic matter	ОР	ОМ
Органічні рештки, які не втратили анатомічної будови	Organic tissue residues		
Гумус	Humus	Г	Н
Специфічні гумінові речовини	Humic substances	ГР	НС
Проміжні продукти розпаду і гуміфікації	Intermediate products of decay and humification		
Неспецифічні сполуки	Non-specific compounds		NSC
Прогумінові речовини	Prohumic substances		
Гумусові кислоти	Humus acids		
Гумінові кислоти	Humic acids	ГК	НА
Чорні (сірі) гумінові кислоти	Black humic acids	ЧГК	ГНА
Бурі гумінові кислоти	Brown humic acids	БГК	ВНА
Гімомеланові кислоти	Hymatomelanic acids	ГМК	НмА
Фульвокислоти	Fulvic acids	ФК	ФА
Ґрунтові пігменти	Soil pigment		
Зелений ґрунтовий пігмент	Green soil pigment		Pg
Гумін	Humin	ГН	Нн
Гумати	Humate		Hum
Фульвати	Fulvate		Ful
Гімомеланати	Hymatomelanate		Нум
Ґрунтові ліпіди	Soil lipids		

Найважливішими органічними сполуками, які містяться у рослинних і тваринних організмах, є: вуглеводи (целюлоза, геміцелюлози, пектинові речовини), лігнін, азотисті речовини (протеїни, амінокислоти), ліпіди (воски, смоли), жири і близькі до них сполуки, флавоноїди, дубильні речовини та хітин (табл. 6.2).

Таблиця 6.2

Хімічний склад органічних решток, % на суху прожарену речовину

(за Л. М. Александровою)

Організми	Зола	Білки	Вуглеводи		Лігнін	Ліпіди і дубильні речовини
			Гемі-целюлози, пектинові речовини	Целюлоза		
Бактерії	2–10	40–70	є	немає	0	1–40
Водорості	20–30	10–15	50–60	5–10	0	1–3
Лишайники	2–6	3–5	60–80	5–10	8–10	1–3
Мохи	3–10	5–10	30–60	15–25	—	5–10
Папороть	6–7	4–5	20–30	20–30	20–30	2–10
Хвойні:						
Деревина	0,1–1	0,5–1	15–25	45–50	25–30	2–12
Хвоя	2–5	3–8	15–20	15–20	20–30	5–20
Листяні:						
Деревина	0,1–1	0,5–1	20–30	40–50	20–25	5–15
Листя	3–8	4–10	10–20	15–25	20–30	5–15
Багаторічні трави:						
Злаки	5–10	5–12	25–35	25–40	15–20	2–10
Бобові	5–10	10–12	15–25	25–30	15–20	2–10

Після відмирання живих організмів цей складний комплекс речовин надходить у профіль ґрунту чи на його поверхню, розкладається або трансформується у специфічні гумусові речовини. Певну частину решток виносять поверхневий чи внутрішній стоки.

Вуглеводи. Вуглеводи є найпоширенішими органічними сполуками, оскільки значна частина органічного Карбону на Землі існує у формі вуглеводів. Здебільшого вуглеводи є сполуками рослинного походження — це продукти фотосинтезу. Вони слугують базовою ланкою у трансформації сонячної енергії у хімічну для забезпечення життя на Землі.

З хімічної точки зору, це є полігідроксикарбонільні сполуки та їхні похідні із загальною формулою $C_nH_{2n}O_n$.

Загальний вміст вуглеводневих компонентів у ґрунтах змінюється від 5–7 до 25–30 % від $C_{\text{заг}}$. Головна їхня частина перебуває у зв'язаній формі, оскільки міститься у гумусових кислотах і нерозчинному залишку. За підрахунками Л. К. Садовнікової (1984), з рослинними рештками у ґрунті щорічно надходить 2–14 т/га вуглеводнів, значна частина з яких мінералізується або бере участь як структурний фрагмент у формуванні гумусових кислот.

У ґрунтах трапляються представники усіх класів вуглеводнів: моноцукри, олігоцукри і поліцукри. Найстійкішими у ґрунтах є поліцукри. До переліку найголовніших поліцукрів, які наявні у складі продуктів перетворення органічних решток, належать целюлоза, крохмаль, хітин та інші. Найбільшим вмістом відзначається клітковина або целюлоза ($C_6H_{10}O_5$)*n*. У деревині хвойних і листяних порід її вміст у середньому становить 40–50%, у листі, хвої і залишках трав'янистої рослинності – 15–40%, найменше у водоростях і лишайниках – 5–10 %, у тілах бактерій – немає (див. табл. 6.2). Целюлоза не розчиняється у воді і практично не піддається впливу розбавлених кислот і лугів; у природних умовах розкладається до молекул глюкози під впливом мікроорганізмів. Органічні залишки містять також геміцелюлозу, яка доволі легко розчиняється в лугах і швидко піддається гідролізу. Стосовно групи геміцелюлози, то вона представлена у ґрунтах: гексозами, пентозами, гексопентозами, поліуронідами тощо.

Лігнін. Значення лігніну визначається тим, що: по-перше, він є одним з найстійкіших до мікробного розкладу ароматичним полімером; по-друге, він порівняно добре гуміфікується. Загалом це група високомолекулярних сполук своєрідної хімічної будови. За елементним складом лігнін відрізняється від клітковини більш високим вмістом Карбону і меншим вмістом Оксигену.

Елементна формула лігніну – $C_{10}H_{10}O_3$ або $C_{10}H_{11}O_3$. Вміст лігніну в рослинних рештках може сягати 20–30%.

Лігнін добре піддається гуміфікації або унаслідок часткових змін макромолекули, або завдяки розпаду до мономерів. У процесі гуміфікації вміст Карбону у ньому поступово знижується від 62–65 до 59–60 %, а також зменшується вміст Гідрогену від 6–6,5 до 5,5–6 %. Дуже різко знижується кількість метоксильних груп $OSCH_3$ – від 11–12 до 7–8 %. Цей процес називають деметиліруванням. Він є одним із найхарактерніших елементарних процесів гуміфікації.

Азотисті речовини. Значна частина азотистих речовин у рослинних рештках представлена білками або протеїнами. Їхній вміст у різних рослинах коливається в широких межах: у деревині хвойних і листяних порід – 0,5– 1,0 %; хвої і листі – 3–10 %; мохах – 5–10 %; багаторічних травах – 5–12 % тощо. У грибах міститься 10–50 % білків, у бактеріях – від 40 % до 70 % (див. табл. 6.2).

Значна частина білків є нерозчинною у воді, проте дає колоїдні розчини у лугах, а інколи в розчинах солей. При нагріванні до 55–60⁰ С значна частина білків денатурує.

Під дією сильних кислот, а також деяких ферментів (ензимів) білки піддаються гідролізу – розпадаються на амінокислоти.

До інших азотистих сполук (небілкової природи), які трапляються в рослинних організмах, належать нуклеїнові кислоти, хлорофіл, меланіни, алкалоїди та ін.

Ліпиди. До цієї групи зачисляють усі речовини, які переходять у витяжку при взаємодії ґрунту з розчинами органічних розчинників. Отже, це аналітична група речовин, яка виокремлюється за відношенням до розчинника, а не за типом будови. Головними компонентами цієї групи є воски і смоли. Воски утворені складними ефірами вищих жирних кислот і високомолекулярних одноатомних спиртів. Окрім цього, у складі восків завжди присутні вільні спирти і кислоти, а також вуглеводи та різноманітні домішки. Смоли є полімеризованими кисневими похідними терпенів типу кислот, спиртів тощо. Терпени – це вуглеводи, які є розчинами смол в ефірних маслах.

Частка ліпідів у складі органічної речовини мінеральних горизонтів ґрунтів коливається від 2–4 до 10–12 % від $C_{\text{заг}}$. В органогенних горизонтах і торфах ліпиди накопичуються у значно більшій кількості – 15–20 %.

Накопичення ліпідів у гумусових горизонтах зонального ряду ґрунтів, зазвичай, перебуває в оберненій залежності від ступеня гуміфікації і вмісту гумінових кислот. У чорноземах, сірих лісових і каштанових ґрунтах, які відзначаються високим ступенем гуміфікації органічної речовини, частка ліпідів мінімальна – 2–4 %. У тундрово-глейових, підзолистих та бурих напівпустельних ґрунтах вона зростає у 2–3 рази.

Жири і близькі до них сполуки. Вміст жирів у рослинних рештках, зазвичай, незначний. Основні запаси зосереджені у насінні і плодах. Дещо вищим вмістом жирів характеризуються нижчі організми – водорості, гриби і бактерії.

Елементний склад жирів відзначається високим вмістом Карбону – 76–79 %, Гідрогену – 11–13%, Оксигену – 10–12 %.

За хімічною будовою жири є складними ефірами триатомного спирту – гліцерину ($\text{CH}_2\text{OHCHONCH}_2\text{OH}$) і деяких жирних кислот, зокрема, пальмітинової ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$), стеаринової ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$), олеїнової ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) та ін.

При взаємодії з лугами жири розпадаються на вільний гліцерин та жирні кислоти.

Флавоноїди і дубильні речовини. Джерелами фенольних сполук у ґрунтах є представники великої групи речовин, які розглядають під загальним терміном “флавоноїди”. Здебільшого флавоноїди є похідними хромана або флавана.

До переліку флавоноїдів зачислено велику групу речовин, серед яких катехіни, антоціанодини, флавори, флавоноли, аурони та ін. Флавори, флавоноли, антоціани забарвлюють рослинні тканини у жовтий, червоний і синій кольори.

Флавоноїди можуть бути одним із джерел фенольних сполук, які використовують для подальшого синтезу гумінових кислот.

Постійним джерелом фенольних сполук у ґрунті є дубильні речовини, які поділяють на дві групи: гідролізовані і негідролізовані (конденсовані).

Дубильні речовини – це доволі багаточисельна група сполук, які, здебільшого є похідними багатоатомних фенолів. Вони добре розчиняються у воді, легко окиснюються; з білками утворюють нерозчинні і стійкі до гниття сполуки. Дубильні речовини містяться практично в усіх рослинах, проте у нижчих і однодольних трав’янистих рослинах їх дуже мало. Найбільша кількість дубильних речовин у деревині (зокрема, дуба – 5–7 %) та у корі деяких дерев: ялини – 5–16%, сосни – 6–18%, каштана – 15–27%. У папороті та іван-чаї – до 10%. При відмиранні рослин дубильні речовини окиснюються і набувають бурого кольору.

Речовини покривних тканин. До покривних тканин (кора, оболонка спор, квіткового пилку та ін.) належать: суберин, кутин, спорополенін. Загальною властивістю цих речовин є значна стійкість як до хімічних реагентів, так і до впливу мікроорганізмів, завдяки чому вони можуть довго зберігатися у ґрунті.

Зольні речовини. Зольними називають речовини, які залишаються після спалювання рослинних решток. Вміст золи у рослинних рештках змінюється залежно від виду рослини, її віку, властивостей ґрунтів тощо. У середньому він становить 5% від ваги сухої речовини рослинних решток. Найменший вміст 0,1–1 % в деревині дерев, у листі і корі дерев вміст золи 2–8 %, у трав’янистих рослинах 5–10%, інколи 15% (див. табл. 6.2).

Основу елементного складу золи становлять: Ca, Mg, K, Na, Si, P, S, Fe, Al, Mn, Cl. У мікрокількостях присутні також I, Zn, B, F.

Зазначені органічні речовини неспецифічної природи зазнають у ґрунті багатоступеневого ряду перетворень, наслідком яких є їхня мінералізація та формування (з проміжних продуктів розкладу і

продуктів життєдіяльності мікроорганізмів) нових, специфічних ґрунтових продуктів синтезу – гумусових речовин ґрунту. Присутні у ґрунті мікроорганізми виділяють особливі речовини – ферменти або ензими, які діють як каталізатори біохімічних реакцій гідролізу, окислення, відновлення, бродіння, тління та ін.

Отож за необхідності зі складу загального гумусу можна виокремити речовини, які за хімічним складом і за будовою молекул належать до різних класів хімічних сполук. Найчастіше в ґрунтах трапляються: лігніни, флавоноїди, білки, вуглеводи, ліпіди, воско-смоли, нуклеїнові кислоти, а також різноманітні низькомолекулярні речовини: спирти, кислоти тощо.

6.3. Гумусові кислоти і гіпотези гуміфікації

Гумусові кислоти – це головні і специфічні продукти гуміфікації органічних решток у ґрунтах. Історія вивчення гумусових кислот, що налічує вже понад 200 років, є цікавою і добре висвітлена у монографіях І. В. Тюріна, М. М. Конової, В. В. Пономарьової, Л. М. Александрової, І. А. Крупенікова. До неї причетні Ф. Ахард, Л. Вокелен, Т. Томпсон, І. Валеріус, А. Т. Теєр, К. Шпренгель, Й. Я. Берцеліус, Г. Мульдер, М. Г. Павлов, В. Я. Бемелен, В. В. Докучаєв, В. Р. Вільямс, С. Оден, О. О. Шмук, Г. Шредер, С. А. Ваксман, В. Фляйг, Ф. Дж. Стівенсон, К. Кумада та ін.

Останніми десятиліттями дослідження органічної частини ґрунту і, зокрема, гумусових кислот, значно інтенсифікувалися завдяки впровадженню новітніх інструментальних методів аналізу. Накопичено значний матеріал стосовно найважливіших властивостей гумусових кислот. Серед пріоритетних завдань переважної більшості сучасних досліджень можна виокремити детальне вивчення хімічної будови гумусових кислот.

Базовою характеристикою гумусових кислот слугує їхній елементний склад.

Дані елементного складу гумусових кислот використовують:

- для оцінки особливостей органічної речовини ґрунтів на типовому і підтиповому рівнях, а також на рівні різновидів ґрунтів (враховуючи освоєні та окультурені варіанти) та окремих генетичних горизонтів;
- для попередніх висновків щодо їхньої конденсованості (“зрілості”);
- як показник напряду процесу гуміфікації;

- для обчислення найпростіших формул цих кислот тощо.

Головними елементами, які входять до складу гумінових кислот (ГК) є Карбон, Нітроген, Гідроген і Оксиген. Середньостатистичний вміст цих елементів, відповідно, становить (ваг. %): 46–62 %; 3–6 %; 3–5 %; 32–38%. Для фульвокислот (ФК) вміст Карбону є істотно нижчим і становить 36–44 %, Нітрогену і Гідрогену подібний – 3–4,5 % і 3–5 %, відповідно, а вміст Оксигену дещо підвищений – 45–50 %.

Окрім вищеназваних чотирьох елементів, у складі ГК і ФК завжди присутні: Сульфур, Фосфор та катіони металів. Вміст Сульфуру становить десятки частки відсотка, інколи зростає до 1,0–1,2 %, а Фосфору – соті і десятки частки відсотка. Сульфур є конституційним елементом, оскільки міститься у багатьох амінокислотах, зокрема, у метіоніні та цистині, в адсорбційних комплексах. Фосфор міститься у нуклеопротеїдах, інозитолфосфатах, фосфоліпідах, хемосорбованих фосфатах.

Катіони металів не належать до конституційних компонентів ГК і ФК, проте їхня присутність вказує на утворення простих чи комплексних солей гумусових кислот.

Дослідження В. І. Касаточкина (1962) засвідчили, що за елементним складом ГК займають проміжне положення між лігніном і вуглеводами, а ФК наближені до вуглеводів та протеїнів. Дані середнього елементного складу ГК у різних типах ґрунтів представлено на рис. 6.3.

Як бачимо на рис. 6.3, середній елементний склад ГК різних типів ґрунтів доволі подібний, а максимальна різниця за вмістом Карбону між дерново-підзолистими ґрунтами і чорноземами не перевищує 5 %. Дещо помітніші відмінності спостерігаються за вмістом Гідрогену та Оксигену (див. рис. 6.3). Це можна пояснити просторовою і часовою мінливістю ґрунтів, а склад кислот залежить як від гетерогенності, так і від біохімічної ситуації.

Фульвокислоти істотно відрізняються від гумінових кислот за середнім елементним складом, оскільки містять значно менше Карбону і більше Оксигену. Дані середнього елементного складу ФК у різних типах ґрунтів наочно представлено на рис. 6.4.

Аналіз даних вказує на помітну тенденцію зменшення вмісту Карбону у ФК буроземів, сіроземів і чорноземів. Дещо знижений вміст Карбону у ФК чорноземів і підвищений у ФК дерново-підзолистих ґрунтів пояснюють неоднаковою інтенсивністю мікробіологічної активності, яка є визначальним чинником у формуванні гумусових кислот.

Елементний склад дає змогу отримати інформацію про будову гумусових кислот, деякі їхні властивості, а також виявити хімічні зміни у процесі гуміфікації. З цією метою застосовують різноманітні прийоми інтерпретації елементного складу, зокрема графіко-статистичний аналіз.

Процес утворення специфічних гумусових речовин, зокрема ГК, ФК і негідролізованого залишку, унаслідок трансформації органічних решток називають *процесом гуміфікації*. У дещо ширшому трактуванні цього поняття під гуміфікацією розуміють сукупність процесів перетворення вихідних органічних речовин у гумусові кислоти і процесів, що визначають рівень їхнього накопичення та якісний склад.

Як частковий випадок гуміфікації розглядають тільки сукупність послідовних біохімічних реакцій, у результаті яких формуються гумусові кислоти. Сьогодні існує декілька гіпотез утворення гумусових кислот, або механізмів гуміфікації. Актуальними серед них є: конденсаційні полімеризаційні гіпотези (А. Г. Трусов, М. М. Кононова, В. Фляйг) і гіпотеза утворення кислот унаслідок поетапного біохімічного окиснення фітогенних решток (Л. М. Александрова, 1990).

Свого часу М. М. Кононова (1957, 1961, 1967) запропонувала *конденсаційну концепцію* утворення гумусових речовин як комплексу високомолекулярних сполук однотипової будови (рис. 6.5). В основі їхньої молекули лежить багаторазово повторювана ланка, домінантними структурними елементами якої є фенолоподібні сполуки, амінокислоти та пептиди. Перелічені сполуки мають змогу накопичуватися унаслідок мікробно-ферментативного розкладу біогенних решток, а також при мікробному метаболізмі і ресинтезі. Здатність до конденсації і полімеризації зумовлюється появою хінонів (результат ферментного, з участю фенолоксидаз, окиснення фенолів), що активно взаємодіють з амінокислотами та пептидами і визначають у кінцевому результаті утворення гумусових кислот. За схемою М. М. Кононової, існують такі ознаки *гуміфікації*:

- усі компоненти рослинних організмів стають першоджерелом різних речовин, утворених ферментативними процесами їхнього розкладу, мікробного метаболізму, ресинтезу і повторного розпаду тепер уже мікробної плазми;
- гуміфікація біогенних решток супроводжується мінералізацією їхніх компонентів;
- специфічною реакцією гуміфікації є конденсація фенольних сполук та хінонів з амінокислотами і пептидами (найістотніший етап

трансформації органічних речовин у напрямі формування гумусового фонду ґрунтів);

- завершальна і суто хімічна ланка гуміфікації – реакція поліконденсації (або полімеризації) сформованих прогумінових речовин з утворенням високомолекулярних сполук;
- усі етапи гуміфікації тісно скоординовані та синхронізовані; фульвокислоти є попередниками гумінових кислот
- допускається участь у гуміфікації великих фрагментів молекули лігніну.

Гуміфікація за цією схемою розпочинається з укрупнення мономерів (простих продуктів розпаду фітогенних макромолекул або метаболітів ґрунтових мікроорганізмів). Експериментально доведено принципову можливість утворення специфічних темнозабарвлених гумусоподібних речовин унаслідок конденсації пірокатехіну та лізіну. Утворені у такий спосіб темнозабарвлені гумусоподібні речовини виявилися за своїми оптичними властивостями аналогічними гумусовим речовинам.

Подібний механізм гуміфікації пропонував також В. Фляйг. Його концепція допускає участь у реакціях конденсації разом з мономерами також і високомолекулярних фрагментів (лігніну, протеїнів тощо).

Незважаючи на те, що конденсаційна концепція (або гіпотеза) відіграла значну роль у розвитку уявлень про гумусові речовини, вона не є універсальною.

Концепція Л. М. Александрової (1990) розглядає гуміфікацію як поетапне біохімічне окиснення фітогенних решток. *Початковим* елементарним процесом тут є поетапне ферментативне (з участю оксидаз) їхнє окиснення. Упродовж цього етапу утворюються високомолекулярні кислоти з відмінними молекулярними масами. *Наступним* елементарним процесом є формування азотовмісної частини молекули гумусових кислот: унаслідок гуміфікації високобілкових решток частина Нітрогену втрачається, і навпаки, гуміфікація збіднених на Нітроген решток супроводжується збільшенням вмісту Нітрогену у продуктах гуміфікації. Це спричиняє зменшення частки легкогідролізованих азотовмісних сполук і сприяє стабільному зростанню вмісту найстійкіших щодо гідролізу азотовмісних органічних сполук. Поглиблення процесу гуміфікації відбувається безперервно – від появи молекули до її цілковитої мінералізації без будь-якої кінцевої стадії і без будь-якого конкретного кінцевого продукту.

Новоутворені молекули ГК набувають характерних рис і в такому вигляді можуть перебувати у ґрунті сотні й тисячі років. За

цей час вони або повільно мінералізуються до кінцевих продуктів, або ж утворюють фрагменти, які беруть участь у синтезі нових молекул гумусових кислот.

Упродовж описаного вище етапу поступово зростає ароматизація молекул ГК, проте не завдяки конденсації, а внаслідок часткового відщеплення аліфатичних, найменш стійких частин новоутворених макромолекул ГК. І хоча гумусові кислоти залишаються високомолекулярними, їхні молекулярні маси зменшуються. Залежно від ландшафтно-біокліматичних умов, у ґрунтах накопичуються або вільні гумусові кислоти, або утворюється комплекс орґано-мінеральних похідних. Щодо цього єдина система орґанічних речовин поступово розщеплюється на фракції, які відрізняються деталями будови молекул, розчинністю тощо. Найбільш дисперговану фракцію утворюють ФК та їхні легкорозчинні солі, а найменш дисперговану – група ГК, які утворюють нерозчинні у воді солі Ca, Fe, Al.

Схема процесу гуміфікації Л. М. Александрової аргументовано пояснює безліч з відомих експериментальних даних, зокрема, полідисперсність гумусових кислот, динаміку зміни їхніх молекулярних мас тощо.

Обидва шляхи гуміфікації (описані М. М. Коновою та Л. А. Александровою), на переконання Д. С. Орлова (1990), є цілком можливими та актуальними, а переважання будь-якого з них зумовлюється конкретними ландшафтно-біокліматичними умовами.

Бурхливе впровадження у ґрунтознавство нових методів дослідження у другій половині ХХ ст. (спектроскопії, електронної мікроскопії, хроматографії, рентгеноструктурного аналізу, комп'ютерних технологій) стимулювало подальше поглиблення досліджень генезису, складу, структури та властивостей гумусових речовин і посприяло появі нових гіпотез у цьому напрямі.

6.4. Орґано-мінеральні та мінералорґанічні сполуки

Орґанічні речовини ґрунту характеризуються надзвичайно високою реакційною здатністю, отож активно взаємодіють з мінеральними компонентами ґрунту. Утворення орґано-мінеральних сполук – характерна і невід'ємна риса процесу ґрунтоутворення.

Особливе значення реакцій взаємодії між орґанічними та мінеральними компонентами ґрунту можна задекларувати такими положеннями:

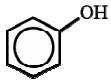
- під впливом органічних речовин відбувається перетворення мінералів ґрунотворної породи;
- органічні речовини сприяють розчиненню багатьох мінеральних сполук і, водночас, хімічні елементи з нерухомих форм переходять у рухомі, отож доступні для живлення рослин;
- органічні речовини суцільною колоїдною плівкою покривають поверхню ґрунтових частинок або утворюють важкорозчинні сполуки з багатьма елементами, що зумовлює до сповільнення процесів внутріґрунтового вивітрювання;
- органічні речовини активно беруть участь в *окислювально-відновних реакціях* (ОВР) у ґрунті, отож прямо або опосередковано впливають на стан окиснення мінеральних сполук;
- унаслідок орґано-мінерального взаємозв'язку і взаємовпливу у ґрунті відбувається формування ґрунтових агрегатів тощо.

Орґано-мінеральні сполуки у ґрунтах надзвичайно різноманітні. Під *орґано-мінеральними сполуками* розуміють усі види продуктів взаємодії неспецифічних речовин ґрунту або специфічних гумусових речовин з будь-якими мінеральними компонентами: катіонами металів, гідроксидами, неорґанічними аніонами, силікатами тощо. Одиничними випадками характеризуються орґано-мінеральні сполуки, які є продуктами взаємодії органічних речовин з мінералами ґрунту; зазвичай, це глинисті мінерали – шаруваті алюмосилікати. Сформовані у такий спосіб речовини називають *мінералорґанічними сполуками* (або *речовинами*) ґрунту (Д. С. Орлов, 1992).

Надзвичайне різноманіття орґано-мінеральних сполук у ґрунтах зумовлене, насамперед, тим, що органічна частина ґрунту характеризується великим набором функціональних груп. Відомо, що гумінові речовини містять близько 15-ти видів різних функціональних груп, серед яких найбільше значення мають карбоксильні групи, фенольні групи та аміногрупи.

Експериментальними дослідженнями багатьох науковців встановлено наявність таких функціональних груп:

аміногрупи – NH_2 , спиртові $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{OH}$, кетонні $\text{R} - \text{CO} - \text{R}'$,
метоксильні OCH_3 , альдегідні – $\text{R} - \text{CHO}$,

амідні $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH}_2$, карбоксильні $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH}$, фенольні  та ін.

У природних ґрунтах формування орґано-мінеральних сполук відбувається за участі різних видів зв'язків. Значну роль щодо цього відіграє власне хімічний зв'язок, який зумовлює утворення хімічно стійкої багатоатомної системи.

Хімічний зв'язок поділяють на валентний (іонний і ковалентний), невалентний “орбітальний” і координаційний.

Чільне місце в утворенні орґано-мінеральних сполук належить **іонному зв'язку**. Такий зв'язок виникає між аніонами гумусових кислот і катіонами лужних і лужноземельних металів.

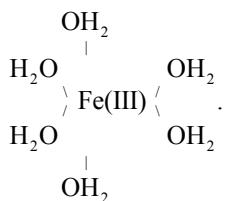
Ковалентний зв'язок є основним при побудові молекул орґанічних речовин, а в орґано-мінеральних сполуках він відіграє другорядну роль.

Для **невалентних “орбітальних” зв'язків** характерним є те, що вони дуже розвинуті в ароматичних системах. Вони відіграють провідну роль при орґано-мінеральних взаємодіях у ґрунті.

Координаційний зв'язок інколи розглядають як індивідуальний випадок орбітального зв'язку. Він відіграє провідну роль при орґано-мінеральних взаємодіях у ґрунті. У класичному розумінні координаційний зв'язок відповідає донорно-акцепторному зв'язку.

За участі координаційного зв'язку утворюються комплексні сполуки. **Комплексна сполука** складається з атома металу у певній валентності, який зв'язаний з однією або декількома молекулами (чи іонами), здатними до самостійного існування. Молекули чи іони, що зв'язані з центральним атомом, називають **лігандами**.

Якщо в утворенні координаційної сполуки беруть участь такі ліганди, як F^- , Cl^- , OH^- , CH_3COO^- , H_2O , NH_3 , то в реакцію з металом вступає тільки одна донорна група (ліганд зв'язується з металом тільки в одній точці). Такі ліганди називають **монодентантними**. Яскравим прикладом монодентатного ліганду є аквакомплекс заліза:



Молекули або іони, що мають здатність координуватися до центрального іона відразу у декількох точках, називають **полідентантними** чи **хелатотворними**. Відповідно, комплекси з лігандами

такого типу називають *хелатами*. Наприклад, полідентантними лігандами є оксалат, етилендіамінтетраацетат (ЕДТА) та ін.

У формуванні мінералорганічних сполук істотну роль відіграють *водневі зв'язки*. Цей вид зв'язку виникає завдяки тому, що атом Гідрогену здатний взаємодіяти (зв'язуватися) з електровід'ємними атомами. В умовах ґрунту виникає, наприклад, водневий зв'язок між групами $-\text{COOH}$ і $-\text{COOH}$; $-\text{COOH}$ і $-\text{OH}$; $-\text{COOH}$ і $-\text{NH}_2$ та ін. В утворенні такого зв'язку беруть участь гідроксильні групи та кисневі атоми, розміщені на сколах мінералів.

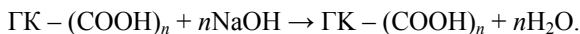
Міжмолекулярна взаємодія (сили Ван-дер-Ваальса) передбачає декілька явищ. Цей зв'язок виникає за рахунок *електростатичних*, *індукційних* і *дисперсних* сил.

Усі перелічені види зв'язку реально беруть участь в утворенні органо-мінеральних сполук, проте практично (експериментально) розмежувати їх у ґрунтах надзвичайно важко.

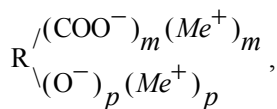
Доволі зручне групування форм зв'язку і, відповідно, органо-мінеральних сполук запропоновано Л. М. Александровою (1980), яка вирізняє такі їхні види:

- 1) прості гетерополярні солі;
- 2) комплексно-гетерополярні солі;
- 3) сорбційні комплекси.

Прості (гетерополярні) солі гумусових кислот. Вступаючи у реакцію нейтралізації, гумусові кислоти утворюють прості гетерополярні солі (*гумати* і *фульвати*):



Заміщення протонів, залежно від реакції середовища, відбувається як по карбоксильних, так і по фенольних групах. Загальну схему будови солей цього типу можна записати формулою:



де Me – це Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} та їхні аналоги. Утворення простих солей можливе також за реакції катіонного обміну:



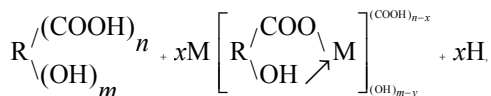
Гумати лугів (K^+ , Na^+ тощо) та амонію досить добре розчиняються у воді. Цю властивість використовують для виділення гумінових кислот з ґрунту. Гумати лугів трапляються тільки у деяких солонцях і солодових солончаках.

Для ґрунтів, насичених основами, характерне накопичення гуматів Кальцію і гуматів Магнію, які відзначаються дещо відмінними властивостями. Зокрема, гумати Кальцію доволі погано розчиняються у воді, отож за будь-яких значень рН ґрунту вони практично нерухомі. На відміну від них гумати Магнію, які дещо розчинніші, можуть пептизуватися водою і мігрувати у межах профілю ґрунту. Оскільки гумати Кальцію є практично нерозчинними, вони здатні випадати в осад і утворювати плівки на поверхні гранулометричних фракцій. Такі плівки утворюють міцні зв'язки з мінеральними компонентами ґрунту передусім за рахунок адгезійних сил. Індивідуальні гумати і фульвати різних металів у ґрунтах трапляються доволі рідко.

Значно частіше у ґрунтах формуються не прості, а складні органо-мінеральні похідні, які належать до групи комплексно-гетерополярних сполук.

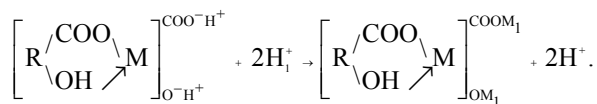
Комплексно-гетерополярні солі. Ще наприкінці XIX ст. російський вчений хімік-органік Г. Г. Густавсон (1884) відзначав, що залізо та алюміній утворюють у ґрунтах дещо своєрідні гумати, властивості яких неможливо пояснити з позицій утворення простих гетерополярних солей. Сьогодні встановлено, що Fe, Al та інші метали утворюють з гумусовими кислотами комплексні сполуки. Важливо, що у цих сполуках метал міститься в аніонній частині молекули, отож він не приймає участі у реакціях іонного обміну.

За Л. М. Александровою (1980), взаємодія металу з гумусовими кислотами зумовлює до утворення комплексної солі, у якій метал міститься в аніонній частині молекули:



де $M - Fe(\text{OH})_2^+$, $Fe(\text{OH})^{2+}$, $Al(\text{OH})_2^+$ або $Al(\text{OH})^{2+}$.

У результаті взаємодії утворилася комплексна сполука, яка має вільні карбоксильні і фенольні групи і завдяки цьому може вступати у подальші реакції з утворенням простих гетерополярних солей:



У формулі індексом M_1 позначено катіони сильних основ Na^{+} , K^{+} . У цій самій позиції можуть перебувати катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} .

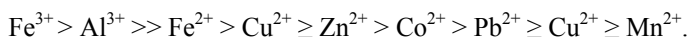
Власне такі сполуки дуалістичної природи Л. М. Александрова пропонує називати **комплексно-гетерополярними солями**; вони містять метал і в аніонній частині молекули, і у вигляді катіона, здатного до дисоціації.

За Л. М. Александровою та Е. М. Дорфман (1970), іони Феруму та Алюмінію можуть займати неоднакові позиції в аніонній частині гумусових кислот:

1. Замішуючи Гідроген однієї карбоксильної групи і координуючи один фенольний гідроксил.
2. Замішуючи Гідроген двох карбоксильних груп і координуючи один фенольний гідроксил іоном $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ або $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.
3. Вступаючи у взаємодію тільки з однією карбоксильною групою, яка займає два координаційних місця.

Гумінові речовини здатні утворювати прості гетерополярні солі і комплексно-гетерополярні сполуки не тільки з Al , Fe , Ca , Mg , Na , K , а також і з перехідними металами, зокрема, мікроелементами, потенційно токсичними елементами, які забруднюють ґрунт.

За здатністю утворювати сполуки з гуміновими речовинами катіони металів розміщуються в упорядкований ряд (залежно від походження гумінових речовин, їхніх особливостей, pH середовища тощо):



Необхідно зазначити, що комплекси гумінових кислот з катіонами металів зазвичай значно стійкіші, ніж фульватні комплекси.

Формування комплексно-гетерополярних солей має дуже важливе значення для трансформації мінеральних компонентів ґрунтів, збільшення їхньої рухомості і міграційної здатності, а відтак доступності для живлення рослин.

Окрім того, такі утворення сприяють зв'язуванню в ґрунті іонів багатьох токсичних металів – Al , Cd , Ni , Co та інших, що знижує небезпечний вплив хімічного забруднення ґрунтів.

Адсорбційні комплекси. Під *адсорбційними комплексами* розуміють продукти взаємодії гумінових речовин з кристалічними та

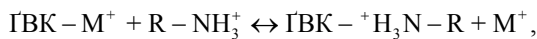
аморфними мінералами ґрунтів або орґано-мінеральні продукти вбирання гумусових речовин мінералами.

Адсорбційні комплекси називають також глино-гумусовими або мінералорґанічними сполуками. Утворення адсорбційних комплексів можливе за рахунок міжмолекулярних зв'язків (власне адсорбція), а також за рахунок іонних або координаційних зв'язків (хемосорбція).

Відомо, що міжмолекулярні сили діють практично між усіма молекулами, водночас слабка взаємодія створює передумови формування орґано-мінеральних похідних, стійкість яких є незначною. Ця форма зв'язку має найбільше значення для неполярних або полярних нейтральних молекул. Високомолекулярні речовини адсорбуються значно інтенсивніше.

У тих випадках, коли орґанічна речовина заряджена позитивно, виникає іонна форма зв'язку. Наприклад, позитивний заряд мають орґанічні катіони, представлені амінокислотами.

Механізм утворення орґано-мінеральних похідних у такій ситуації розглядають як катіонний обмін:



де ГВК – мінеральна частина ґрунтового вбирного комплексу; M^+ – катіон насичення.

Чільне місце в утворенні орґано-мінеральних сполук належить водневим зв'язкам. Роль атомів з від'ємним зарядом, між якими виникає водневий зв'язок, відіграють атоми Оксигену, розміщені на поверхні глинистих мінералів, і атоми Оксигену чи Нітрогену гумусових речовин.

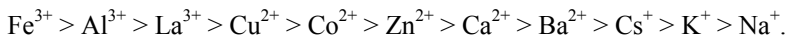
Водневі зв'язки з орґанічними речовинами можуть здійснюватися також за рахунок адсорбованих молекул води.

В утворенні мінералорґанічних сполук при взаємодії гумусових речовин з шаруватими алюмосилікатами визначальна роль належить, очевидно, полівалентним катіонам, зокрема Fe^{3+} і Al^{3+} , оскільки вони одночасно можуть створювати зв'язки як з аніоном гумусової кислоти, так і з від'ємно зарядженими групами на поверхні алюмосилікатів. Механізм таких зв'язків здійснюється за допомогою катіонних містків, що експериментально було встановлено Д. Грінлендом (D. Greenland, 1971).

Домінуючу роль катіона насичення в адсорбції гумусових кислот підтверджують прямі дослід. Виявлено, що унаслідок попереднього насичення монтморилоніту одновалентними катіонами (Na^+ і K^+) його здатність адсорбувати певну кількість гумінової кислоти різко

зменшується, і навпаки, збільшується у 8–10 разів після насичення його двовалентними катіонами (Ca^{2+} і Mg^{2+}). Якщо ж монтморилоніт насичувати тривалентними катіонами (Fe^{3+} і Al^{3+}), то кількість адсорбованої гумінової кислоти зростає у 15–20 разів.

Катіони, здатні утворювати містки, за ступенем впливу на адсорбцію гумусових кислот розміщуються у такий ряд:



Гідрооксиди Феруму та Алюмінію, наявні в ґрунті у вигляді вільних мінералів або плівкових утворень на поверхні алюмосилікатних мінералів, також можуть адсорбувати певну кількість гумусових кислот, але на основі зовсім інших механізмів. Відомо, що оксиди і гідрооксиди Феруму та Алюмінію (при $\text{pH} < 8$) мають на своїй поверхні певну кількість позитивних зарядів. У такому випадку залишок гумусової кислоти може зв'язуватися з гідроксидом унаслідок реакції аніонного обміну, тобто він міцно утримуватиметься завдяки звичайним електро-статичним силам.

Існує також можливість проникнення аніона фульвокислоти у поверхневий шар відповідного гідроксиду (Fe чи Al) з витісненням OH^- групи.

Зазначені вище механізми частково пояснюють високу адсорбційну здатність алофанів і накопичення значної кількості органічної речовини у мінеральних ґрунтах, збагачених алофанами.

Окрім перелічених способів взаємодії мінералів з органічними речовинами, необхідно назвати ще один механізм, притаманний шаруватим алюмосилікатам, які володіють здатністю за певних обставин збільшувати відстань міжпакетного простору. Сутність цього механізму полягає у тому, що молекула органічної речовини проникає у міжпакетний простір шаруватого алюмосилікату і там закріплюється. Таке вбирання називають інтерміцелярним, або інтерламелярним (від англ. *lamella* – тонкий шар). Відтак сам процес доволі часто називають інтеркаляцією (від англ. *intercalation* – проникнення).

Дослідженнями встановлено, що інтерламелярне вбирання залежить від розмірів молекул та їхньої поляризації. Для того, щоб органічна молекула могла увійти у міжпакетний простір, адсорбційні сили мають бути співмірними з силами, що зв'язують пакети через обмінний катіон.

У міжпакетний простір монтморилоніту і вермикуліту проникають спирти, моноцукри, амінокислоти та інші низькомолекулярні сполуки.

Щодо інтерламелярного вбирання гумусових кислот, то експериментально встановлено, що реальною здатністю до інтеркаляції володіють тільки фульвокислоти, переважно в умовах сильнокислої реакції середовища (рН 2,5).

Кількісне вбирання мінералами гумусових кислот із лужних розчинів достатньо повно описано рівнянням Г. М. Фрейндліха (1922):

$$y = ax^b,$$

де y – кількість увібраної гумусової кислоти; x – її рівноважна концентрація; a і b – константи. Для гумінових кислот у випадку їхньої сорбції мінералами монтморилонітової групи значення a становить 0,15 – 0,3, b – від 0,8 до 1,0. Якщо сорбція відбувається з каолінітом і слюдами, значення a змінюється від 0,15 до 0,5, b – від 0,2 до 0,7.

6.5. Масова частка (%) гумусу у ґрунті та показники гумусового стану ґрунтів

За результатами визначення Карбону органічних сполук обчислюють вміст або масову частку гумусу у ґрунті. З цією метою величину масової частки Карбону органічних сполук, виражену у відсотках, необхідно помножити на коефіцієнт 1,724. Цей коефіцієнт обчислено ще 1864 р. на основі даних про середній вміст у гуміновій кислоті Карбону (58%). Аналогічний вміст Карбону прийнято для гумусу ґрунту загалом. Сьогодні встановлено, що вміст Карбону (C) у гумусі різних типів ґрунтів неоднаковий. Середня масова частка Карбону коливається від 54,5% у гумінових кислотах солонців, солодей, гірсько-лучних і сірих лісових ґрунтів до 58,7% – у гумінових кислотах торфово-болотних ґрунтів та торфовищ (Орлов, 1992). Відповідно до зазначеного, чим більше відрізняється вміст Карбону у гумусі від 58%, тим вищою є похибка у розрахунках вмісту гумусу. Проте, незважаючи на певну умовність коефіцієнта перерахунку вмісту Карбону на вміст гумусу, ґрунтознавці обчислюють вміст (масову частку, %) гумусу у ґрунтах.

Масова частка гумусу у ґрунті, виражена у відсотках, є одним із найважливіших показників хімічних властивостей ґрунтів. Проте цей показник не відображає ні ступеня забезпеченості ґрунту гумусом, ні темпів гумусонакопичення тощо. Значно повнішу інформацію можна одержати враховуючи запаси гумусу у генетичному горизонті чи шарі ґрунту. Переважно запаси гумусу (т/га) обчислюють у шарах ґрунту 0–20 см і 0–100 см за формулою:

$$X_{\text{т/га}} = X, \% \cdot dv \cdot P,$$

де $X_{т/га}$ – запаси гумусу у шарі ґрунту, т/га; X , % – вміст гумусу у шарі ґрунту, %; d_v – щільність будови у шарі ґрунту, г/см³; P – потужність шару ґрунту, см.

Гумусовий стан ґрунту – характеризується комплектом морфогенетичних показників, які інформують про загальні запаси у ньому органічних речовин, їхні властивості та еколого-біогеохімічні тенденції утворення гумусу, його трансформації, акумуляції та міграції у ґрунтовому профілі тощо.

Система оцінок гумусового стану ґрунтів охоплює вміст і запаси у них гумусу, його профільний розподіл, збагаченість Нітрогеном, ступінь гуміфікації, типи та специфіку гумусових речовин (у тім числі їхній груповий і фракційний склад).

Якісні особливості гумусу характеризує його фракційно-груповий склад. За пропозицією І. В. Тюріна, *груповим складом гумусу* називають набір і кількісний вміст у ньому груп специфічних і неспецифічних речовин. Водночас термін *група* трактують як сукупність споріднених за будовою і властивостями сполук, до яких належать: гумінові кислоти (чорні і бурі), гіматомеланові кислоти, фульвокислоти, гумін (негідролізований залишок) та неспецифічні сполуки (ліпіди, нуклеїнові кислоти тощо).

Фракційний склад характеризує розподіл речовин, які належать до різних груп гумусових сполук, за формами їхнього зв'язку з мінеральними компонентами ґрунту.

Термін “*фракція гумусових речовин*” є двозначним. Так називають частину групи, яка відрізняється від своїх аналогів формою зв'язку з мінеральними компонентами ґрунту. Зокрема, цими частинами є такі фракції гумусових речовин: вільні (не зв'язані з мінеральними компонентами) та зв'язані (з рухомими формами R_2O_3 , з Ca , зі стійкими R_2O_3 , з глинистими мінералами, з гуміном). Розширене трактування фракції стосується кожної частини групи, яка відрізняється за будь-якою умовно обраною ознакою. Наприклад, чорні ГК можна розділити на ще дрібніші фракції за молекулярною масою тощо.

Для визначення групового і фракційного складу гумусу запропоновано декілька методів, з яких найпоширенішим є метод І. В. Тюріна у модифікації В. В. Пономарьової і Т. О. Плотнікової.

Співвідношення гумінових кислот (ГК) і фульвокислот (ФК) у всіх фракціях діагностує *груповий* склад гумусу. *Тип гумусу* визначають за відношенням $S_{гк} : S_{фк}$. За величиною цього відношення розрізняють 4 типи гумусу (табл. 6.3).

Повний набір фракцій характеризує фракційний склад гумусу.

Гумінові кислоти:

- фракція ГК-1 – безпосередньо розчинна у 0,1 н. NaOH - витяжці (вільні та зв'язані з рухомими R_2O_3 ГК);
- фракція ГК-2 – розчинна у 0,1 н. NaOH після декальцинування 0,1 н. H_2SO_4 (ГК, зв'язані з Ca);
- фракція ГК-3 – розчинна в 0,02 н. NaOH при нагріванні (ГК, зв'язані зі стійкими R_2O_3 та глинистими мінералами).

Фульвокислоти:

- фракція ФК-1а – розчинна у 0,1 н. H_2SO_4 (вільні і зв'язані з R_2O_3 ФК);
- фракція ФК-1 – безпосередньо розчинна у 0,1 н. NaOH - витяжці (ФК, зв'язані у ґрунті з фракцією ГК-1);
- фракція ФК-2 – розчинна в 0,1 н. NaOH після декальцинування 0,1 н. H_2SO_4 (ФК, зв'язані у ґрунті з фракцією ГК-2);
- фракція ФК-3 – розчинна у 0,02 н. NaOH при нагріванні (ФК, зв'язані у ґрунті з фракцією ГК-3).

Для систематизації відомостей про властивості гумусу та уніфікації прийомів інтерпретації результатів його вивчення використовують спеціальну систему показників гумусового стану ґрунтів, запропоновану Л. А. Гришиною і Д. С. Орловим у 1978 р. (табл. 6.3).

Таблиця 6.3

Показники гумусового стану ґрунтів

Показник, одиниця вимірювання	Рівень, характер прояву	Межі величин
1	2	3
Потужність підстилки (для лісових ґрунтів), см	<i>Дуже потужна</i> <i>Потужна</i> <i>Середньопотужна</i> <i>Малопотужна</i>	> 10 5–10 2–5 < 2
Відношення запасів органічної речовини у підстилці та у мінеральному профілі	<i>Ектоморфний розподіл</i> <i>Мезоморфний розподіл</i> <i>Ендоморфний розподіл</i>	> 1 ~ 1 < 1
Вміст гумусу у гумусових горизонтах, %	<i>Дуже високий</i> <i>Високий</i> <i>Середній</i> <i>Низький</i> <i>Дуже низький</i>	> 10 6–10 4–6 2–4 < 2
Запас гумусу у шарах 0–20 см (0–100 см), т/га	<i>Дуже високий</i> <i>Високий</i> <i>Середній</i> <i>Низький</i> <i>Дуже низький</i>	> 200 (> 600) 150–200 (400–600) 100–150 (200–400) 50–100 (100–200) < 50 (< 100)

1	2	3
Профільний розподіл гумусу у метровій товщі	<i>Різно зменшується</i> <i>Поступово зменшується</i> <i>Рівномірно зменшується</i> <i>Зростає</i> <i>Бімодальний</i>	
Збагаченість гумусу Нітрогеном за відношенням C : N	<i>Дуже висока</i> <i>Висока</i> <i>Середня</i> <i>Низька</i> <i>Дуже низька</i>	<5 5–8 8–11 11–14 >14
Ступінь гуміфікації органічної речовини, $\frac{C_{гк}}{C_{заг}} \times 100\%$	<i>Дуже високий</i> <i>Високий</i> <i>Середній</i> <i>Слабкий</i> <i>Дуже слабкий</i>	>40 30–40 20–30 10–20 <10
Тип гумусу, $\frac{C_{гк}}{C_{фк}}$	<i>Гуматний</i> <i>Фульватно-гуматний</i> <i>Гуматно-фульватний</i> <i>Фульватний</i>	>2 1–2 0,5–1 <0,5
Вміст “вільних” гумінових кислот, % до ГК	<i>Дуже високий</i> <i>Високий</i> <i>Середній</i> <i>Низький</i> <i>Дуже низький</i>	>80 60–80 40–60 20–40 <20
Вміст гумінових кислот, зв'язаних з Ca^{2+} , % до ГК	<i>Дуже високий</i> <i>Високий</i> <i>Середній</i> <i>Низький</i> <i>Дуже низький</i>	>80 60–80 40–60 20–40 <20
Вміст міцно зв'язаних гумінових кислот, % до ГК	<i>Високий</i> <i>Середній</i> <i>Низький</i>	>20 10–20 <10
Оптична щільність гумінових кислот, $E_{465nm, 1cm}^{0,001\% гк}$	<i>Дуже висока</i> <i>Висока</i> <i>Середня</i> <i>Низька</i> <i>Дуже низька</i>	>0,20 0,10–0,20 0,06–0,10 0,03–0,06 <0,03
Наявність пігментів у гумусі	<i>Так</i> <i>Ні</i>	
Наявність хлорофілів у спиртобензольній витяжці	<i>Так</i> <i>Ні</i>	

6.6. Нітроген (N) у ґрунті і методи визначення його загального вмісту

Постійно наявні у ґрунті сполуки Нітрогену представлені його формами з валентностями -3 і $+5$. Сполуки з іншими ступенями окиснення трапляються у незначних кількостях або ефемерно.

Домінуюча частина Нітрогену у ґрунті є складовою органічних сполук. У гумусових горизонтах ґрунтів в органічних формах зосереджено 93–99 % усього Нітрогену. Вниз по профілю ґрунту частка органічного Нітрогену різко зменшується, зазвичай за рахунок фіксованого амонію; до 30–60 % всього Нітрогену малогумусових горизонтів може знаходитися у вигляді фіксованого амонію. Звідси можна зробити висновок, що оцінка збагаченості гумусу Нітрогеном за величиною $C : N$ не завжди є надійною, оскільки у нижніх горизонтах величина відношення знижується до 4–5, переважно за рахунок фіксованого амонію (див. табл. 6.3).

Мінеральні форми сполук N, окрім амонію, представлені нітратами і нітридами. У газовій фазі ґрунту часто виявляється присутність оксидів Нітрогену. Встановлено, що у доступних для живлення рослин мінеральних сполуках міститься у середньому 1–3 % N від загальної його кількості у ґрунті.

Нітроген, який безпосередньо доступний для живлення рослин, міститься у ґрунті у двох формах: NO^- і NH^+_4 .

Трансформація сполук Нітрогену у ґрунтах відбувається під впливом таких процесів: мобілізація Нітрогену, амоніфікація, нітрифікація і денітрифікація.

У найповнішій формі етапи перетворення сполук Нітрогену у компонентах ландшафту зображено на рис. 6.6.

Хімічну (або біохімічну) трансформацію органічних речовин, у результаті якої утворюються доступні для живлення рослин сполуки Нітрогену, називають *мобілізацією Нітрогену*. Навіть малозабезпечені елементами живлення дерново-підзолисті ґрунти містять в орному горизонті 2–4 т/га Нітрогену, що забезпечує його бездефіцитне використання упродовж 50–60 років.

Загалом фонд Нітрогену (N) у ґрунті містить такі фракції:

- **Нітроген мінеральних сполук** (нітрати, нітриди, увібраний і фіксований амоній) – головне джерело для живлення рослин;

- **Нітроген легкогідролізованих сполук** – це резерв, наявність якого у ґрунті вказує на забезпеченість рослин Нітрогеном упродовж усього вегетаційного періоду;
- **Нітроген важкогідролізованих сполук** (Нітроген амінів, амідів, амінокислот, частина фіксованого амонію) – головна частина валового Нітрогену ґрунту, який слугує резервом постійного забезпечення ґрунту Нітрогеном мінеральних сполук;
- **Нітроген негідролізованих сполук**, який практично не бере участі у живленні рослин (Нітроген гумінових кислот і гуматів та Нітроген, який міцно зв'язаний з мінеральною частиною ґрунту).

Загальний вміст Нітрогену у верхніх горизонтах ґрунтів і, зокрема, в орному горизонті, коливається у межах десятих часток відсотка, тоді як валові запаси змінюються у різних типах ґрунтів у доволі широкому діапазоні від 1,5 до 15 т/га (табл. 6.4).

Таблиця 6.4

Вміст і запаси Нітрогену в орному горизонті різних типів ґрунтів

Ґрунти	Валовий вміст Нітрогену, %	Вміст гумусу, %	Валові запаси Нітрогену, т/га
Дерново-підзолисті	0,05–0,20	0,5–3,0	1,5–6,0
Сірі лісові	0,20–0,35	3,0–4,0	6,0–10,5
Чорноземи опідзолені	0,30–0,45	3,0–4,5	9,0–13,5
Чорноземи звичайні	0,25–0,45	3,0–8,0	7,5–13,5
Чорноземи типові	0,40–0,50	8,0–10,0	12,0–15,0
Чорноземи південні	0,25–0,45	5,0–10,0	7,5–13,5
Каштанові	0,15–0,25	1,0–5,0	4,5–7,5
Сіроземи	0,10–0,20	0,5–2,0	3,0–6,0

Значна частина Нітрогену міститься у гумусі, що становить 93–97% від загального вмісту Нітрогену у ґрунті. Тому спостерігається тісна кореляційна залежність між вмістом гумусу у ґрунті та вмістом Нітрогену (див. табл. 6.4). У середньому вміст Нітрогену становить близько 5% від загального вмісту гумусу у ґрунті.

Для визначення загального вмісту Нітрогену у ґрунтах застосовують **газоволюмометричні методи**. Вони базуються на термічному руйнуванні органічної речовини ґрунтів і вимірюванні виділеного об'єму Нітрогену.

У практиці лабораторних досліджень також використовують методи, які ґрунтуються на мокрому озоленні органічної речовини ґрунтів концентрованою сульфатною кислотою (метод Кьельдаля) або сірчано-кислим розчином CrO_3 (метод Тюріна). Унаслідок цього Нітроген органічної речовини переходить у сульфат амонію. Кількісно іон амонію визначають *титрометричним* або *фотометричним методами*.

Найчастіше для визначення Нітрогену у ґрунтах застосовують метод Кьельдаля. Цей метод дає змогу визначати у ґрунтах Нітроген, зв'язаний з органічною речовиною, та Нітроген амонійний. Нітратний і нітритний Нітроген методом Кьельдаля не визначають.

Метод Кьельдаля базується на обліку амонію, який утворюється унаслідок озолення органічної речовини ґрунтів киплячою концентрованою сульфатною кислотою. Визначення Нітрогену за методом Кьельдаля налічує три етапи:

- озолення органічної речовини;
- розкладання $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ унаслідок додавання NaOH (доведення реакції розчину до сильнолужної) і наступної відгонки аміаку;
- кількісне визначення Нітрогену титрометричним або фотометричним методами.

6.7. Відношення C : N

За результатами визначення Карбону і Нітрогену, які містяться у гумусі, обчислюють молярне відношення C : N.

$$\frac{C}{12} : \frac{N}{14}.$$

Це відношення характеризує збагаченість гумусу на Нітроген. Відношення C : N, еквівалентне 8–10, характерне для більшості гумусових горизонтів ґрунтів зонально-генетичного ряду і відповідає високій та середній забезпеченості гумусу Нітрогеном (див. табл. 6.3). Дуже високе відношення (18–20) характерне для збідненого на Нітроген гумусу червоноземів та грубогумусових горизонтів лісових ґрунтів. Показники низького відношення C : N (2–3) характерні для більшості горизонтів з незначним вмістом гумусу (Д. С. Орлов, 1992).

Контрольні запитання:

1. Що називають органічною частиною ґрунту?
2. Що таке органічна речовина ґрунту?
3. Які групи органічних речовин ґрунту виділяються у класифікації побудованій за функціональними ознаками?
4. Що таке номенклатура гумусових речовин?
5. У чому полягає сутність конденсаційної концепції гуміфікації М. М. Кононової?
6. Назвіть головні положення гіпотези гуміфікації за Л. М. Александровою?
7. Що таке орґано-мінеральні сполуки?
8. Що таке мінералорґанічні сполуки?
9. Які групи гумусових речовин визначають при фракційно-груповому аналізі гумусу?
10. Що називають органічною частиною ґрунту?
11. З яких компонентів складається органічна частина ґрунту?
12. Перелічіть методи визначення органічного Карбону у ґрунті.
13. Що таке груповий і фракційний склад гумусу?
14. Що називають гумусом ґрунту?
15. Що таке гумати?
16. Що таке фульвати?
17. Назвіть основні показники гумусового стану ґрунтів.
18. Нітроген у ґрунті та методи його визначення.
19. Що характеризує відношення C : N у гумусі?
20. Яке відношення C : N характерне для більшості гумусових горизонтів ґрунтів зонально-генетичного ряду?
21. Яке відношення C : N характерне для більшості горизонтів з незначним вмістом гумусу?

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ І ПРОЦЕСИ У ҐРУНТАХ

Дослідження процесів трансформації різноманітних сполук хімічних елементів у ґрунтах вказує на те, що домінуючі умови і механізми цих процесів закономірно змінюються у напрямі від елементів І групи Періодичної системи Д. І. Менделєєва до елементів VII і VIII груп. Стан елементів VII і VIII груп у ґрунті зумовлений впливом на них трьох важливих чинників: комплексоутворення, реакції середовища та потенціалу окиснення. Це пов'язано зі зростанням числа електронів на зовнішніх оболонках атомів, що сприяє здатності до зміни ступеня окиснення та формування не тільки іонних, але й донорно-акцепторних зв'язків. Отож виникає необхідність розглянути основи *окисно-відновних реакцій* і формування *окисно-відновних режимів у ґрунтах*.

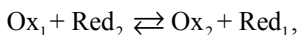
Відомо, що окисно-відновні процеси займають одне з провідних місць у формуванні хімічних властивостей і родючості ґрунтів та їхніх генетичних профілів. Вивчення окисно-відновних реакцій і процесів пов'язане з оглеєнням, переущільненням та перезволоженням ґрунтів. Особливу увагу приділено відновній трансформації сполук Феруму, Мангану, Нітрогену, Сульфуру. Водночас окисно-відновні реакції безперервно відбуваються і у добре аерованих ґрунтах та їхніх верхніх генетичних горизонтах (чорноземах, сірих лісових ґрунтах та ін.). Зокрема, реакції окиснення постійно відбуваються унаслідок гуміфікації органічних решток, зміни стану окиснення Феруму, Мангану, Сульфуру тощо.

Значний набір хімічних елементів, які містяться у ґрунті, зумовлює широкий діапазон ступенів окиснення. Відмінні ступені окиснення, або різну валентність, проявляють: *макроеlementи* – C, N, S; *перехідні та мікроеlementи* – Fe, Mn, Cr, Cu, Mo, Sn.

Достатньо низькі потенціали, які формуються у ґрунті унаслідок інтенсифікації відновних реакцій, та надлишково високі потенціали створюють несприятливі умови і знижують продуктивність значної кількості сільськогосподарських культур. Тому одним з актуальних завдань сучасної хімії ґрунтів є встановлення оптимальних інтервалів окисно-відновних потенціалів у ґрунтах і впровадження дієвих заходів щодо їхнього регулювання, особливо в умовах інтенсивного землеробства.

7.1. Окисно-відновний потенціал ґрунту

Характерною особливістю реакцій окиснення і відновлення є те, що вони завжди відбуваються одночасно: окиснення одного компонента реакції супроводжується миттєвим відновленням іншого, тобто взаємодіють дві пов'язані окисно-відновні системи. Загалом зазначену взаємодію можна відобразити у вигляді рівняння:

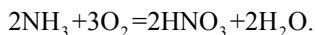


де Ox_1 і Red_1 – одна окисно-відновна система, Ox_2 і Red_2 – інша.

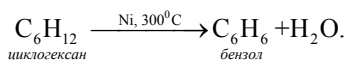
Згідно з теорією, запропонованою Б. П. Нікольським, під процесами **окиснення–відновлення** розуміють такі процеси, унаслідок яких відбувається (або може відбутися) перехід електронів від однієї частинки до іншої. Отже, реакція окиснення складається з декількох обов'язкових стадій:

- ✓ приєднання до речовини Оксигену;
- ✓ відщеплення від речовини Гідрогену;
- ✓ віддача речовиною електронів без участі Оксигену.

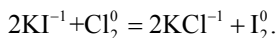
Класичним прикладом реакції окиснення є приєднання Оксигену:



Окисненням є також реакція дегідрогенізації (наприклад, циклогексану з утворенням бензолу), упродовж якої відбувається відщеплення Гідрогену:



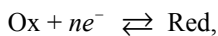
Віддача електронів без участі Оксигену:



Зворотні реакції – це реакції відновлення. Вони характеризуються:

- ✓ втратою Оксигену речовиною;
- ✓ приєднанням Гідрогену до речовини;
- ✓ набуттям речовиною електронів.

3 позиції електронної теорії окисно-відновну реакцію описують рівнянням:



де Ox – окисник; Red – відновник; e^- – електрон; n – число електронів, які беруть участь у реакції.

Окисно-відновні реакції поділяють на *зворотні* і *незворотні*. Зворотний характер мають, наприклад, реакції окиснення і відновлення сполук Феруму ($\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$), Мангану ($\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$), Нітрогену ($\text{N}^{5+} \leftrightarrow \text{N}^{3+}$), Сульфуру ($\text{S}^{6+} \leftrightarrow \text{S}^{2-}$), а незворотний – реакції окиснення органічних речовин.

Якщо у розчин, де відбувається окисно-відновна реакція, помістити електрод з інертного металу (Pt), то він починає відігравати роль пов'язаної окисно-відновної системи, приймаючи електрони від відновленої форми речовини та передаючи їх окисній формі. Унаслідок цього між металом і розчином виникає різниця потенціалів, яку називають окисно-відновним потенціалом цієї системи. Величина потенціалу залежить від величини електрохімічного потенціалу електронів у розчині та металі, а також від співвідношення окиснених і відновлених форм речовини, які беруть участь у реакції. Вона буде тим вищою, чим більшою є здатність до окиснення розчину. Тому Б. П. Нікольський називає такий потенціал **потенціалом окиснення**, а терміни “*потенціал окиснення*” і “*окисно-відновний потенціал*” вживає як синоніми.

За Б. П. Нікольським, **потенціалом окиснення** називають *різницю Гальвані-потенціалів між металом і розчином окисно-відновної системи*:

$$\varphi = \psi^M - \psi,$$

де ψ – Гальвані-потенціал розчину; ψ^M – Гальвані-потенціал металу.

Для кількісної характеристики окисно-відновного стану ґрунту використовують величину **окисно-відновного потенціалу** (ОВП).

Окисно-відновним потенціалом ґрунту називають *різницю потенціалів, що виникає між ґрунтовим розчином і електродом із інертного металу (платини), поміщеного у цей ґрунт*.

Вимірюють ОВП за допомогою потенціометра й виражають у мВ. Допоміжним електродом слугує водневий електрод з відомим потенціалом, щодо якого вимірюють потенціал платинового електрода. Потенціал нормального водневого електрода дорівнює нулю. Нормальним водневим електродом вважають насичений воднем (тиск $1 \cdot 10^5$ Па) електрод, який перебуває у рівновазі з розчином і активність іонів водню якого дорівнює одиниці. На практиці роль допоміжного електрода виконує каломельний електрод. Потенціал насиченого каломельного електрода стосовно нормального водневого електрода становить 250 мВ, за $T = 18^\circ\text{C}$.

Величина окисно-відновного потенціалу на платиновому електроді залежить від температури і співвідношення концентрацій (активностей) окисника і відновника та визначається за *рівнянням Нернста*:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

де E – окисно-відновний потенціал, мВ; E_0 – стандартний електродний потенціал; R – універсальна газова стала; T – температура; n – число електронів, які беруть участь у окисно-відновній реакції; a_{Ox} і a_{Red} – активності окисної і відновної форм сполук.

Окисно-відновний потенціал щодо електрода позначають Eh :

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]},$$

де $[\text{H}^+]^2$ – концентрація (активність) іонів Гідрогену; $[\text{H}_2]$ – концентрація молекулярного Гідрогену.

Таблиця 7.1

Нормальні окисно-відновні потенціали E_0 щодо потенціалу нормального водневого електрода, за $T = 25^\circ\text{C}$ (за Ф. Лур'є)

Елемент	Найвищий ступінь окиснення	+ne ⁻	Найнижчий ступінь окиснення	E_0 , В
1	2	3	4	5
C	CH ₃ OH+2H ⁺	+2e ⁻	CH ₄ ↑ +H ₂ O	+0,59
	C ₆ H ₄ O ₂ +2H ⁺ (хінон)	+2e ⁻	C ₆ H ₄ (OH) ₂ (гідрохінон)	+0,699
	CH ₃ COOH+2H ⁺	+2e ⁻	CH ₃ CHO+H ₂ O	-0,12
	CO ₂ ↑ +2H ⁺	+2e ⁻	CO ↑ +H ₂ O	-0,12
Cl	Cl ₂ ↑	+2e ⁻	2Cl ⁻	+1,359
	ClO ₄ ⁻ + 4H ₂ O	+8e ⁻	Cl ⁻ + 8OH ⁻	+0,56
Cu	Cu ²⁺	+2e ⁻	Cu ↓	+0,345
	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	+e ⁻	Cu(NH ₃) ₂ ⁺ + 2NH ₃	-0,01
Fe	Fe ³⁺	+e ⁻	Fe ²⁺	+0,771
	Fe(OH) ₃ ↓	+e ⁻	Fe(OH) ₂ ↓ +OH ⁻	-0,56
H	2H ⁺	+2e ⁻	H ₂ ↑	0,0000
	2H ₂ O	+2e ⁻	H ₂ ↑ +2OH ⁻	-0,828
Mn	Mn ³⁺	+e ⁻	Mn ²⁺	+0,151
	Mn(OH) ₃ ↓	+e ⁻	Mn(OH) ₂ +OH ⁻	+0,1

1	2	3	4	5
N	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	$+e^-$	$\text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,98
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+$	$+4e^-$	$\text{N}_2\text{O} \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29
	$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$+6e^-$	$\text{N}_2 \uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,41
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	$+2e^-$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$+2e^-$	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$+e^-$	$\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,86
O	$\text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$	$+4e^-$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
	$\text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ (10^{-7} \text{ M})$	$+4e^-$	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,815
	$\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$	$+2e^-$	H_2O_2	+0,682
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$+2e^-$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
S	$\text{S} \downarrow$	$+2e^-$	S^{2-}	-0,464
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+$	$+4e^-$	$2\text{S} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,5
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$+2e^-$	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93

Якщо замінити натуральний логарифм на десятковий (помножити на 2,303) і підставити значення R , T , F , формула ОВП набуде вигляду:

$$Eh = E_0 + \frac{2,303RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_2]} = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]} = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Згідно з рівнянням, чим вища концентрація окисника, тим вищий потенціал. Водночас потенціал системи, у якій активності окисника і відновника однакові $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}}$, а співвідношення $\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = 1$, називають

нормальним потенціалом окисно-відновної системи, дорівнює він стандартному електродному потенціалу ($Eh = E_0$).

Прогноз результату досліджуваного окисно-відновного процесу та обчислення величини ОВП за допомогою рівняння Нернста повинні базуватися тільки на умовах конкретної реакції. Загальні висновки щодо поведінки окиснених або відновлених форм окремих елементів тільки на підставі стандартних потенціалів для пар вільних іонів у розчині і без урахування механізму реакції неправомірні.

Рівняння Нернста справджується для зворотних окисно-відновних реакцій і його не завжди у звичайній формі можна застосувати до таких складних систем, як ґрунти.

Загалом окисно-відновний потенціал є складною функцією активностей різних окиснених і відновлених форм речовин, які задіяні у реакції. Якщо у реакції беруть участь іони Гідрогену, то поняття нормального потенціалу містить вимогу, щоб активності H^+ – іонів дорівнювали одиниці.

У таблиці 7.1 наведено величини нормальних потенціалів деяких окисно-відновних систем, які становлять певний інтерес для ґрунтознавців і агрохіміків. До найсильніших окисників належить фтор (нормальний потенціал системи $F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$ становить +2,77 В), озон (для системи $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$ величина E_0 становить +2,07 В). Найсильнішими відновниками є лужні і лужноземельні метали у твердому стані або у вигляді амальгами.

Діапазон коливання окисно-відновних потенціалів у ґрунтах значно вужчий, однак системи з найсильніше вираженими окисними чи відновними властивостями ґрунтознавці використовують у лабораторній практиці.

В експериментальній роботі зручно користуватися не термодинамічним, стандартним потенціалом, а формальним потенціалом. **Формальний потенціал** відповідає потенціалу такої системи, у якій концентрації реагуючих речовин і продуктів реакції становлять один моль, а концентрації інших компонентів розчину добре відомі. Якщо задіяні у реакції окисники і відновники не реагують з іншими компонентами розчину, то формальний потенціал співпадає зі стандартним окисно-відновним потенціалом.

За величинами нормальних окисно-відновних потенціалів та виміряного потенціалу системи можна обчислити відношення активностей або концентрацій окисника і відновника у системі. Крім цього, можна вирішити також зворотну задачу: обчислити величини окисно-відновного потенціалу за складом системи. Неодноразові спроби вирішення зазначених задач здійснювали і стосовно ґрунтів. Відомі вчені І. П. Сердобольський, Е. А. Ярилова, Г. Брюмер та інші запропонували рівняння, які поєднують величину ОВП і вміст у ґрунті закисного заліза, двовалентного Мангану, Сульфору, Хлору, Купруму тощо. Зокрема, І. П. Сердобольський вивів рівняння, яке зв'язує Eh і вміст у ґрунті Fe^{2+} :

$$Eh = 1,122 + 0,145\sqrt{\mu} - 0,174pH - 0,058 + \lg[Fe^{2+}],$$

де μ – іонна сила розчину.

З величиною Eh Е. А. Ярилова поєднує вміст у ґрунті Mn^{2+} :

$$Eh = 0,991 + 0,058\sqrt{\mu} - 0,116pH - 0,029 + \lg[Mn^{2+}].$$

Наведені рівняння вказують також на залежність величини потенціалу окиснення Eh від рН ґрунту: чим вищими є значення рН, тим меншою – величина потенціалу окиснення Eh . Підкислення ґрунту спричиняє зворотну реакцію – підвищення потенціалу окиснення Eh .

Важлива характеристика окисно-відновних систем – **ємність окиснення (відновлення)** ґрунту. Вона відповідає максимальній кількості відновника (окисника), яку здатний зв'язати ґрунт. Оскільки для повного зв'язування окиснених чи відновлених компонентів ґрунту потрібна велика кількість окисника (відновника), то на практиці окисно-відновну ємність ґрунту визначають додаванням до нього розчинів окисника (відновника) з різними концентраціями. Застосування цього прийому дає змогу зробити висновки про кількість та співвідношення у ґрунті індивідуальних компонентів, які відрізняються між собою за стійкістю стосовно дії окисника (відновника). Для вираження результатів визначення ємності окиснення використовують такі розмірності: ммоль (екв)/100 г ґрунту, смоль (екв)/кг ґрунту тощо. Розрізняють *повну* і *часткову* (або *фракційну*) ємність окиснення ґрунту.

7.2. Потенціал-визначальні системи і окисний стан ґрунтів

Ґрунти характеризуються наявністю великого набору окисно-відновних пар, які також називають **окисно-відновними системами** (ОВ-системами). Найпоширенішими серед них є: $Fe^{3+}—Fe^{2+}$, $Mn^{2+}—Mn^{3+}—Mn^{4+}$, $O_2—O^{2-}$, $H_2—2H^+$, $NO_2^-—NO_3^-$, $SO_4^{2-}—H_2S$, $Cu^+—Cu^{2+}$, $Co^{2+}—Co^{3+}$ тощо. Окрім перелічених, у ґрунті наявні й органічні окисно-відновні системи, зокрема, хінони. У багатьох окисних і відновних процесах беруть участь гумусові речовини, проте реакції з їхньою участю, зазвичай, незворотні.

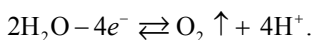
Узагальнення великого об'єму експериментальних даних дає підстави стверджувати, що ОВП є усередненою величиною Eh індивідуальних систем, яка наближається до Eh тієї системи, окиснені чи відновні форми якої відзначаються найбільшим вмістом у ґрунті. Концентрації (активності) Феруму, Мангану, Купруму, Кобальту, нітратів і сульфідів у ґрунтовому розчині гумусових горизонтів усіх автоморфних ґрунтів є доволі незначними. Залежно від величини рН, концентрація іонів Fe^{3+} у ґрунтовому розчині може змінюватися від 10^{-6} до 10^{-20} моль/л, а концентрація Mn, Cu, Co та інших мікроелементів є ще меншою. Незначний вміст характерний також для вільних нітратів і

нітритів. Це означає, що наведені вище окисно-відновні системи не можуть бути потенціал-визначальними.

Найістотніший вплив на окисно-відновні процеси в автоморфних ґрунтах здійснюють такі *потенціал-визначальні речовини*:

- ❖ Оксиген (O_2), розчинений у ґрунтовому розчині;
- ❖ продукти життєдіяльності мікрофлори ґрунту і, зокрема, мікробні метаболіти;
- ❖ вода (H_2O).

Практично всі реакції у ґрунті, за винятком окиснення на контакті *сухий ґрунт – ґрунтове повітря*, відбуваються у середовищі води, яка може бути як окисником, так і відновником. Окиснення води описують рівнянням:



Величина потенціалу для цієї реакції становитиме:

$$E = 1,23 + \frac{0,058}{4} \lg \frac{[O_2][H^+]^4}{[H_2O]^2}.$$

У випадку, коли парціальний тиск $O_2 = 1$ атм. і $a_{H_2O} = 1$, рівняння набуває вигляду:

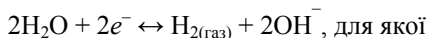
$$E = 1,23 + \frac{0,058}{4} \lg [H^+]^4 = 1,23 + 0,058 + \lg [H^+]^4.$$

Якщо логарифм концентрації замінити на рН, то рівняння можна записати:

$$E = 1,23 - 0,058 \text{ рН}.$$

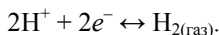
Таке рівняння відображає верхню межу (окиснення) стійкості води при температурі 20°C .

Нижня межа стійкості води зумовлена реакцією відновлення:



$$E = E_0 + \frac{0,0581}{2} \lg \frac{[H_2O]^2}{[H_2][OH^-]^2}.$$

У свою чергу це супроводжується відновленням іонів Гідрогену:



Тоді

$$E = E_0 + \frac{0,0581}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]},$$

що відповідає потенціалу водневого електрода:

$$E = -0,0581 \text{ pH} \quad (T = 20^\circ \text{C}, P_{H_2} = 1),$$

для якого умовно прийнято – $E_0 = 0$.

Наведені реакції визначають межу стійкості води у природних умовах, відтак – інтервал можливих значень потенціалів окиснення у природних ґрунтах.

Якщо значення pH 7, стійкість води визначають інтервалом величин ОВП від +0,8 до –0,3 В. Власне такий діапазон коливань ОВП характерний і для ґрунтів.

Отже, вода у ґрунтах відіграє роль своєрідного окисно-відновного буфера зі значною ємністю, який обмежує у них діапазон коливання окисно-відновних потенціалів.

Залежність між потенціалом і значенням Eh відображають як рівняння:

$$Eh = E_0 - k \text{pH},$$

де k – кутовий коефіцієнт (показує зміну Eh , коли pH змінюється на одиницю).

Наявність зв'язку між потенціалом окиснення і pH розчинів дало змогу У. М. Кларку і Б. Коєну обґрунтувати необхідність використання нового показника для кількісної характеристики окисно-відновних процесів – rH_2 . Ця величина дає змогу врахувати вплив pH на потенціал окиснення.

Обчислення величини rH_2 здійснюють за рівнянням:

$$rH_2 = -\lg P_{H_2} = 2 \left(\frac{Eh}{9} + \text{pH} \right) = \frac{2Eh}{0,058} + 2\text{pH} = \frac{Eh}{0,029} + 2\text{pH}, \text{ де } 9 = \frac{2,303RT}{nF}.$$

$$\text{У випадку, коли } t = 20^\circ \text{C, показник } rH_2 = \frac{Eh}{29} + 2\text{pH}.$$

Якщо значення $rH_2 > 27$ – у ґрунті переважають процеси окиснення. В умовах оптимальної вологості та аерації rH_2 змінюється у межах 25–27, значення rH_2 22–25 вказують на домінування у ґрунті відновних процесів.

Урахування особливостей профільного розподілу окисно-відновних потенціалів значної кількості автоморфних і гідроморфних ґрунтів дає змогу поділити їх на дві великі групи. Ґрунти першої групи характеризуються майже однорідним профілем окиснення, у межах якого спостерігається загальна тенденція до підвищення або зниження потенціалу окиснення вниз по профілю. До другої групи зачислено ґрунти з додатковим ґрунтовим зволоженням. Особливістю цих ґрунтів є різка зміна окисного режиму у профілі, зниження ОВП та перехід окисних умов у відновні в оглеєних горизонтах.

Значення потенціалів окиснення та їхній профільний розподіл зображено на рисунку 7.1.

Для різних типів ґрунтів (і основних генетичних горизонтів) встановлено свої оптимальні значення ОВП.

У непорушених дерново-підзолистих ґрунтах влітку значення потенціалів верхніх генетичних горизонтів становлять 450 – 500 мВ і їхня мінливість повністю залежить від погодних умов. Мінімальні значення ОВП у верхніх горизонтах ґрунтів зумовлені мікробіологічною діяльністю та впливом органічної речовини як стимулятора розвитку мікрофлори. Підвищення значень потенціалів у середній частині профілю пояснюють, насамперед, високим вмістом вільних і слабокристалізованих сполук окисного заліза. У нижніх, перехідних до материнської породи горизонтах дерново-підзолистих ґрунтів спостерігається зниження ОВП, що пов'язано з погіршенням умов аерації та інтенсивним розвитком процесу оглеєння.

Значення потенціалів окиснення у верхніх горизонтах алювіальних ґрунтів заплав нижчі, ніж у дерново-підзолистих, і коливаються у межах 400–440 мВ. Характерною відмінністю від дерново-підзолистих ґрунтів є різке зниження ОВП до 250–300 мВ і нижче при переході до перезвожених горизонтів. Отже, насиченість горизонтів водою прямо або опосередковано впливає на рівень ОВП.

У чорноземах, сірих лісових, лучно-чорноземних ґрунтах, сіроземах, деяких алювіальних лучних і дернових ґрунтах профільний розподіл потенціалів окиснення достатньо близький до такого розподілу у дерново-підзолистих ґрунтах. У верхніх горизонтах цих ґрунтів потенціали змінюються від 500 до 650 мВ. Експериментально встановлено, що рівномірність розподілу значень ОВП у профілі залежить від глибини проникнення і рівномірності просторового розподілу корневих систем, ступеня переритості профілю, скупчень карбонатів та інших чинників.

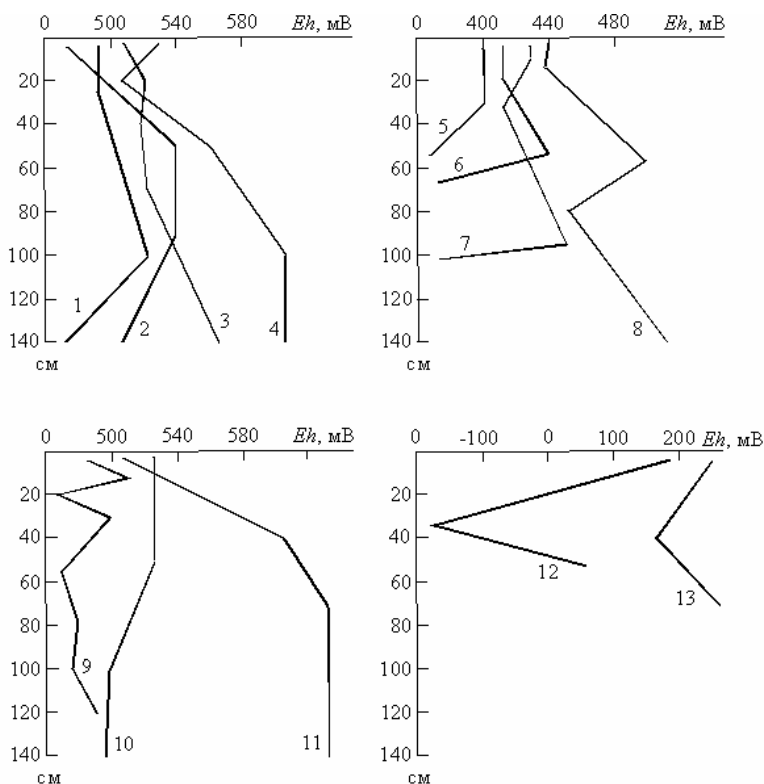


Рис. 7.1. Зміни окисно-відновного потенціалу у профілях різних ґрунтів
(за Д. С. Орловим):

1 – дерново-підзолистий середньосуглинковий глейовий; 2 – дерново-підзолистий легкосуглинковий глейовий; 3 – дерново-підзолистий супіщаний; 4 – дерново-підзолистий середньосуглинковий; 5 – алювіальний лучно-болотний; 6 – торфяноглейовий залізистий; 7 – торф'яний глибокий вівіанітовий; 8 – лучний важкосуглинковий; 9 – чорнозем звичайний; 10 – лучно-чорноземний; 11 – алювіальний; 12, 13 – солончак

Надмірно зволожені ґрунти, такі як солончаки, болотні, лиманні та інші, характеризуються невисокими потенціалами окиснення, навіть у верхніх горизонтах, які, зазвичай, не перевищують +200 мВ і різко знижуються вниз по профілю до -50 – -100 мВ. Профільний розподіл потенціалів у профілі виразно нерівномірний.

Отже, зниження ОВП у ґрунтах до 300 мВ вказує на зміну окисних умов на відновні. Якщо значення ОВП 200 мВ і менше, то у ґрунтах починають розвиватися відновні процеси з добре вираженими ознаками оглеєння.

Головними чинниками, які зумовлюють інтенсивність і напрям окисно-відновних процесів у ґрунтах, є водно-повітряний режим та діяльність мікрофлори. Перезволоження ґрунтів, ущільнення і внесення органічних добрив призводять до зниження ОВП (у чорноземах – з 500–600 мВ до 200–300 мВ, а у ґрунтах рисових чеків – до 50 мВ). Зниження ОВП за умови збільшення вологості ґрунту зумовлене не тільки погіршенням аерації, а й розчиненням багатьох органічних і мінеральних сполук з властивостями відновника. Величина ОВП до певної міри залежить від температури ґрунту. Теоретично зростання температури ґрунту має викликати зростання ОВП, а фактично – активізує мікробно-ферментативні процеси, які збільшують витрати Оксигену і цим знижують ОВП.

Окисно-відновні процеси є невід’ємною складовою ґрунтоутворення і формування родючості ґрунтів. Відомо, що надмірне зволоження ґрунтів спричиняє сповільнення процесів розкладу органічних решток, що, у свою чергу, зумовлює до зростання у складі гумусу вмісту фульватів і гуміну. Систематична зміна окисно-відновного режиму у ґрунтах рисових чеків, навпаки, прискорює мінералізацію органічних речовин і сприяє дегуміфікації ґрунтів. З окисно-відновними процесами пов’язане формування у ґрунтах Fe – Mn конкрецій, ортштейнів, ортзандів, псевдофібрів, плівок на поверхні мінералів тощо. Надзвичайно важливу роль окисно-відновні процеси відіграють у формуванні гідроморфних, перезвожених ґрунтів Карпатського регіону, Полісся, Лісостепу. Вони безпосередньо впливають на умови мінерального живлення рослин. Перезволоження та ущільнення ґрунтів спричиняють відновлення нітратів (денітрифікацію), а відтак – втрату ґрунтом Нітрогену. Зниження ОВП призводить до надлишкової акумуляції у ґрунті токсичних для рослин сполук Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} . У випадку домінування у профілі ґрунту окисних умов спостерігається перехід деяких елементів, тобто їхніх сполук, у нерозчинний стан, що також погіршує мінеральне живлення рослин. Зміни водного, повітряного, температурного і мікробіологічного режимів значно впливають на динаміку ОВП у ґрунті, формуючи характерний для нього окисно-відновний режим.

7.3. Типи окисно-відновних режимів

Класифікація окисно-відновних режимів базується на обліку рівнів потенціалів окиснення, які зумовлюють якісні зміни окисно-відновних процесів у ґрунтах, а також супроводжуються зміною умов живлення рослин і напряду ґрунтотворного процесу.

Домінування у ґрунтах окисних чи відновних процесів дає змогу поділити їх на дві групи. До першої групи належать автоморфні ґрунти і частина ґрунтів зі слабо вираженим гідроморфізмом. Друга група налічує болотні і заплавні ґрунти, а також ґрунти рисових чеків. Розподіл ґрунтів на дві великі групи є доволі умовним і недостатньо обґрунтованим для вирішення багатьох генетичних і прикладних задач.

Згідно з класифікацією, запропонованою А. І. Перельманом, у зоні гіпергенезу вирізняють три можливі варіанти окисно-відновних ситуацій:

- ✓ окисна;
- ✓ відновна без сірководню (глейова);
- ✓ відновна сірководнева.

За А. І. Перельманом, геохімічні особливості, у випадку розвитку відновних процесів, пов'язані не стільки з величиною Eh , скільки з наявністю або відсутністю сірководню та його похідних. Окисна ситуація, згідно з трактуваннями цього ж автора, характеризується присутністю вільного Оксигену чи інших сильних окисників, а такі елементи, як Fe, Mn, Cu, S, мають високі ступені окиснення.

Відповідно до класифікації А. І. Перельмана, всі ґрунти поділяють на три ряди, залежно від особливостей прояву у них окисно-відновних процесів.

Перший ряд – *ґрунти з домінуванням окисного середовища*. До них автор зачислює автоморфні ґрунти (чорноземи, сірі лісові, буроземи, каштанові та ін.).

Другий ряд – *ґрунти з відновною глейовою ситуацією* – об'єднує заболочені ґрунти, з розвитком стійких відновних глейових процесів у постійно перезволожених генетичних горизонтах профілю.

Третій ряд – *ґрунти з відновною сірководневою ситуацією* – налічує солончаки і солончакуваті болотні ґрунти степів і пустель, перезволожені сульфатними водами підвищеної мінералізації.

Детальне угруповання ґрунтів за окисно-відновними режимами здійснив І. С. Кауричев. Відповідно до цього угруповання розрізняють чотири типи окисно-відновних режимів у ґрунтах (рис.7.2):

- ґрунти з абсолютним домінуванням окисних процесів;

- ґрунти з домінуванням окисних процесів;
- ґрунти з контрастним окисно-відновним режимом;
- ґрунти з домінуванням відновних умов у всьому профілі.

Істотною особливістю цього угруповання є те, що воно враховує специфіку не тільки на загальному рівні ОВП, характерну для групи ґрунтів, але і сезонну динаміку окисно-відновних процесів. Окрім цього, у ньому враховано профільний розподіл окисно-відновних процесів.

Трансформація і міграція хімічних компонентів у ґрунтах пов'язані не тільки із загальним типом окисного режиму, а також з його стабільністю та характером переходів у ландшафті від однієї окисно-відновної ситуації до іншої. Надзвичайно важливого значення набуває розтягнення або, навпаки, стискання перехідних зон, амплітуда коливання значень потенціалів окиснення, що впливає на умови росту і розвитку кореневих систем рослин, потоки елементів та формування контактних горизонтів. Власне, з цією метою угруповання ґрунтів стосовно окисно-відновного режиму доповнено виокремленням характерних зон у профілі ґрунту або ландшафті, відмінних, насамперед, за стійкістю окисних режимів. Виокремлюють ці зони з урахуванням середнього рівня ОВП та характеру розміщення еквіпотенціальних ліній, тобто ліній, які з'єднують у профілі ґрунту ділянки з однаковими значеннями потенціалу окиснення. Наприклад, для типових ландшафтів середньої і південної частин тайгової зони Д. С. Орлов вирізняє такі зони:

- *Зона стабільного переважання окисних процесів* (величини ОВП у середньому > 450 мВ). Еквіпотенціальні лінії розподілені рівномірно і часто паралельно до поверхні. Коливання потенціалів до глибини 1 м, зазвичай, не перевищує 50–100 мВ.
- *Зона стійкого розвитку відновних процесів* (величини ОВП < 350 –400 мВ, переважно – 200–250 мВ). Розміщення еквіпотенціальних ліній – рівномірне. Мінливість потенціалів виражена різко.
- *Зона нестійких величин*. Це ґрунти, у яких розвиток ОВП характеризується плямистістю і істотно залежить від погодних умов.
- *Перехідні зони*. Це перехідні ареали між стійкими окисними і стійкими відновними полями.

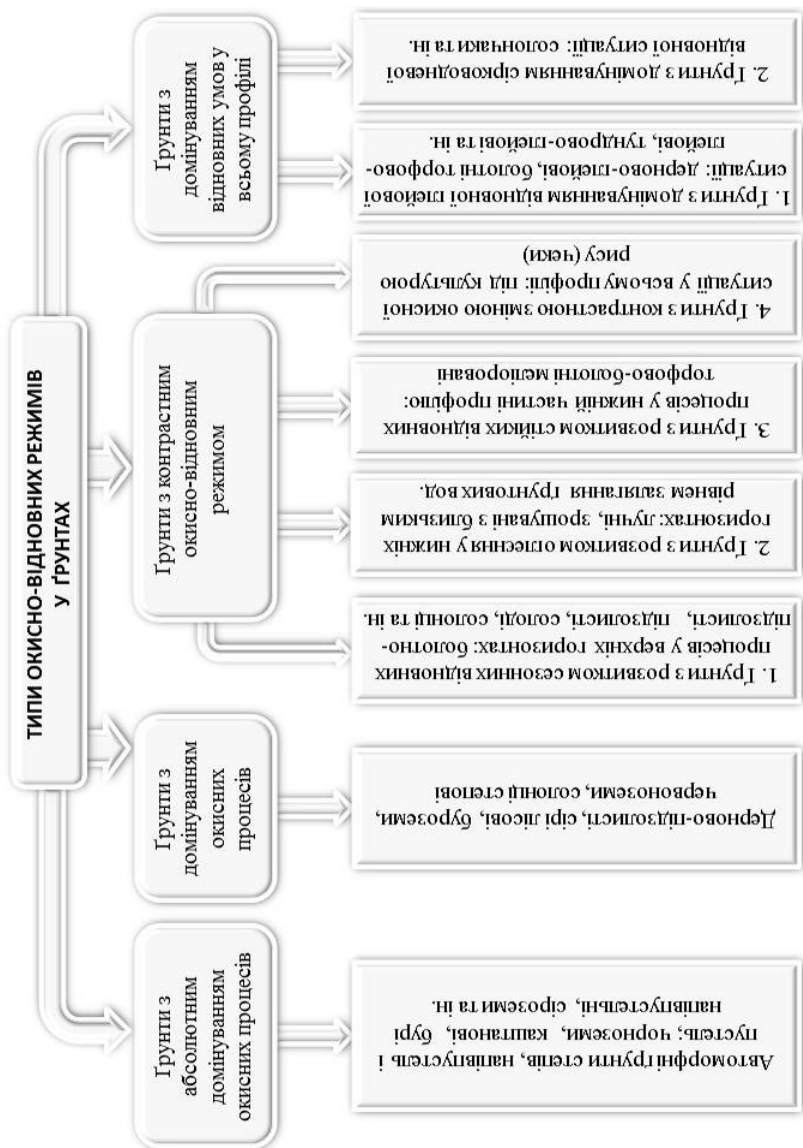


Рис. 7.2. Угрупування ґрунтів за типами окисно-відновних режимів (за І. С. Кауричевим)

Щодо сільськогосподарської типізації окисно-відновних режимів і стану ґрунтів, то: *по-перше*, вона повинна охоплювати весь діапазон потенціалів окиснення, характерний для ґрунтів – від –200 до +700 мВ, *по-друге*, має містити інтервали значень ОВП відповідно до їхнього впливу на ріст і розвиток окремих культур. Така градація необхідна для успішного вирішення питань, пов'язаних з регулюванням окисного режиму у меліорованих ґрунтах, а також для оптимального вибору культур на ґрунтах з різною окисно-відновною ситуацією. Одну з перших шкал для чорноземів та деяких інших ґрунтів Вірменії запропонував Н. К. Хтрян. Побудовано шкалу на основі експериментально встановлених значень ОВП у досліджуваних ґрунтах (табл. 7.2).

Таблиця 7.2

Шкала окисно-відновних потенціалів (за Н. К. Хтрянном)

Характер процесів	ОВП, мВ
Інтенсивно відновні	< 200
Помірно відновні	200 – 300
Слабовідновні	300 – 400
Слабоокисні	400 – 500
Помірно окисні	500 – 600
Інтенсивно окисні	> 600

Наведену вище шкалу використовують для характеристики окисно-відновних режимів ґрунтів, проте ступінь деталізації та межі інтервалів потребують подальшого вдосконалення й уточнення.

7.4. Вплив окисно-відновних процесів на хімічний стан ґрунтів

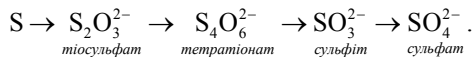
Стан хімічних елементів і їхніх сполук у ґрунтах тісно пов'язаний з рівнем потенціалу окиснення. Взаємозалежність проявляється у тому, що величина потенціалу впливає на інтенсивність і напрям трансформації компонентів ґрунту, а хімічний склад ґрунту сприяє або перешкоджає зміні потенціалу окиснення як у бік його підвищення, так і зниження. Відомо, що для малогумусних ґрунтів величина потенціалу зумовлена, насамперед, абіотичним чинником. Водночас у ґрунтах, збагачених гумусом, де формуються сприятливі умови для життєдіяльності мікрофлори, доволі часто спостерігають інтенсивний розвиток відновних процесів унаслідок діяльності мікроорганізмів. У таких умовах надзвичайно сильно впливають на рівень потенціалу окиснення температура і вологість ґрунту.

Окисно-відновні процеси спричиняють певні зміни не тільки у сполуках, в яких містяться елементи зі змінною валентністю, але прямо чи опосередковано впливають на трансформацію таких елементів і сполук, як Алюміній, фосфати, сполуки Нітрогену, Сульфуру та ін.

Сполуки Сульфуру (S). В аеробних умовах стійкі сполуки Сульфуру у ґрунтах представлені сульфатами (солями H_2SO_4), в анаеробних – сульфідами (солями H_2S). Встановлено, що у незасолених ґрунтах при помірно окисному режимі найпоширенішою формою наявних мінеральних сполук Сульфуру є *сульфати*.

В автоморфних ґрунтах сполуки Сульфуру достатньо швидко піддаються окисно-відновним трансформаціям; напрям процесу залежить від присутніх у ґрунті сполук Сульфуру та величини ОВП.

Сульфіди і Сульфур у ґрунтовому середовищі є надзвичайно нестійкими, швидко піддаються окисненню під впливом атмосферного Оксигену та сульфобактерій. Реакція окиснення ступінчаста, проте кінцевими продуктами є сульфатна кислота або сульфати:



У перезволожених або періодично затоплюваних ґрунтах, коли значення ОВП знижуються до -100 — 200 мВ, домінують біохімічні реакції відновлення сульфатів до сульфідів.

Особливий інтерес становлять реакції відновлення сульфатів сульфатвідновлювальними анаеробними бактеріями роду *Desulfovibrio*, унаслідок чого спостерігається помітне підлугування ґрунтового середовища.

Діяльність сульфатвідновлювальних бактерій зумовлює до накопичення у ґрунтах сульфідів заліза і соди, що у свою чергу, сприяє формуванню ґрунтів з содовим засоленням та солонців.

Сполуки Фосфору (P). Поведінка сполук Фосфору у ґрунтах зумовлена величиною рН, катіонним складом ґрунтового розчину, вмістом і ступенем кристалізації мінералів півтораоксидів, зокрема Fe_2O_3 , а також гумусовим станом цих ґрунтів. Зазначені показники найтісніше зв'язані з окисно-відновним режимом ґрунтів, а, отже, динаміка, рухомість і доступність Фосфору рослинам також залежать від рівня ОВП.

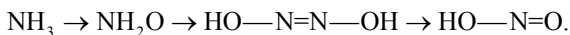
Сорбція фосфатів у періодично затоплюваних ґрунтах залежить від закисних і окисних форм сполук Феруму. У затоплених ґрунтах рисових чеків сорбція фосфатів зумовлена гідроксидами Fe(II) . При зміні

відновних умов на окисні головну роль у вбиранні фосфатів відіграють гідроксиди Fe(III). Утворення закисних сполук Феруму супроводжується підвищенням розчинності фосфатів. Водночас при зміні анаеробних процесів на аеробні закисне залізо переходить у окисне і розчинність фосфатів знижується.

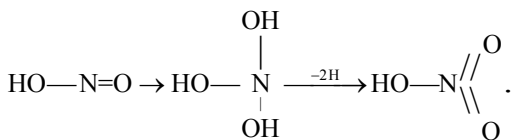
За умови розвитку у ґрунтах тимчасових відновних процесів трансформації піддаються як мінеральні, так і органічні сполуки Фосфору.

Сполуки Нітрогену (N). Найважливішими циклами перетворень Нітрогену в ґрунтах є процеси нітрифікації і денітрифікації, які безпосередньо залежать від умов аерації, а відтак і від особливостей окисно-відновних режимів.

Процес нітрифікації – це окиснення аміаку до нітритів і нітратів. Він відбувається у два етапи. На першому етапі нітрифікацію забезпечують бактерії роду *Nitrosomonas*, *Nitrosospira*, *Nitrosocystis*, під дією яких NH_3 окиснюється до HNO_3 через гідроксиламін NH_2OH і гіпонітри (солі азотноватистої кислоти $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$) як проміжні продукти:



Другий етап відбувається за участі бактерій *Nitrobacter* та інших, унаслідок чого тривалентний Нітроген окиснюється до п'ятивалентного:



Швидкість другого етапу нітрифікації є значно вищою, ніж першого. Тому нітрити можуть накопичуватися тільки у ґрунтах з лужною реакцією середовища.

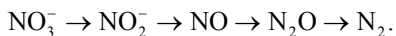
Найінтенсивніше процеси нітрифікації розвиваються у добре аерованих ґрунтах та їхніх горизонтах. Оптимальні потенціали окиснення для нітрифікації змінюються від 0,35 до 0,55 В.

У випадку, коли умови аерації у ґрунті погіршуються, а значення ОВП падають нижче 0,35 В, то процеси нітрифікації сповільнюються, розвиваються відновні умови і, водночас, домінуючими стають процеси денітрифікації. Власне, розвиток останніх є однією з вагомих причин втрати ґрунтом Нітрогену.

Денітрифікація здійснюється переважно біологічним шляхом, під дією бактерій денітрифікаторів: *Pseudomonas denitrificans*, *Micrococcus*

mucilaginosis та ін. Значно рідше денітрифікація відбувається хімічним шляхом.

Повний набір перетворень, які відбуваються упродовж денітрифікації, характеризується наявністю кисневих сполук Нітрогену усіх ступенів окиснення:



Загалом денітрифікація розвивається доволі інтенсивно, якщо:

- ✓ ґрунт (або його окремих генетичний горизонт) відзначається слабкою дренажістністю;
- ✓ реакція ґрунтового розчину у ґрунті наближена до нейтральної;
- ✓ ґрунт (або його окремих генетичний горизонт) збагачений органічною речовиною;
- ✓ упродовж певного часу спостерігається стійка температура – +25 °С;
- ✓ у ґрунті формуються відповідні окисно-відновні умови тощо.

Вищесказане стало основою для виділення І. П. Сердобольським таких градацій окисно-відновних умов, які кількісно характеризують розвиток процесів денітрифікації (В):

> 0,48	0,48 – 0,34	0,34 – 0,20	< 0,20
нітрати	нітрати–нітрити	нітрити	оксиди азоту - молекулярний азот

Проте середнє (сумарне) значення ОВП ґрунту не завжди достатньо точно відображає особливості розвитку окисно-відновних процесів, зокрема у мікронах генетичних горизонтів. Інколи денітрифікація може розвиватися і в аеробних умовах і, насамперед, у середині структурних окремоностей.

Для скорочення втрат Нітрогену унаслідок денітрифікації, окрім прийомів регулювання водно-повітряного режиму ґрунтів, особливого значення набуває вибір форм внесення азотних добрив, а також застосування інгібіторів денітрифікації.

7.5. Методи визначення потенціалів окиснення та вивчення окисно-відновних режимів

Найчастіше для дослідження окисно-відновних процесів у ґрунтах застосовують такі методи:

- пряме визначення потенціалів окиснення потенціометричним методом;

- хімічні і фізико-хімічні методи визначення вмісту у ґрунтах окиснених і відновлених форм різних елементів та сполук;
- лабораторні експерименти з вивчення механізмів окисно-відновних реакцій і моделювання відновних процесів в умовах оглеєння або зрошення ґрунтів.

Прямі методи визначення потенціалу окиснення базуються на вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) у системі, яка складається із поміщених у ґрунт індикаторного електрода та електрода порівняння (рис.7.3).

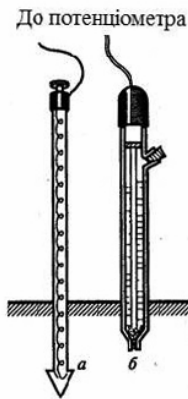


Рис. 7.3. Встановлення індикаторного платиного (а) і каломельного (б) електродів порівняння у ґрунт

Індикаторний електрод виготовляють з інертного металу, переважно із платини. Щодо електрода порівняння, то зазвичай використовують, каломельний або хлор-срібний електроди.

Потенціал індикаторного електрода, зануреного в ОВ-систему, дорівнює потенціалу окиснення E_h цієї системи. Водночас потенціал електрода порівняння E_n не залежить від сили струму і залишається постійним. Звідси

$$ЕРС = E_h - E_n, \text{ якщо } E_h > E_n$$

$$\text{і } ЕРС = E_n - E_h, \text{ якщо } E_h < E_n.$$

Отже, для обчислення E_h використовують дві формули: $E_h = E_n + ЕРС$ і $E_h = E_n - ЕРС$. Вибір однієї з них залежить від відносних величин двох потенціалів, які порівнюють. Якщо індикаторний електрод має додатній знак, то $E_h > E_n$, якщо від'ємний – $E_h < E_n$. Про знак електрода дізнаються за положенням перемикача на шкалі потенціометра.

Для вимірювання ЕРС необхідно використовувати потенціометри з високим вхідним опором або такі схеми, у яких вимірювання здійснюють у момент, коли сила струму дорівнює нулю.

Найкращий результат щодо визначення величини потенціалів окиснення можна одержати тільки на основі прямих вимірювань, які здійснюють безпосередньо у природних непорушених ґрунтах. Інколи

ОВП вимірюють у лабораторних умовах у свіжих зразках ґрунтів, проте перевагу необхідно надавати безпосереднім польовим дослідженням, оскільки навіть у свіжих зразках порушується усталений окисно-відновний стан.

У лабораторних умовах, зазвичай, проводять спостереження за динамікою ОВП ґрунту у модельних дослідах або встановлюють залежність ОВП від хімічного складу, складення та аерації ґрунту.

У польових умовах дослідження проводять у двох варіантах: здійснюють разові вимірювання ОВП або спостерігають за динамікою ОВП. Разові вимірювання, зазвичай, виконують для ділянкових досліджень або у випадку закладання ґрунтово-геохімічних профілів. Спостереження за динамікою найкраще проводити на дослідних ділянках, де можна встановити стаціонарні електроди.

Контрольні запитання:

1. Стан яких хімічних елементів у ґрунті зумовлений впливом на них трьох важливих чинників: комплексоутворення, реакції середовища та потенціалу окиснення?
2. З розвитком яких елементарних ґрунтоутворних процесів пов'язано вивчення окисно-відновних реакцій і режимів у ґрунті?
3. Що таке окисно-відновний потенціал ґрунту?
4. Які речовини здійснюють найістотніший вплив на окисно-відновні процеси в автоморфних ґрунтах?
5. Що таке нормальний потенціал окисно-відновної системи?
6. Що таке формальний потенціал окисно-відновної системи?
7. Що таке зворотні і незворотні окисно-відновні реакції?
8. Що таке ємність окиснення (відновлення) ґрунту?
9. Що називають окисно-відновними системами у ґрунтах?
10. Які чинники зумовлюють інтенсивність і напрям окисно-відновних процесів у ґрунтах?
11. Як, згідно з класифікацією А. І. Перельмана, поділяють ґрунти залежно від особливостей прояву у них окисно-відновних процесів?
12. Які чотири типи окисно-відновних режимів у ґрунтах виділив І. С. Кауричев?
13. Які зони окисно-відновного режиму вирізняє Д. С. Орлов у ґрунтах типових ландшафтів середньої і південної частин тайги?
14. Як потенціал окиснення впливає на стан хімічних елементів і їхніх сполук у ґрунтах?
15. Які методи найчастіше застосовують для дослідження окисно-відновних процесів у ґрунтах?

БУФЕРНІ ВЛАСТИВОСТІ ҐРУНТІВ

Усі ґрунти характеризуються здатністю підтримувати на більш-менш стабільному рівні різні хімічні властивості або протидіяти змінам під впливом хімічних реагентів у природному чи лабораторному середовищі. Цю загальну властивість називають *хімічною буферною здатністю* ґрунтів, а кислотно-основну буферність – її індивідуальним проявом (В. А. Чернов, 1947; А. Є. Возбуцька, 1964; Д. С. Орлов, 1985, 1992, 2005; Т. А. Соколова і Г. В. Мотузова, 1991; Т. А. Соколова та ін., 2007 тощо).

Теоретичною основою для розробки сучасних методів діагностики, прогнозування та управління станом функціонування ґрунтових систем є їхня *буферність* – *здатність ґрунту зберігати генетично притаманні йому чи штучно створені потенціали елементів родючості і до певної міри уповільнювати зовнішні впливи та дії, спрямовані на зміну цих потенціалів* (Р. С. Трускавецький, 1983, 1994; П. П. Надточій, 1993; Г. В. Мотузова, 1994 та ін.). З поняттям буферності тісно пов'язані такі особливості ґрунту, як стійкість його функціонування та динаміка урожайності сільськогосподарських культур у різних ландшафтно-біокліматичних умовах.

Дефініція буферності (від англ. *buff* – пом'якшувати поштовхи, удари, струси тощо) базується на єдності зв'язків між структурною і функціональною частинами ґрунтової системи.

В основу визначення буферності ґрунту покладено відомий принцип термодинамічної стійкості Гіббса–Ле Шательє. Його трактування стосовно ґрунтової системи таке: *зовнішні впливи, що здатні зрушити відносно врівноважений стан елемента родючості, водночас стимулюють у ґрунті ті процеси, які намагаються знівелювати результати цього зрушення*. Така здатність протидіяти зовнішнім впливам притаманна усім високоорганізованим природним об'єктам (системам) та їхнім складовим.

У біологічних науках можна назвати низку термінів, значення яких наближене до поняття буферності, зокрема: “гомеостаз”, “бар'єрна функція” – у фізіології, “біотичний потенціал”, “толерантність” – в екології, “імунітет” – в медицині тощо (Р. С. Трускавецький, 2003).

У вузькому значенні під *буферністю ґрунту* розуміють здатність його рідкої і твердих фаз протидіяти зміні реакції ґрунтового розчину

(рН) під впливом кислот і лугів, а також унаслідок розбавлення ґрунтової суспензії (Д. С. Орлов, 1985, 1992, 2005; Т. А. Соколова та ін., 2007 та ін.). Як зазначає Р. С. Трускавецький (2003), у цьому випадку необхідно уточнити, що мова йде про кислотно-основну буферну здатність ґрунтів (рН-буферність).

Якщо ж розглядати буферність ґрунту з точки зору агроекологічного значення його буферних властивостей та їхньої ролі у формуванні функціональної стійкості ґрунтової системи в умовах різних зовнішніх навантажень, то поняття “буферності” визначає ту частину внутрішнього енергетичного потенціалу ґрунту, яка зумовлює процеси іммобілізації (депонування) і мобілізації (вивільнення) відповідного елемента (або антиелемента) родючості. Необхідно зазначити, що термін “антиелемент” родючості – це ґрунтові токсини, які пригнічують чи зумовлюють повну загибель культурної рослинності (Р. С. Трускавецький, 2003).

8.1. Види буферності ґрунтів

Огляд літературних джерел вказує на те, що у багатьох наукових працях розглянуто певні різновиди буферності ґрунту. Наприклад, у публікації С. М. Драчова ще 1928 р. описано “фосфатну буферну здатність ґрунтів”. Проте у науку це поняття було введено значно пізніше. Відомою є серія тематичних наукових статей М. З. Гамкала (1998, 1999, 2000), М. З. Гамкала і С. П. Позняка (2001), яку присвячено вивченню *актуальної кислотної буферності* (АКБ) та *потенційної кислотної буферності* (ПКБ) ґрунтів Чорногірського масиву Українських Карпат. У наукових працях багатьох іноземних авторів представлені методи визначення “*диференціальної буферної здатності фосфатного потенціалу ґрунту* (ДРВС^Р)” (Н. Е. Jensen, 1970), “*потенціальної буферної здатності ґрунту стосовно Фосфору* (РВС^Р) і *Калію* (РВС^К)” (Р. Н. Т. Beckett, 1964; Р. Н. Т. Beckett and R. E. White, 1964) та ін.

На підставі низки наукових розробок Р. С. Трускавецького (1983, 1994, 2002, 2003 та ін.), автором запропоновано класифікаційну систему буферності ґрунтів, яку представлено на рис. 8.1.

Згідно з положеннями наведеної класифікаційної системи, різні види буферності встановлюються залежно від елемента (антиелементу) родючості, який діагностують. Це означає – скільки нараховується елементів (антиелементів) родючості, стільки ж існує видів буферної здатності ґрунту (Р. С. Трускавецький, 2003). Головні види буферності,

перелік яких наведено на рис. 8.1, у своїй сукупності визначають стійкість функціонування та можливі напрями зміни агроекологічного стану ґрунтів.

Для визначення кожного з видів буферності застосовують відповідний метод досліджень, більшість з яких на стадії розробки та апробації. Проте основні методичні засади вивчення буферних властивостей ґрунтів встановлені, а самі методи можуть бути опрацьовані як у лабораторно-модельному, так і у польовому досліді.

8.2. Кислотно-основна буферність (рН-буферність)

Кислотно-основна буферність ґрунту є важливою ґрунтово-хімічною характеристикою, і її визначають як здатність ґрунту протидіяти зміні його активної реакції (рН) під впливом різноманітних чинників (під час взаємодії ґрунту з кислотою або лугом та при розбавленні ґрунтової суспензії).

Оскільки значення рН ґрунту завжди вимірюють у водній фазі, буферність експериментально характеризують як здатність рідкої фази ґрунту, що знаходиться у рівноважному стані (чи у контакті) з твердою фазою, опиратися зміні рН при додаванні кислоти або лугу (рН-буферність).

Буферні властивості ґрунту стосовно кислот і лугів відіграють провідну роль у підтримці екологічної рівноваги не тільки у профілі ґрунту, але й у ландшафті (екосистемі). Від цих властивостей залежить кількість кислотних і основних реагентів, які затримуються у генетичному профілі ґрунту або мігрують з розчином через ґрунт і надходять в інші компоненти екосистеми – біоту, ґрунтоутворні породи, поверхневі і ґрунтові води.

Відомо, що кислотно-основні характеристики ґрунтового розчину здійснюють контроль за міграційною здатністю більшості хімічних елементів, отож без перебільшення можна стверджувати, що кислотно-основна буферність (рН-буферність) – один з чинників, що визначає параметри великого геологічного кругообігу речовин.

Вищезазначені положення є справедливими як для фонових територій, так і для антропогенно перетворених і техногенно забруднених районів.

Крива буферності графічно відображає зміну рН ґрунтової суспензії у результаті додавання до ґрунту кислоти чи лугу. Її будують у таких координатах “рН – кількість доданої кислоти (лугу)”.

Властивості буферних систем, до складу яких входить слабка кислота (основа) і її сіль, кількісно виражають рівнянням Гендерсона – Хассельбаха:

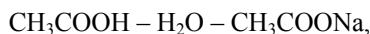
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_s}{C_a},$$

де C_a – концентрація (активність) слабка кислота у буферному розчині; K_a – константа її дисоціації; C_s – концентрація (активність) солі цієї кислоти у тому ж буферному розчині.

Якщо буферну систему представлено слабкою основою та її сіллю, то величину $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$ обчислюють за аналогічним рівнянням, однак замість C_a підставляють C_b – концентрацію (активність) основи і константу її дисоціації K_b :

$$\text{pH} = \text{p}K_b + \lg \frac{C_s}{C_b}.$$

Яскравим прикладом може бути така система:



для якої pH становить:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

У загальній формі це рівняння можна записати так:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{непротонована форма}]}{[\text{протонована форма}]} \frac{(\text{основа})}{(\text{кислота})}.$$

Для іншої системи $\text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ рівняння має такий вигляд:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

Встановлено, що буферні системи відзначаються здатністю підтримувати pH на відносно постійному рівні; додавання до них кислоти чи лугу, у відомих межах, практично не змінює pH. Це пояснюють тим, що при додаванні сильної кислоти, наприклад, до ацетатної буферної суміші протони зв'язуються в молекулу оцтової (ацетатної) кислоти:

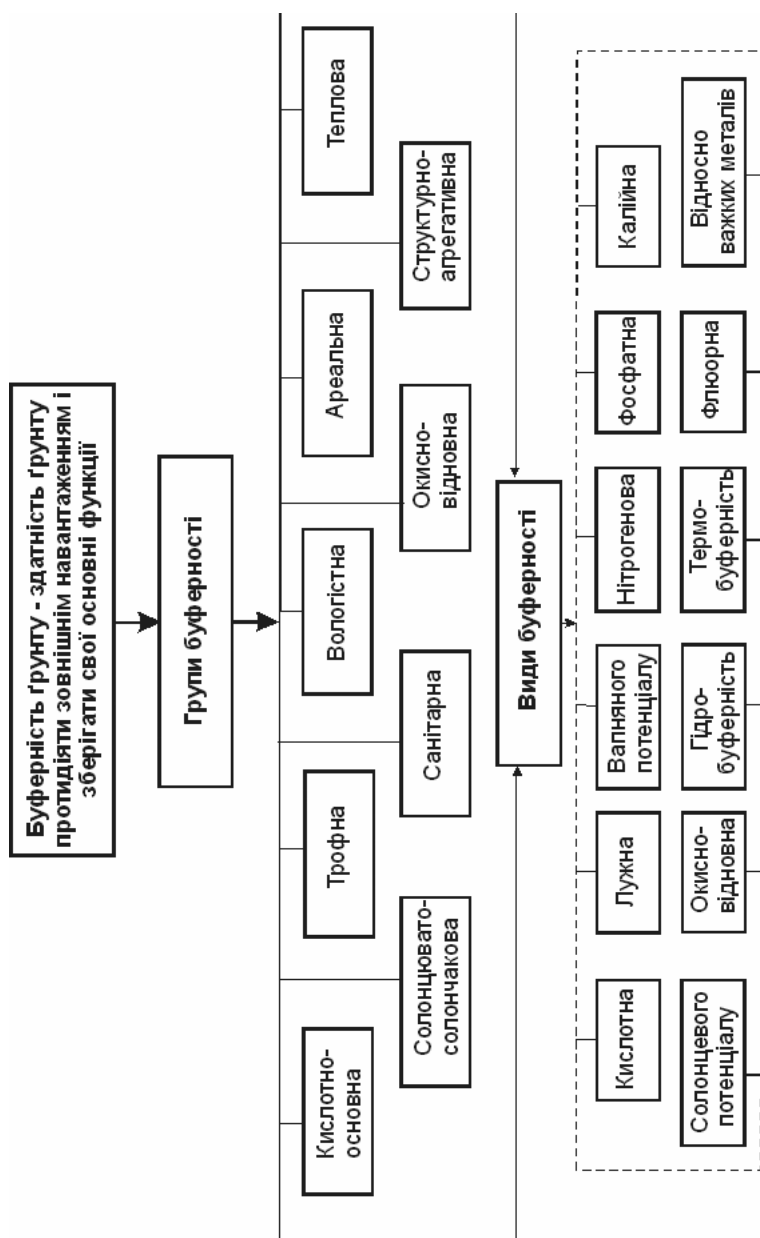
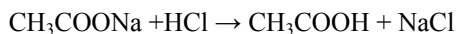


Рис. 8.1. Класифікаційна схема буферності ґрунтів (за Р. С. Трусовським)



і активність іонів Гідрогену майже не змінюється.

Висока буферність проявляється у випадках, коли концентрації компонентів буферного розчину значно переважають введену у розчин кількість сильних кислот або лугів. Окрім цього, необхідно, щоб рН буферного розчину було наближене до $\text{p}K_a$.

Отже, відповідно до рівняння Гендерсона – Хассельбаха, максимальна буферність проявляється тоді, коли відношення $\frac{C_s}{C_a} = 1$, а

відтак рН становить: $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_s}{C_a} = \text{p}K_a + \lg 1 = \text{p}K_a$.

Буферність, як і кислотність ґрунтів, оцінюють за екстенсивними та інтенсивними показниками.

Екстенсивний показник або загальна буферність. Насамперед необхідно зазначити, що деякі автори, зокрема Д. С. Орлов та ін. (1992, 2005), відповідний показник називають *буферною ємністю*. Величину буферної ємності виражають у міліграм-еквівалентах або грам-еквівалентах на одиницю маси ґрунту.

Згідно з визначенням, запропонованим Т. А. Соколовою і спів-авторами (2007), *загальна буферність* – це сумарна кількість кислоти або основи, яку необхідно додати до ґрунтової суспензії або до витяжки з ґрунту при заданому розбавленні, для того, щоб змістити значення рН від *початкового відліку титрування* (рН ПВТ) до певного заданого кінцевого значення, яке є метою і завданням дослідження.

Експериментально встановлено, що будь-який зразок ґрунту за дотримання стандартних умов визначення характеризуватиметься одним індивідуальним показником загальної буферності. Вимірюють цей показник у молях еквівалентів кислоти або основи на одиницю маси ґрунту.

Інтенсивний показник або інтенсивність буферності. *Інтенсивність буферності* обчислюють за формулою:

$$\beta = \frac{dC_i}{d\text{pH}},$$

де β – інтенсивність буферності; dC_i – кількість доданої кислоти (C_a) або основи (C_b), $d\text{pH}$ – зміна рН, яка відбулася унаслідок додавання кислоти чи лугу. В експериментальних умовах інтенсивність буферності розраховують за рівнянням:

$$\beta = \frac{\Delta C_i}{\Delta \text{pH}},$$

де ΔC_i – кількість доданого упродовж дослідів реагенту; ΔpH – реальна виміряна зміна рН у системі, яка відбулася після додавання кислоти чи лугу.

Досліджуваний зразок ґрунту неможливо охарактеризувати одним індивідуальним показником інтенсивності буферності, оскільки при додаванні у систему кислоти чи лугу змінюється рН середовища, що сприяє залученню до буферних реакцій різноманітних буферних компонентів ґрунту, вміст і константи дисоціації яких можуть істотно варіювати. Власне тому інтенсивність буферності упродовж зміни рН не залишається постійною величиною і, зазвичай, залежність інтенсивності буферності або логарифму цієї величини від рН зображають графічно або представляють результати у відповідній табличній формі.

Результати обчислення інтенсивності буферності виражають у молях еквівалентів на одиницю маси ґрунту і на одиницю рН.

Водночас з інтенсивністю буферності Б. П. Нікольський запропонував застосовувати показник, який назвав “*ніддатливістю*” ґрунтів до дії кислот і основ. За фізичним змістом ця величина є оберненою до буферності, тобто $\frac{d\text{pH}}{dC_i}$.

У наукових працях багатьох іноземних авторів при оцінці буферності ґрунтів щодо кислот доволі часто використовують поняття “*кислотонейтралізуюча здатність (КНЗ) ґрунту*”, причому окремо виділяють КНЗ твердих фаз ґрунту і КНЗ ґрунтового розчину – рідкої фази (N. Van Breemen, 1983; B. Ulrich, 1986; G. Sposito, 1989; M. E. Essington, 2004). У першому наближенні поняття КНЗ доволі близьке до поняття буферності, проте за змістом не зовсім ідентичне з ним.

У сучасних іноземних виданнях з хімічного аналізу ґрунтів (M. E. Essington, 2004) пропонують визначати як самостійний показник КНЗ *ґрунтового вбирного комплексу* (ГВК). Його визначають як суму (Σ) обмінних Ca, Mg, K і Na в молях еквівалентів, обчислену на одиницю маси ґрунту.

8.2.1. Потенціометричне титрування – метод вивчення і кількісної оцінки рН-буферності ґрунтів

Найпоширенішим методом при вивченні та кількісній оцінці рН-буферності, тобто буферності ґрунтів стосовно кислот і лугів, є *потенціометричне титрування* кислотою та основою водних ґрунтових суспензій і водних витяжок з ґрунтів.

Застосування потенціометричного титрування у ґрунтознавстві розпочалося ще у першій половині минулого століття і пов'язано з іменами таких вчених, як Д. Л. Аскіназі, Б. П. Нікольський та Д. Бредфілд. У подальшому цей метод у своїй науковій роботі використовували: К. К. Гедройц, А. А. Роде, Н. П. Ремезов, В. А. Чернов, І. С. Кауричев, А. Є. Возбуцька, Д. С. Орлов, Т. А. Соколова, Г. В. Мотузова, П. П. Надточій та ін.

До середини минулого століття метод потенціометричного титрування застосовували винятково для вивчення кислотності ґрунтів. Проте у 60-х роках ХХ ст. цей метод почали широко використовувати для оцінки буферності ґрунтів стосовно кислоти, що пов'язано з усвідомленням проблеми негативного впливу на екосистеми кислих атмосферних опадів у багатьох регіонах планети, які зазнають техногенного забруднення.

Сутність методу потенціометричного титрування полягає у тому, що до відомого об'єму витяжки або суспензії з наперед заданим розбавленням додають певну кількість титранту – кислоти чи лугу (основи), після чого реєструють зміни рН у системі. За результатами титрування будують криві титрування у таких координатах: величина рН – кількість доданого титранту. Також обчислюють загальну буферність та отримують залежності інтенсивності буферності від рН.

Діапазон значень рН зразків ґрунту, у якому проводять титрування, залежить, насамперед, від мети дослідження, однак у більшості випадків недоцільно проводити титрування за межами значень $\text{pH} < 3$ і > 10 . Це зумовлено тим, що за межами вищевказаного інтервалу рН істотний вплив на результати титрування ґрунтових суспензій і витяжок здійснюють буферні властивості води. Окрім цього, при значеннях $\text{pH} < 3$ і > 10 у ґрунті починається інтенсивне розчинення багатьох компонентів та відбуваються інші істотні зміни, які зумовлюють до формування неадекватної природним ґрунтам системи.

Загалом потенціометричне титрування зразків ґрунту провадять двома способами:

- *безперервним потенціометричним титруванням* (БПТ);
- *рівноважним потенціометричним титруванням* (РПТ).

Уніфікованих методик визначення кислотно-основної (рН-буферності) методом потенціометричного титрування не існує, однак при БПТ зміни рН оцінюють через декілька хвилин після додавання титранту, тоді як при РПТ – через значно довший проміжок часу, який вимірюють годинами і навіть добами. Відповідно, БПТ дає змогу реєструвати тільки ті буферні реакції, які відбуваються доволі швидко: значну частину гомогенних реакцій у розчині, частково – реакції катіонного обміну, протонування і депротонування залежних від рН обмінних позицій та дисоціації органо-мінеральних сполук у твердій фазі. Головною перевагою БПТ є можливість додавати титрант невеликими порціями, а, отже, доволі детально вивчати наявні буферні реакції.

Використання РПТ дає змогу детальніше реєструвати реакції катіонного обміну та реакції, які відбуваються повільно, зокрема розчинення деяких важкорозчинних компонентів. Певні обмеження методу пов'язані з відсутністю деталізації буферних реакцій, як при БПТ, оскільки титрант додають великими порціями. Крім цього, унаслідок збільшення тривалості взаємодії з титрантом у системі *грунт – розчин* можуть виникати вторинні реакції, які істотно утруднюють інтерпретацію результатів титрування.

Центральною проблемою, яка виникає при інтерпретації результатів БПТ і РПТ, є те, що *грунт* – система полідисперсна, полікомпонентна і поліфункційна. Це зумовлює наявність у ньому великої кількості буферних компонентів, які до того ж мають надто подібні константи дисоціації. Унаслідок вищезазначеного крива титрування зразків ґрунту має похилу форму без будь-яких точок перегину і платоподібних ділянок, які можна було б зачислити до індивідуальних особливостей буферних компонентів. Достовірна ідентифікація буферних реакцій, що відбуваються у процесі БПТ і РПТ, потребує виконання додаткових спеціальних експериментів, які фіксуватимуть різноманітні ґрунтово-хімічні характеристики упродовж титрування.

Способи представлення результатів безперервного потенціометричного титрування. За результатами титрування водної суспензії ґрунту або витяжки з ґрунту будують ***криву БПТ***. Приклад вигляду кривої БПТ зображено на рис. 8.2. На цьому рисунку бачимо, що зразок ґрунту володіє кислотно-основною буферністю (рН-буферністю), оскільки потребує додавання значно більших кількостей кислоти чи

основи для досягнення певних значень рН порівняно з системою, яка фактично позбавлена буферності (суспензія відмитого кварцового піску у дистильованій воді).

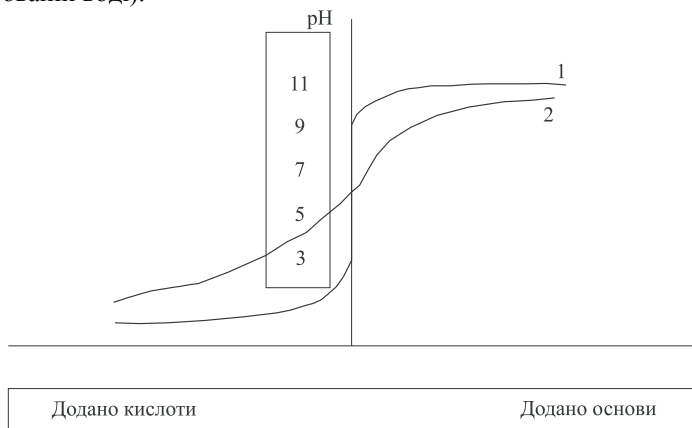


Рис. 8.2. Криві титрування суспензії кварцового піску у дистильованій воді (крива 1) і водної суспензії зразка ґрунту (крива 2)

Традиційно як загальний інтегральний показник кислотно-основної буферності (рН-буферності) використовують величину площі фігури, що утворюється між кривими потенціометричного титрування водної суспензії зразка ґрунту і водної суспензії відмитого кварцового піску. Водночас за даними титрування отримують і більш детальну інформацію про кислотно-основну буферність ґрунту.

За результатами титрування будують графік залежності інтенсивності буферності від рН. Використовуючи такий графік, можна виявити області рН з максимальним значенням β , а тоді вже діагностувати наявність тих чи інших буферних компонентів з відомими значеннями констант дисоціації.

Результати БПТ і РПТ представляють також у формі таблиць. До неї вносять значення рН початкового відліку титрування (рН ПВТ), буферність вибраних інтервалів значень рН і загальну буферність у вибраному діапазоні значень рН. За необхідності таблицю можна доповнити даними про запаси буферних компонентів як у генетичному горизонті, так і у профілі ґрунту загалом.

І, нарешті, у таблиці відображають відсотки буферності у кожному інтервалі значень рН від загальної буферності при титруванні кислотою від рН ПВТ до 3 і від рН ПВТ до 10 при титруванні основою. Такі

обчислення наочно відображають *структуру буферності* – тобто її розподіл у різних інтервалах значень рН.

Для унаочнення вищезазначених особливостей оформлення результатів БПТ і РПТ наводимо дані С. Є. Іванової (1998) у табл. 8.1.

Таблиця 8.1

**Буферні характеристики водної суспензії
горизонтів *HE* і *Eh* підзолистого ґрунту**

Буферність до кислоти, ммоль-екв/кг			рН ПВТ	Буферність до основи, ммоль-екв/кг							
Інтервали значень рН				Інтервали значень рН							
Σ	4 – 3	5 – 4		4 – 5	5 – 6	6 – 7	7 – 8	8 – 9	9 – 10	Σ	
Горизонт <i>HE</i>											
98,0	84,0 (91)	6,0 (9)	4,42	17,0 (2)	37,3 (7)	75,3 (13)	99,0 (18)	117,3 (21)	215,0 (39)	560,9	
Горизонт <i>Eh</i>											
17,0	11,0 (65)	6,0 (35)	4,24	3,6 (3)	10,0 (8)	17,0 (13)	23,0 (18)	31,7 (24)	45,3 (34)	130,6	

П р и м і т к а . У дужках вказані % буферності у даному інтервалі значень рН від загальної буферності.

Як бачимо з табл. 8.1, за абсолютними величинами буферності до основ горизонти *HE* і *Eh* істотно відрізняються, однак за структурою буферності вони майже однакові. Отож обидва горизонти характеризуються наближеним співвідношенням кислотних компонентів різної сили.

Буферність до кислоти має у горизонтах *HE* і *Eh* різну структуру – у горизонті *Eh* міститься відносно більше (35 %) компонентів з більшою основною силою, які титруються в інтервалі значень рН 5–4, ніж у горизонті *HE* (9 %).

З рН-буферністю тісно пов'язана буферність вапняного потенціалу (рН–0,5 рСа), який використовують для діагностики фізико-хімічних властивостей ґрунту. Встановлено, що він має пряму залежність зі ступенем насичення ґрунтів основами (Н. А. Кануннікова, 1987).

Методика, запропонована Р. С. Трускавецьким та ін. (2003), дає змогу поєднати в одному аналізі визначення рН-буферності, буферності вапняного і солонцевого (рН–0,5 рСа) потенціалів ґрунту. Крім цього, завдяки розробленій спеціальній комп'ютерній програмі “Buff-pH” усі розрахунки площ і оціночних показників буферних властивостей виконують автоматизовано.

Буферність непорушених природних ґрунтів істотно відрізняється від буферності визначеної в окремих зразках ґрунту в лабораторних умовах. У лабораторії визначають певну статичну характеристику зразка ґрунту, оскільки у непорушеному ґрунті безперервно відбуваються різноманітні процеси, а зразок ґрунту – це статична субстанція. У природних умовах буферність залежить не тільки від твердих фаз ґрунту, але й від наявних у ньому живих організмів, від інтенсивності низхідних і висхідних потоків вологи, які постійно порушують урівноваженість ґрунтово-хімічної ситуації тощо. У вищезазначених умовах буферність є динамічним показником і характеризує здатність ґрунтів не тільки протидіяти зміні рН при додаванні кислоти чи основи, але і відновлювати вихідне значення рН.

8.2.2. Базові буферні реакції у ґрунті.

Концепція буферних зон

Головні теоретичні положення стосовно базових реакцій та механізмів взаємодії ґрунтів з кислотними реагентами розроблено ще 80-х роках минулого століття німецькими науковцями Б. Ульріхом (B. Ulrich, 1983) і У. Швертманом (U. Schwertmann, 1987). Відповідні наукові пошукування були зумовлені проблемою негативного впливу кислих атмосферних опадів (переважно дощів) на ґрунти та інші компоненти довкілля.

Вищезазначені теоретичні положення у наш час відомі як ***концепція буферних зон***, згідно з якою у процесі взаємодії з кислотою ґрунт проходить декілька послідовних стадій, які Б. Ульріх називає “буферними зонами”. Кожна зона характеризується визначеним інтервалом значень рН, домінуючою (базовою) буферною реакцією, певною ємністю і швидкістю буферної реакції. Окремо враховується параметр, який показує концентрацію у розчині токсичних сполук Алюмінію.

Карбонатна буферна зона. Ця зона спостерігається тільки у ґрунтах з певним вмістом карбонатів та значенням рН водної суспензії $> 6,2$. Базова буферна реакція – розчинення карбонатів. Ємність цієї буферної зони у верхньому шарі 0–10 см становить ≈ 150 кмоль/га на 1 % CaCO_3 . Реакція розчинення карбонатів є відносно швидкою реакцією. Концентрація Al у розчині ніколи не досягає токсичного для біоти рівня.

Силікатна буферна зона. Відповідає інтервалу значень рН від 6,2 до 5. Домінуюча буферна реакція – розчинення силікатів. Ємність цієї буферної зони залежить від мінералогічного складу ґрунту, проте середньостатистичний показник у верхньому шарі 0–10 см становить ≈ 75 кмоль/га на 1 % силікатів. Враховуючи те, що у більшості ґрунтів силікати складають основну частину твердої фази ґрунту, ємність

силікатної буферності вважають практично необмеженою. Швидкість розчинення силікатів надзвичайно мала, її вимірюють величинами 0,2–2 кмоль/га/рік. Концентрація токсичних для біоти сполук Al не досягає критичних значень.

Катіонно-обмінна буферна зона. Ця буферна зона відповідає діапазону значень pH від 4,2 до 5. Базова буферна реакція – витіснення протоном обмінних основ з ГВК. Буферну ємність цієї зони у верхньому шарі (0–10 см) вимірюють у середньому величиною 7 кмоль/га на 1 % мулистій фракції, за умови, що вона містить тільки мінеральні компоненти. Якщо носіями обмінних позицій є також органічна речовина, то ця величина може бути у декілька разів вищою. Швидкість буферних реакцій порівняно велика, і здебільшого вони відбуваються практично миттєво. Концентрація сполук Al у ґрунтовому розчині може бути токсичною для біоти.

Алюмінієва буферна зона. Характеризується значенням $\text{pH} < 4,2$. Головним буферним механізмом є витіснення протоном у розчин Алюмінію. Останній може бути представлений у вихідних зразках тонкодисперсними аморфними гідроксидами, комплексами Al з органічними лігандами, прошарками гідроксиду Алюмінію у ґрунтових хлоритах, а також Al, що входить до складу кристалічних ґраток глинистих мінералів. Ємність цієї буферної зони у верхньому 0–10 см шарі оцінюють величиною 100–150 кмоль/га на 1 % глинистих мінералів. Швидкість реакцій розчинення може істотно змінюватися залежно від ступеня дисперсності мінералів – носіїв Алюмінію. Концентрація Al у ґрунтовому розчині відповідає токсичному рівню для більшості представників біоти.

Залізна буферна зона. Відповідає значенням $\text{pH} < 3,2$. Домінуюча буферна реакція – розчинення різноманітних сполук Fe. Буферна ємність цієї зони та швидкість буферних реакцій змінюються у широких межах, залежно від вмісту і ступеня дисперсності сполук Феруму. Концентрація Al і Fe у ґрунтовому розчині є високотоксичною для більшості рослинних угруповань.

Запропоновані Б. Ульріхом (1983) основні положення про буферні зони істотно доповнено У. Швертманом (1987), який особливо підкреслював визначальну буферну роль реакцій протонування залежних від pH обмінних позицій. Відомо, що носіями цих позицій у складі твердої фази ґрунтів є різноманітні функціональні групи специфічних і неспецифічних органічних кислот, гідроксильні групи на поверхнях дисперсних частинок гідрооксидів Fe і Al, алофанів, імоголіту і, нарешті, бокові відшарування на глинистих кристалах.

Реакції протонування супроводжуються зміною поверхневого заряду твердих ґрунтових частинок і відбуваються у доволі широкому діапазоні значень рН.

Схематично концепцію буферних зон Б. Ульріха з доповненнями У. Швертмана представлено у табл. 8.2.

Таблиця 8.2

Буферні зони за Ульріхом - Швертманом

(за U. Schwertmann, 1987)

Компоненти ґрунту, які визначають буферність до кислоти	Базова реакція	Діапазон значень рН	Зміни у хімічних властивостях ґрунту
Карбонати лужних і лужноземельних металів	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	8 – 6,5 7 – 4,5	Вилугування CaCO_3 з ґрунту у формі $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
Носії заряду залежного від рН: - глинисті мінерали - гумінові речовини	$\text{ГМ-OH}] \text{M} + \text{H}^+ \rightarrow \text{ГМ-OH}_2 + \text{M}^+$ $\text{ГМ-OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{ГМ-OH}_2^+$ $\text{R-COOM} + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-COOH} + \text{M}^+$ $\text{R-NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-NH}_3^+$	8 – < 5 6 – 3 6 – < 3	Втрата обмінних катіонів, протонування залежного від рН заряду
Силікати: - первинні силікати - глинисті мінерали без постійного заряду - глинисті мінерали з постійним зарядом: в октаедрах у тетраедрах	$-(\text{SiO})\text{M} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SiOH} + \text{M}^+$ $-(\text{SiO})_3\text{Al} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_3 + \text{Al}^{3+}$ $\text{Mg}(\text{O,OH})_2\text{M} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $\text{AlO}_2\text{M} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$	< 7 < 4,5	Вивільнення катіонів. Руйнування глинистих мінералів, зниження ЕКО, втрата обмінних катіонів
Оксиди-гідроксиди: - гідроксиди Al (з врахуванням прошарків гідрооксиду Al у ґрунтових хлоритах) - оксиди і гідроксиди Fe без відновлення - оксиди і гідроксиди Fe з відновленням - оксиди і гідроксиди Mn з відновленням	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $4\text{FeOOH} + \text{CH}_2\text{O} + 8\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	< 4,8 < 3	Наявність Al^{3+} у розчині та обмінній формі, підвищення ЕКО. Наявність Fe^{3+} у розчині та обмінній формі. Наявність Mn у розчині та обмінній формі

У разі проведення безперервного потенціометричного титрування кислотою зразків ґрунту зазвичай ідентифікують такі базові буферні реакції: розчинення карбонатів, катіонного обміну, а також реакції протонування залежних від рН обмінних позицій.

До базових буферних реакцій належать також реакції, що відбуваються при взаємодії ґрунтів з основами.

Унаслідок взаємодії ґрунту з основами спостерігається нейтралізація наявних у ньому кислотних компонентів. До того ж, чим вищими є значення рН, тим більш слабкокислі компоненти вступають у буферні реакції.

Попередньо зазначено, що основними носіями кислотності є Гідроген і Алюміній, які розміщені у сорбційних центрах глинистих мінералів, органічних і органо-мінеральних сполук.

Встановлено, що у процесі насичення глинистих мінералів Гідро-геном вони спонтанно і достатньо швидко переходять у форму, насичену Al або Al і Mg. Тільки мінерали монтморилонітової групи зберігають на обмінних позиціях деяку кількість H^+ упродовж певного періоду (дні, тижні).

Ще у 60–80-х роках минулого століття у серії публікацій, присвячених вивченню буферних властивостей глинистих мінералів, зазначали, що за кривими їхнього титрування можна виділити три буферні компоненти різної кислотної сили. До першого сильно кислотного компонента зазвичай зараховували обмінний протон. Другим компонентом, що титрувався при більш високих значеннях рН, був обмінний Алюміній. Походження третього, найбільш слабкокислотного буферного компонента, було і залишається дискусійним питанням. Здебільшого автори вважають, що цей компонент представлений гідроксополімерами Алюмінію.

На рис. 8.3, для прикладу, зображено криву титрування монтморилоніту основою. Монтморилоніт наперед був насичений Гідро-геном шляхом обробітку його кислотою. На кривій виокремлено три точки напівнейтралізації, які відповідають трьом компонентам різної кислотної сили – обмінному протону ($pH \approx 4$), обмінному Алюмінію ($pH 6,5$) та гідроксополімерам Алюмінію (точка напівнейтралізації – $pH 8,5$).

Унаслідок взаємодії органічної речовини ґрунтів з основами відбувається реакція нейтралізації протонів, які є складовими функціональних груп гумусових кислот. Дані стосовно загальної кислотності та кислотності окремих функціональних груп, яку можуть забезпечити гумінові і фульвокислоти, наведено у табл. 8.3.

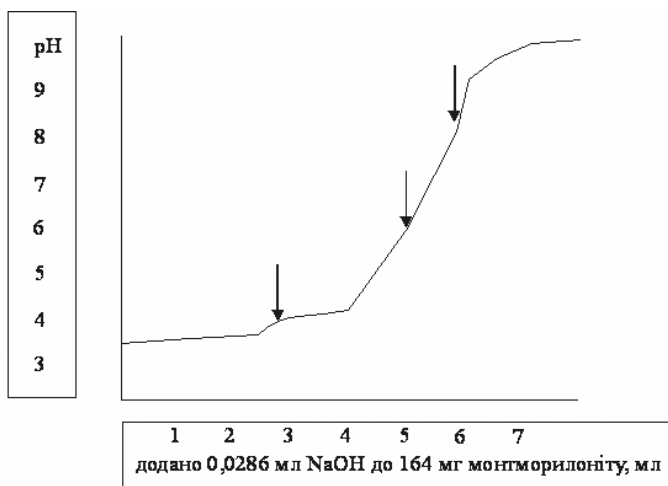


Рис. 8.3. Крива титрування монтморилоніту попередньо обробленого кислотою (за У. Швертманом і Дж. Джексоном, 1963)

Аналіз даних, наведених у табл. 8.3, дає підстави зробити такі висновки:

- ФК здатні забезпечити більшу кислотність, ніж ГК;
- максимальна кислотність у складі ФК характерна для карбоксильних груп, тоді як для ГК роль карбоксильних груп і фенольних гідроксидів практично однакова;
- крайні значення кислотності, яку здатні забезпечити різні функціональні групи, інколи відрізняються між собою більше, ніж на порядок.

Таблиця 8.3

Середні і крайні значення загальної кислотності і кислотності окремих функціональних груп ГК і ФК різних ґрунтів, моль/кг

(за Ф. Дж. Стівенсоном, 1994)

Функціональні групи	Гумінові кислоти (ГК)		Фульвокислоти (ФК)	
	середні	крайні	середні	крайні
Загальна кислотність	67	56–89	103	64–142
Карбоксильні групи	36	15–57	82	52–112
Фенольні ОН-групи	39	21–57	30	3–57
Спиртові ОН-групи	26	2–49	61	26–95
Карбонільні групи	29	1–56	27	12–42

Останнє пояснюють відсутністю єдиної методики виділення препаратів гумусових кислот та визначення функціональних груп.

Основна частина карбоксильних груп титрується в інтервалі значень рН 4–5, основна частина аміногруп – в інтервалі значень рН 8–8,5 і основна частина фенольних гідроксидів – при значеннях рН > 9.

Отже, карбоксильні групи виявляються найбільш сильнокислотними, а фенольні гідроксиди – найбільш слабкокислотними компонентами серед функціональних груп.

8.3. Окисно-відновна буферна здатність ґрунту

Основні теоретико-методологічні засади оцінки окисно-відновних буферних властивостей ґрунтів розроблені доволі детально. Серед багатьох наукових публікацій, присвячених цій тематиці, можна виокремити праці В. І. Савича (1980), В. І. Савича, І. С. Кауричева, Г. П. Латфуліна (1980), І. С. Кауричева і Д. С. Орлова (1982) та ін.

Загалом здебільшого автори під *окисно-відновною буферністю* розуміють здатність ґрунту протидіяти зміні окисно-відновного потенціалу Eh унаслідок впливу будь-яких зовнішніх чинників: вологості, температури, реакції середовища, органічних добрив тощо. Водночас здатність ґрунту протидіяти зміні окисно-відновного потенціалу Eh унаслідок внесення до нього окисників чи відновників називають *буферною ємністю*.

Окисно-відновну буферну здатність ґрунту обчислюють за даними сезонної динаміки Eh у польових умовах вегетаційного та лабораторно-модельного експериментів. Її виражають як величину зміни Eh (мВ) ґрунту при зміні температури (t^0) на 1^0C , вологості на 1 % від польової вологості (W) упродовж однієї доби (Z), тобто:

$$B_z = \frac{\Delta Eh}{\Delta Z}; B_w = \frac{\Delta Eh}{\Delta W}; B_{t^0} = \frac{\Delta Eh}{\Delta t^0}.$$

ОВ-буферність неоднакова у різних інтервалах зволоження і температури та залежить також від тривалості проходження процесу. Для її визначення у модельних дослідях раціонально застосовувати такі лімітовані чинники впливу:

- залежно від температури (t^0): 0–5; 10–25; 25–40 ^0C ;
- залежно від вологості (% від ПВ): < 40; 40–60; 60–80; 80–100 і > 100 % (у випадку тимчасового затоплення ґрунтів).

Розрізняють ОВ-буферність у прямому та зворотньому процесах реакції, тобто в умовах зволоження (позитивне крило) і висушування (негативне крило) ґрунту, при підвищенні та зниженні температури тощо.

У землеробській практиці і меліорації ґрунтів надзвичайно важливо знати, які умови у ґрунті при підвищеній вологості зумовлюють розвиток анаеробного процесу. Це можливо виявити за допомогою показників ОВ-буферності, що визначають шляхом компостування ґрунту упродовж 5-ти діб за дотримання оптимальних гідротермічних умов: $t - 20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, вологість $100\text{ } \% \pm 5\text{ } \%$ від польової вологоємності (Р. С. Трускавецький, 2003).

Для порівняння різних за ОВ-буферністю ґрунтів рекомендують два способи розрахунків:

1. Показник буферності (Б %) обчислюють у відносних величинах, а саме:

$$\text{Б } \% = \frac{\Delta \text{Б} \cdot 100}{E_{\text{вих}}},$$

де $\Delta \text{Б}$ – зміна Eh за добу, мВ.

2. Екстраполюють величину буферності на стандартний ґрунт з рН 6,5:

$$Eh_{\text{pH}6,5} = Eh_1 + x \cdot (\text{pH}_1 - 6,5),$$

де x – експериментально встановлена зміна Eh при збільшенні рН ґрунту на одиницю. У середньому ця величина становить ≈ 59 мВ (змінюється у межах від 20 до 100 мВ).

Після визначення Eh ґрунту на початку і наприкінці досліді встановлюють стандартний показник буферності за такими градаціями:

- 1) надто висока ОВ-буферність – до 2,5 %;
- 2) висока ОВ-буферність – 2,5–5,0 %;
- 3) середня ОВ-буферність – 5,0–10,0 %;
- 4) низька ОВ-буферність – 10,0–15,0 %;
- 5) дуже низька ОВ-буферність – $> 15,0\text{ } \%$.

Буферну ємність ґрунту визначають за кількістю його складових, які піддають окисненню чи відновленню при відповідних значеннях окисно-відновного потенціалу. Для визначення цього параметра застосовують метод електрохімічного окиснення і відновлення при дотриманні заданих показників Eh і рН. В окремих випадках допускають використання методу потенціометричного титрування.

Експериментально встановлено, що у гідроморфних ґрунтах ОВ-буферна ємність значно вища в окисному інтервалі, а в аутоморфних – у відновному.

Вищезазначені методичні підходи стосовно вивчення окисно-відновної буферної здатності або ОВ-буферності ґрунтів успішно

використовують у ґрунтово-географічних дослідженнях в системі моніторингу довкілля, у ґрунтово-генетичних дослідженнях закономірностей глейових процесів, у ґрунтово-меліоративних обстеженнях заболочених і осушених ґрунтів тощо.

8.4. Буферна здатність ґрунтів стосовно важких металів

Джерелом можливого “надкларкового” накопичення важких металів у ґрунтах слугують різноманітні техногенні викиди і скиди, внесення добрив, меліорантів, речовин хімічного захисту рослин тощо. Докладніше про хімічне забруднення ґрунтів, зокрема, важкими металами висвітлено у дев’ятому розділі цього навчального посібника.

Сучасні методичні підходи щодо вивчення буферності ґрунту стосовно важких металів відображено у таких наукових працях: В. А. Ковда (1985), Хуа Ло (1991), Г. В. Мотузова (1994), В. Б. Ільїн (1995), Я. В. Пашенко (1996), Д. С. Орлов і О. С. Безуглова (2000), Д. В. Ладоніна (2002) та ін.

Теоретико-методологічні засади вивчення буферності ґрунту стосовно важких металів ще цілковито не розроблені, отож безліч питань залишається не вирішеними і дискусійними.

Відомою є методика визначення буферності ґрунту стосовно важких металів, розроблена лабораторією родючості кислих і гідроморфних ґрунтів ННЦ “Інституту ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського” (Р. С. Трускавецький, 2003). Вона ґрунтується на теоретичних принципах буферності ґрунтів і передбачає необхідність виконання трьох важливих і пов’язаних між собою етапів робіт.

На першому етапі проводять лабораторно-аналітичні дослідження динаміки іммобілізації – мобілізації важких металів у досліджуваному ґрунті. На підставі даних цієї динаміки здійснюють побудову кривих буферності для кожного елемента окремо та проводять їхній аналіз.

Другий етап пов’язаний з встановленням реакції тест-рослин на поступове підвищення масової частки важких металів у ґрунтовому середовищі (мікролабораторний або ж вегетаційний дослід). Визначають дефіцитну, оптимальну і надмірну (токсичну) масову частку важких металів у ґрунтовому середовищі.

На третьому етапі, використовуючи результати першого і другого етапів, розробляють графічну модель діагностики і прогнозування зміни рухомих форм важких металів у досліджуваному ґрунті.

У таблиці 8.4 наведено зростаючі об'єми навантажень на ґрунт солей важких металів, які експериментально обґрунтовані і запропоновані для поетапного додавання та їхньої взаємодії з ґрунтом з метою одержання генетично притаманної цьому ґрунту кривої буферності стосовно важких металів. При цьому розчини солей Цезію, Кадмію, Купруму і Цинку готують у суміші, а Стронцію і Плюмбуму – окремо, оскільки вони несумісні з попередньою групою.

Таблиця 8.4

**Величини послідовно зростаючих навантажень важких металів на ґрунти
для визначення параметрів їхньої буферності
(за Р. С. Трускавецьким, 2003)**

Важкі метали	Атомна маса	ГДК*, мг/кг	Серія навантажень, мг/кг ґрунту					
			1	2	3	4	5	6
Плюмбум (Pb)	207,19	32	0	30	60	120	240	480
Кадмій (Cd)	112,40	-	0	5	10	20	40	80
Купрум (Cu)	63,50	53	0	20	40	80	160	320
Цинк (Zn)	65,37	100	0	70	140	280	560	1120
Цезій (Cs)	55,10	20	0	20	40	80	160	320
Стронцій (Sr)	87,62	15	0	20	40	80	160	320
Манган (Mn)	54,94	1500	0	750	1500	2000	2500	3000

* ГДК – існуючі гранично-допустимі концентрації ВМ у ґрунтах (валові форми), мг/кг сухого ґрунту.

Зважаючи на агроекологічну небезпеку у більшості випадків надлишку у ґрунтах важких металів, перебіг процесів їхньої трансформації повинен здійснюватись у строго оптимальних і визначених природою параметрах. Діагностику та оптимізацію цих параметрів найефективніше як в екологічному, так і біопродукційному вимірах необхідно здійснювати за моделями буферності ґрунтів стосовно важких металів.

Контрольні запитання:

1. Що таке хімічна буферна здатність ґрунтів?
2. Що таке буферність ґрунту?
3. Що таке кислотно-основна буферність (рН-буферність) ґрунту?
4. Які види буферності ґрунтів належать до класифікаційної системи?
5. Що таке буферна ємність?
6. Назвіть екстенсивні та інтенсивні показники буферності.
7. Які буферні зони, за Ульріхом – Швертманом, виділяють у ґрунті?
8. Що називають окисно-відновною буферною здатністю ґрунту?
9. Що таке структура буферності?
10. Назвіть стандартні показники буферності, які встановлюють після визначення E_h ґрунту на початку і наприкінці дослідів.
11. Які лімітовані чинники впливу раціонально застосовувати для визначення ОБ-буферності у модельних дослідках?
12. Які способи розрахунків рекомендують для порівняння різних за ОБ-буферністю ґрунтів?
13. Яка реакція є домінуючою при взаємодії органічної речовини ґрунтів з основами?
14. На чому ґрунтується методика визначення буферності ґрунту стосовно важких металів, розроблена лабораторією родючості кислих і гідроморфних ґрунтів ННЦ “Інституту ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського”?
15. Виконання яких важливих і пов’язаних між собою етапів робіт передбачає методика визначення буферності ґрунту стосовно важких металів, розроблена лабораторією родючості кислих і гідроморфних ґрунтів ННЦ “Інституту ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського”?

МІКРОЕЛЕМЕНТИ І ХІМІЧНЕ ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТІВ

Вміст мікроелементів у рослинах, їхній вплив на ріст, розвиток, кількісну і якісну продуктивність сільськогосподарських культур визначається вмістом мікроелементів у ґрунтах, який, своєю чергою зумовлений чинниками ґрунтоутворення, що визначають процеси розчинності й осадження речовин, міграції, акумуляції та перерозподілу мікроелементів у ґрунтовому профілі. Від цього залежить відповідний склад мікроелементів та їхній розподіл у генетичних горизонтах різних типів ґрунтів.

Окрім чинників ґрунтоутворення, на вміст мікроелементів у ґрунтах промислово розвинутих регіонів значний вплив має антропогенний чинник.

Надмірне накопичення мікроелементів у ґрунтах прилеглих до підприємств територій зумовлює до негативного впливу на рослини, ґрунтову біоту і загалом екологічну якість урожаю сільськогосподарських культур.

Отож виникає нагальна необхідність визначення природного вмісту мікроелементів у зональних ґрунтах основних типів, закономірностей їхнього географічного поширення і розподілу у ґрунтовому профілі. Вирішення поставлених питань може стати основою для розробки заходів із використання мікродобрих у сільськогосподарському виробництві, а також визначення рівня техногенного тиску при геохімічному обстеженні забруднених територій.

9.1. Мікроелементи у ґрунтах та їхня участь у ґрунтоутворенні

До *мікроелементів* зачисляють *хімічні елементи облігантні (обов'язкові) для рослинних і тваринних організмів, вміст яких у ґрунтах вимірюється величинами порядку $n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-5}$ %* (за А. П. Виноградовим). У літературних джерелах ці елементи називають також: “малі” (Ф. Кларк), “рідкісні” (В. В. Гольдшміт), “розсіяні” (А. Є. Ферсман) тощо.

Наведене вище кількісне визначення є доволі умовним, оскільки деякі хімічні елементи, зокрема Ферум (Fe), Манган (Mn) та ін., водночас можуть відігравати роль як макроелементів, так і мікроелементів. За

пропозицією Е. П. Троїцького, до мікроелементів необхідно зачислити тільки ті елементи, які є ініціаторами та активаторами біохімічних процесів і за допомогою яких здійснюється регулювання ферментативних функцій.

Отже, термін “*мікроелемент*” підкреслює не стільки кількісний вміст хімічного елемента, скільки його ергічний характер у зв’язку з тим, що особливості дії мікроелементів у фізико-біологічних процесах проявляються у впливі на їхнє поводження як біологічних активаторів.

Мікроелементи займають особливе місце у хімії ґрунтів, виконуючи важливу фізіологічну функцію. Встановлено, що кількість елементів і сполук у різних ситуаціях може відігравати як позитивну, так і негативну роль. Деякі речовини у незначних кількостях необхідні для нормального розвитку організмів, проте у підвищених – діють на них токсично. Такий дуалістичний вплив хімічного складу довкілля (зокрема, і ґрунтового-екологічного) на живі організми спостерігається для будь-яких речовин, однак найконтрастніше це виявляється на прикладі мікроелементів.

До мікро- та ультрамікроелементів належать усі елементи 5-го, 6-го і 7-го періодів Періодичної системи Д. І. Менделєєва, більша частина елементів 4-го періоду і деякі елементи 2-го періоду.

Вчення про мікроелементи створене і висвітлене у наукових працях таких вчених: В. І. Вернадського, А. П. Виноградова, В. В. Ковальського, В. А. Ковди, Р. Мітчела, А. Пейджа, Х. Боуена, Дж. Ходсона та ін. Наукові дослідження перелічені вище автори виконували не тільки з метою визначення загального вмісту мікроелементів у ґрунтах та інших компонентах біосфери, форм їхніх сполук у ґрунтах і закономірностей їхньої міграції та акумуляції, але й з метою вивчення впливу надлишку або дефіциту мікроелементів на розвиток живих організмів.

До мікроелементів, зазвичай, зачисляють **Li, B, F, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Rb, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, I, Cs, W, Au, Bi**. Частка усіх мікроелементів у ґрунтах становить $\approx 0,5\%$ (рис. 9.1). Інші елементи, які характеризуються незначним вмістом у ґрунтах, часто зачисляють до потенційно токсичних елементів.

Згідно з ГОСТ 17.4.1.02-83, до першого класу небезпеки належать **As, Cd, Hg, Se, Pb, F, бенз(а)пірен і Zn**, який є одним з найважливіших мікроелементів. У зв’язку з цим необхідно зазначити, що будь-які елементи за умови їхнього високого вмісту є токсичними, а “*токсичні*” елементи у дуже малих концентраціях не діють токсично на живі

організми. Отже, відповідно до висловлювань професора Д. С. Орлова, немає токсичних елементів, а є їхні токсичні концентрації.

За В. А. Ковдою, практично для кожного елемента існують чотири рівні концентрацій: *дефіцит елемента, оптимальний вміст, підвищений (припустимий) вміст і дуже високий (летальний)*. Тобто при дефіциті вмісту елемента для живих організмів його розглядають як мікроелемент, а при надлишку вважають забруднювачем.

Порогові концентрації мікроелементів у ґрунтах, згідно з якими стає можливим виділення регіонів, де проявляється їхня порогова дія на людину, тварини і рослини, встановили В. В. Ковальський і Г. А. Андріанова (1970).

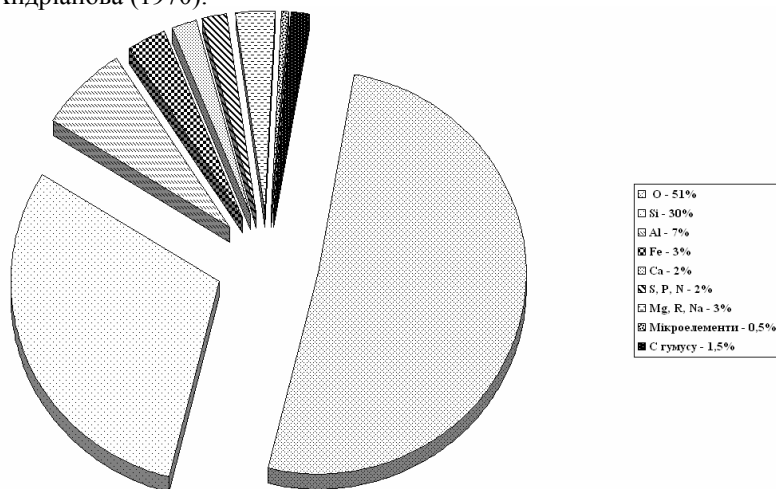


Рис. 9.1. Середній вміст у ґрунтах різноманітних хімічних елементів (за Д. С. Орловим, 1998)

Величини порогових концентрацій мікроелементів у ґрунтах (мг/кг) наведено у таблиці 9.1.

Таблиця 9.1

Порогові концентрації мікроелементів у ґрунтах, мг/кг

Хімічний елемент	Нижній пороговий вміст	Оптимальний	Верхній пороговий вміст
Cu	До 6–15	15–60	60
Co	До 2–7	7–30	30
Zn	До 30	30–70	70
Mn	До 400	400–3000	3000
Mo	До 1,5	1,5–4,0	4,0
Sr	–	0–60–100	60–100
B	До 3–6	3–6–30	30

Згідно з даними табл. 9.1, найнижчими пороговими концентраціями у ґрунтах характеризуються такі мікроелементи, як Молибден, Кобальт, Купрум і Бор, а найвищими – Стронцій, Манган, Цинк і Купрум.

Вміст мікроелементів у ґрунтах зазвичай виражають не у відсотках, а у мг/кг або, згідно з європейськими нормативами, у *ppm* (у частках на мільйон, що відповідає прийнятій в Україні розмірності мг/кг).

Дані про середній вміст деяких мікроелементів у ґрунтах, умови їхнього поширення та акумуляції, форми сполук, особливості взаємодії з мінеральними й органічними речовинами та доступність для живлення рослин відображено у таблиці 9.2.

Як бачимо з табл. 9.2, здебільшого наявні у ґрунті мікроелементи є нерухомими або малорухомими, а відтак – недоступними для живлення рослин. Рухомі сполуки Cu, Co, Mn (доступні рослинам) становлять тільки 10–25 % від їхньої загальної кількості, частка доступних сполук Zn і Mo становить менше 1 %.

Таблиця 9.2

Середній вміст деяких мікроелементів у ґрунтах, мг/кг (за М. Б. Кіркхем)

Елемент	Загальний вміст	Рухомі форми	Примітка
1	2	3	4
Ag	0,1 (0,1–5)	0,02 (0,01–0,05)	Міцно зв'язане з органічними і мінеральними компонентами, у рослинах зазвичай менше 0,01 мг/кг
As	6 (0,1–40)	2,7 (0,03–11)	Акумулюється в мулистій фракції, токсичний для ссавців
Au	1	-	-
B	10 (2–130)	1,9 (0,01–130)	Накопичується в засолених і лужних ґрунтах; токсичний за підвищеної концентрації
Ba	500 (100–3500)	138 (4–3500)	Поширений поблизу гірських виробіток; токсичний за підвищеної концентрації
Be	6 (0,1–40)	-	За дією подібний до Al, у рослинах не накопичується
Br	5 (1–10)	-	Зазвичай зв'язаний із органічними речовинами
Cd	0,5 (0,01–0,7)	0,06 (0,01–0,5)	Один із найтоксичніших елементів
Ce	50 (30–50)	-	-
Cl	100	10 (7–50)	Простежується в засолених і лужних ґрунтах
Co	8 (1–40)	1,1 (0,001–15,4)	Характеризується підвищеним вмістом у ґрунтах, які сформувалися на базальтах і серпентинах

Продовження табл. 9.2

1	2	3	4
Cr	100 (5–3000)	0,3 (0,01–3,9)	Акумулюється в корінні, вміст у рослинах зазвичай не перевищує 1 мг/кг
Cs	6 (0,3–25)	-	-
Cu	20 (2–100)	2,9 (0,02–19,2)	Тісно зв'язується гумусом, можливі прояви дефіциту, зрідка - токсичності
F	200 (30–300)	-	Фіксується глинистими мінералами та апатитом; за дефіциту - зубні захворювання
Hg	0,03 (0,01–0,8)	-	Утворює леткі сполуки; один із найтоксичніших елементів
J	5	0,01	Тісно зв'язується гумусом, за дефіциту у людини розвивається захворювання щитовидної залози
La	30 (1–5000)	-	Концентрується у мулістій фракції
Li	30 (7–200)	-	-
Mn	850 (100–4000)	110 (15–170)	У слабодренованих та кислих ґрунтах токсичний
Mo	2 (0,2–5)	0,9 (0,001–4,8)	На ґрунтах, збагачених Мо, багаторічні трави можуть бути токсичними для тварин
Ni	40 (5–5000)	18 (0,1–403)	Надлишок цього елемента затримує ріст рослин, проте можлива адаптація флори
Pb	10 (2–200)	4,4 (0,05–46)	Накопичується в карбонатних ґрунтах; інтенсивно абсорбується гумусовими речовинами; один із найтоксичніших елементів
Rb	100 (20–600)	-	-
Se	0,2 (0,01–38)	0,1 (0,005–9,1)	Хімічні властивості селенатів дуже подібні до сульфатів
Sn	10 (2–200)	1,4 (0,04–6,8)	Інтенсивно абсорбується гумусовими речовинами
Sr	300 (50–1000)	-	Подібний за властивостями до Ba і Ca
Th	5 (0,1–12)	-	Акумулюється у тонких фракціях; недоступний для живлення рослинам

Закінчення табл. 9.2

1	2	3	4
Ti	0,1	-	Подібний до Al; міцно фіксується у ґрунті; у нейтральних ґрунтах не токсичний при вмісті до 100 мг/кг
U	1 (0,9–9)	-	Міцно зв'язується гумусом та тонкими фракціями ґрунту
V	100 (20–500)	0,17 (0,01–8,8)	-
W	1	-	Подібний до Mo; помірно токсичний для рослин
Y	50 (10–500)	-	Абсорбується мулистою фракцією ґрунтів; недоступний для живлення рослинам
Zn	50 (10–300)	9,6 (0,01–200)	За умови дефіциту цього елемента помітно знижується врожайність с/г культур; при підвищеному вмісті у ґрунті проявляє токсичні властивості
Zr	300 (60–2000)	-	У ґрунтах майже нерухомий і практично недоступний для живлення рослинам

Ґрунотворні породи є джерелом фонового вмісту мікроелементів у ґрунтах. На приуроченість мікроелементів до різних типів порід вказували у своїх працях В. А. Ковда, І. В. Якушівська, А. Н. Тюрюканов та ін. Дані, наведені у табл. 9.3, свідчать про відповідність асоціацій мікроелементів окремим типам порід.

Виходячи з наведених у табл. 9.3 даних, необхідно зазначити, що за типом ґрунотворної породи можна з великою вірогідністю говорити про асоціацію мікроелементів, які у ній присутні, а також про мікроелементи, які можуть бути успадковані ґрунтом у процесі ґрунтоутворення.

Співвідношення вмісту мікроелементів у ґрунтах і літосфері доволі подібні: чим більший вміст елемента у літосфері, тим більше його у ґрунті, проте чіткої пропорційної залежності немає. Існує декілька причин такої невідповідності: акумуляція багатьох елементів живими організмами (зокрема, рослинами), після відмирання яких мікроелементи разом з органічними рештками потрапляють у ґрунт, а також привнесення мікроелементів у результаті циклічного масообміну між поверхнею ґрунтового шару і тропосферою.

Таблиця 9.3

Вміст мікроелементів у відкладах порід

Головні компоненти седиментації	Тип продукту	Головні типи порід	Мікроелементи
Si	Стійкий	Пісковики	Zr, Ti, Sn, Au, Pt та ін.
Al, Si, K	Продукти гідролізу	Сланці звичайні і бітумінозні боксити	V, U, As, Sb, Mo, Cu, Ni, Co, Cd, Ag, Au
Fe, Mn	Оксиди	Залізні руди марганцеві руди	V, As, Sb, Se, Cu, Li, Ba, B, Ti, W, Co, Ni, Zn, Rb
Ca, Mg, Fe	Карбонати	Вапняки, доломіти	Ba, Sr, Pb, Mn, B, F

Наочно середній вміст (мг/кг) деяких мікроелементів у компонентах біосфери, зокрема літосфері, педосфері та рослинному покриві представлено у табл. 9.4.

У живих організмах мікроелементи містяться у ферментах, гормонах, вітамінах та інших життєво необхідних сполуках. Зазвичай, такі речовини і сполуки можуть містити понад 30 мікроелементів.

Експериментально доведено, що мікроелементи вкрай необхідні для багатьох важливих біохімічних процесів, а їхній дефіцит істотно сповільнює ці процеси або навіть зупиняє. Встановлено, що мікроелементи безпосередньо беруть участь у фотосинтезі (Mn, Fe, Cu), диханні (Mn, Fe, Cu, Zn, Co), вуглеводневому, жировому і протеїновому обміні та утворенні органічних кислот і ферментів (Mn, V, Cu, Ni, Mo, Zn), слугують каталізаторами різноманітних реакцій (Fe, Mn, Mo, Cu, Zn та ін.), виконують специфічні функції у захисних механізмах морозостійких і посухостійких різновидів рослин.

Природним джерелом мікроелементів для рослин є ґрунт, отож їхня нестача у прикореневій зоні, і, як наслідок, у рослинах зумовлює до функціональних порушень в організмі та появи низки захворювань. Безліч відомих захворювань рослин (*бактеріоз льону, гниль сердечка буряків, сіра плямистість злаків, хлороз, розеточна хвороба та ін.*) виникає винятково унаслідок нестачі мікроелементів у ґрунті.

Таблиця 9.4

Середній вміст деяких елементів (мг/кг) у компонентах біосфери
(за А.П. Виноградовим і Д. П. Малюге)

Елемент	Літосфера	Грунт	Зола рослин
Li	32	30	11
Be	4	6	2
B	12	10	400
F	660	200	10
Ti	4500	4600	1000
V	90	100	61
Cr	83	200	250
Mn	1000	850	750
Co	18	10	15
Ni	58	40	50
Cu	47	20	200
Zn	85	50	900
Se	0,05	0,01	—
Mo	1,1	2,0	20,0
I	0,4	5,0	50,0
Au	0,004	—	1,0
U	2,5	1,0	0,5

З огляду на відзначене вище, мікроелементи широко використовують насамперед як мікродобрива для сільськогосподарських культур, а також як підкормки у тваринництві, птахівництві, рибальстві. Борні добрива найчастіше застосовують під цукровий буряк, кормові культури, льон, бавовник. Молібден відіграє надзвичайно важливу роль при вирощуванні бобових культур, оскільки з ним пов'язана діяльність бульбочкових бактерій, які забезпечують фіксацію атмосферного Нітрогену. На осушених торфово-болотних, супіщаних і піщаних ґрунтах сільськогосподарські культури потребують внесення мідних добрив. Ефективне застосування цинкових добрив можливе у багатьох регіонах, де вирощують кукурудзу, цукровий буряк, бавовник, овочеві культури тощо. Сьогодні розроблено кобальтові, марганцеві, йодні та деякі інші добрива, а також комплексні мікродобрива.

На перших етапах вивчення мікроелементів домінувала думка про те, що ці елементи є надзвичайно важливими тільки для живих організмів. Проте у подальшому дослідження засвідчили, що, незважаючи на невеликий вміст, значна кількість мікроелементів істотно

впливає на процеси ґрунтоутворення і бере у них активну участь. Наявні у ґрунтах шаруваті алюмосилікати у результаті ізоморфних заміщень цілковито модифікуються, змінюється їхня будова і властивості. Наприклад, у хлоритах Алюміній октаедричних шарів частково може бути заміщений на Cr^{3+} , Mn^{3+} , у монтморилонітах – на Ni^{2+} , Zr^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , а у вермикулітах – на Cr^{3+} , V^{3+} тощо.

Оскільки мікроелементи насамперед впливають на розвиток рослин, усі біохімічні процеси у ґрунті (накопичення, трансформації, перенесення органічних сполук в екосистемі) значною мірою залежать від вмісту та якісного набору у ньому мікроелементів. Водночас мікроелементи стимулюють діяльність мікроорганізмів. унаслідок чого інтенсифікуються процеси утворення гумусових речовин у ґрунтах.

На вміст і розподіл мікроелементів активно впливають різні процеси формування генетичного профілю ґрунту. Елементи виносяться із елювіальних (опідзолених, осолоділих) горизонтів і накопичуються в ілювіальних та глейових горизонтах.

Загалом форми сполук мікроелементів у материнських породах і передусім у ґрунтах відзначаються чималим різноманіттям. Це пояснюють тим, що у ґрунті сходяться головні міграційні потоки циклічного масообміну мікроелементів. З одного боку, у ґрунті мікроелементи мобілізуються і залучаються у різні міграційні цикли, з іншого – перерозподіляються маси мікроелементів, які надійшли із ґрунтотворних порід, з опадом рослинності та у формі осади з атмосфери. Регулювання ґрунтом масопотоків мікроелементів зумовлено системою рівноважних станів і взаємодією між різноманітними формами мікроелементів, які вирізняються стійкістю закріплення і здатністю включатися у той чи інший вид міграції.

Узагальнену схему участі мікроелементів у найважливіших ґрунтових процесах (табл. 9.5) запропонував В. А. Ковда.

Значну частину маси мікроелементів, які міцно закріплені у твердих фазах ґрунту, представлено зазвичай двома групами сполук. До першої групи зачисляють адсорбційні комплекси мікроелементів з нерозчинними компонентами гумусових речовин ґрунту. За даними професора В. Б. Ільїна (1991), у гумусовому горизонті чорноземів, найбільш збагачених гумусом ґрунтів, вміст мікроелементів, зв'язаних з органічною речовиною, сягає від 25 (Zn) до 30 % (Cu) усієї кількості кожного з елементів у цьому горизонті. В інших типах ґрунтів вміст аналогічних форм мікроелементів є значно меншим.

Таблиця 9.5

Участь мікроелементів у найважливіших ґрунтових процесах
(за В. А. Ковдою)

Процес	Ґрунти або ґрунтові утворення	Мікроелементи, які накопичуються
Малий біологічний кругообіг	Рослинний опад свіжий або частково розкладений	Mo, Zn, Cu, Co, B, I, Br, Se, Ni, U, Ba, Mn, Sr, V
Синтез гумусу	Гумусові речовини	B, I, Mn, Co, Cu, Mo, Zn, Ni, Pb, Br, F
Утворення глин і синтез колоїдів	Високодисперсна частина ґрунту	Mn, Fe, Cu, Co, V, Cr, Ni, Mo, Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Pb, Zn, V, I, B
Ілювіювання	Ілювіальні горизонти	Cu, Ni, Co, V, Cr, Zn, Mo, B
Оглеєння	Глейовий горизонт	Mn, Co, Cu, V
Гідроґенна акумуляція	Північні лучні ґрунти Південні лучні ґрунти Солончаки Тропічні латерити	Mn, Cu, Ni, V, Co, B Ba, Sr, B B, I, F, Li, Rb, Cs, Zn, Ca, Co Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu

Ще більші маси мікроелементів акумулюються у ґрунтово-гіпергенних оксидах або полімолекулярних плівках гідрооксидів заліза, які й утворюють другу групу сполук. Експериментально встановлено, що гідроксида заліза здатні вбирати мікроелементи значно активніше, ніж глинисті мінерали і органічні речовини ґрунту. Зокрема, максимальна сорбція Zn гідроксидами заліза у 1,5 раза більша, ніж гумінової кислоти, водночас і міцність зв'язку вдвічі більша (Brunner et al., 1983). Мікроелементи закріплюються у необмінній формі шляхом хемосорбції унаслідок витіснення двовалентним катіоном (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} та ін.) двох іонів H^+ , які містяться в OH^- або OH_2^- групах на поверхні оксидів.

Результати дослідження розподілу мікроелементів у різних типах ґрунтів вказують на те, що $\approx 50\%$ від їхньої загальної кількості зв'язані з гідроксидами заліза. Це можна пояснити насамперед значною сумарною поверхнею дисперсних ґрунтових частинок, вкритих полімолекулярними плівками гідрооксидів заліза, які й адсорбують великі маси мікроелементів, здебільшого важких металів. Окрім цього, незначна частина елементів може переходити до складу твердих фаз ґрунту у формі карбонатів і фосфатів.

Помітно менша кількість мікроелементів у ґрунті зв'язана безпосередньо з глинистими мінералами. У цьому випадку про-

стежуються міцні хемосорбційні зв'язки, а також зв'язки, які допускають катіонний обмін. Обмінні форми мікроелементів, зв'язані як з мінеральними, так і з органічними речовинами, складають незначну частину від загальної маси цих елементів у ґрунті.

Елементи-неметали, зокрема Бор (В) і Флуор (F), найчастіше надходять у ґрунт як похідні відповідних кислот. Наприклад, Бор (В) зазвичай представлений солями ортоборної кислоти H_3BO_3 – боратами.

Особливе місце займають сполуки Йоду (I). Значення цього елемента полягає у тому, що, з одного боку, він впливає на стан щитовидної залози у людини, а з іншого, радіоактивний йод – один з найважливіших компонентів антропогенних викидів радіонуклідів. Концентрація йоду у ґрунті майже прямолінійно зв'язана з вмістом у ньому органічної речовини, її описують таким рівнянням: $y=0,25+0,43x$, де y – концентрація йоду, мг/кг; x – вміст органічної речовини, %. Це є свідченням того, що головним компонентом ґрунту, який бере участь у фіксації Йоду, слугує органічна речовина. Проте конкретні його сполуки з органічними речовинами ґрунтів вивчено сьогодні недостатньо.

Отже, зазначене вище характеризує поведінку мікроелементів у ґрунтах та їхню роль у процесах ґрунтоутворення, насамперед – у непорушених природних умовах. Проте майже всі види сучасного виробництва супроводжуються емісією додаткових кількостей мікро- та ультрамікроелементів у компоненти довкілля. Унаслідок цього у ґрунті, разом з техногенними викидами, надходять мікро- та ультрамікроелементи у формах, не притаманних для природних ситуацій, що спричиняє дисбаланс природних потоків і зумовлює до хімічного забруднення ґрунтів, зокрема мікроелементами і важкими металами (ВМ).

9.2. Біогеохімічні цикли і біогеохімічне районування. Техногенні аномалії

Базуючись на ідеях В. І. Вернадського (1926) стосовно провідної ролі “живої речовини” у формуванні хімічного складу зовнішніх оболонок Землі і теоретичних узагальненнях І. Пригожина (1986), біосферу можна розглядати як планетарну відкриту неврівноважену систему, стаціонарний стан якої забезпечується циклічними процесами масообміну між її компонентами на різних рівнях організації – від просторових одиниць (елементарних ландшафтів) до глобальної системи біосфери загалом. Взаємодія з біоінертною (“косною”) речовиною Землі контрольованих і значною мірою

ініційованих життєдіяльністю організмів циклів масообміну (зокрема, мікроелементів) насамперед відбувається у ґрунті.

Ґрунт, педосферу, необхідно розглядати як глобальний біохімічний реактор, у якому розпочинається формування масопотоків хімічних елементів (В. В. Добровольський, 1999). Сутність цього процесу полягає в утворенні легкоомобілізованих форм елементів, які володіють різними хімічними і фізичними властивостями, отож або залучаються у ті чи інші міграційні потоки, або виводяться із мобільного стану та накопичуються у ґрунті.

Характер і темпи міграції легкоомобілізованих форм хімічних елементів у різних сферах (атмосфері, гідросфері, педосфері, літосфері) неоднакові. Найкраще їхня мобільність проявляється в умовах атмосфери та гідросфери. З огляду на це, А. І. Перельман (1956) запропонував поділяти хімічні елементи на дві великі групи: *повітряні* і *водні* мігранти. Окрім цього, у межах кожної групи вирізняють підгрупи рухомих елементів залежно від властивостей їхніх сполук, кислотно-основної та окисно-відновної ситуації тощо.

Повторюваність переміщення і перетворення хімічних елементів у біосфері за безпосередньої активної участі живої речовини називають *біогеохімічними циклами елементів*.

Основи вчення про біогеохімічні цикли елементів та біогеохімічне районування закладено В. І. Вернадським, В. Р. Вільямсом, А. П. Виноградовим, В. А. Ковдою, В. В. Ковальським, Г. А. Андріановою та ін. На даному етапі розвитку науки детально вивчено біогеохімічні цикли таких елементів: Карбону, Оксигену, Гідрогену, Нітрогену, Фосфору, Сульфору, Натрію, Калію, Кальцію, Магнію, Феруму, Мангану, Кобальту, Цинку, Міді, Бору тощо.

Процеси циклічного масообміну елементів нерозривно пов'язані з сумарним геохімічним ефектом життєдіяльності організмів; деякі цикли повністю зумовлені життєдіяльністю, інші – біогенні частково. Характерною рисою біогеохімічних циклів є їхня незамкнутість, що дає змогу надлишковій для цього циклу кількості мігруючих мас (у тім числі мікроелементів) виходити з міграції та акумулюватися у складі будь-якого компонента (“резервуара”) або продовжувати міграцію в іншому циклі. Відкритість циклів зумовлює самовідновлення окремих порушених природних геосистем і самовідтворення біосфери загалом (В. В. Добровольський, 1994).

Особливості біогеохімічних циклів окремих елементів розглянемо на прикладі одного з варіантів біогеохімічного циклу Бору (за В. В. Ковальським).

Сполуки Бору (В) містяться в усіх природних тілах. Із розпавленої маґми, у процесі застигання, вони можуть надходити у вивержені породи, а завдяки діяльності вулканів – потрапляти до складу атмосфери і гідросфери. На цьому етапі домінують геохімічні процеси майже без участі живих організмів. Унаслідок вивітрювання певна частина вивержених порід стає субстратом для формування ґрунтів, а інша – розчиняється у природних водах. Жива речовина сконцентрована переважно у педосфері і гідросфері, звідки організми і вбирають Бор. Після відмирання та розкладання решток живих організмів сполуки Бору знову надходять у ґрунт і природні води. Отже, біогеохімічний цикл Бору є замкнутим, проте у його межах виокремлюють цикли менших масштабів, які обмежені невеликою кількістю блоків. Швидкість переміщення сполук Бору між окремими блоками може відрізнятися на декілька порядків, отож цей елемент накопичується в глинистих і окиснених морських осадах, передусім у залізній руді, тобто у певних “резервуарах”. Біогеохімічні цикли інших елементів побудовані аналогічно, проте можуть відрізнятися кількістю блоків, домінуючими процесами та швидкістю і масою елементів, що мігрують.

Як зазначав В. І. Вернадський (1926), вміст, міграція та акумуляція хімічних елементів зумовлені усім комплексом природних чинників. Згодом, розробляючи ідею біогеохімічного районування, В. В. Ковальський розглядав у єдності як геохімічне середовище (породи, природні води, ґрунти), так і фізіологічні та біохімічні особливості живих організмів. Унаслідок такого аналізу встановлюються зв'язки між нестачею або надлишком мікроелементів, їхнім кількісним співвідношенням та станом живих організмів, аж до появи ендемічних (місцевих) захворювань. Окрім цього, результати такого аналізу є підставою для біогеохімічного районування.

В основу біогеохімічного районування запропонованого В. В. Ковальським, покладено виділення біогеохімічних зон і провінцій. Загалом автор вирізняє чотири біогеохімічні зони (див. рис. 9.2, а): **А** – тайгово-лісову нечорноземну (провінції: 1 – збіднені на Іод і Кобальт, 2 – збагачені на Стронцій, збіднені на Кальцій, 3 – з нестачею Селену); **Б** – лісостепову; **В** – степову чорноземну; **Г** – сухостепову, напівпустельну і пустельну (провінції: 4 – з недостатнім вмістом Купруму та надлишковим – Молибдену і сульфатів); **Д** – гірські (азональні біогеохімічні провінції: 7 – з підвищеним вмістом Кобальту (у рослинах $\approx 1 \cdot 10^{-4} \%$), 8 – збіднені на Іод і Манган, 9 – з підвищеним вмістом Плюмбуму (у добовому раціоні

людини $\approx 0,3 - 0,6$ мг), 10 – збагачені на Молибден, 11 – з надлишковим вмістом Стронцію і Кальцію, 12 – збагачені на Селен (вміст у рослинах $\approx 1,2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-6}$ %), 13 – з несприятливими співвідношенням Купруму, Молибдену і Плюмбуму, 14 – з підвищеним вмістом Урану (у рослинах $\approx 4,6 \cdot 10^{-5} - 3,4 \cdot 10^{-6}$ %), 15 – з надлишком Флуору (вміст у воді $> 5 \cdot 10^{-5}$ %), 16 – збагачені на Купрум (вміст у сні $\approx 3,3 \cdot 10^{-2}$ %), 17 – із порушенням обміном Купруму, 18 – з підвищеним вмістом Ніколу, Магнію, Стронцію і зниженим – Кобальту та Мангану, 19 – збагачені на Нікол, 20 – збагачені на Літій, 21 – збагачені на Хром, 22 – збагачені на Манган, 23 – з нестачею Флуору, 24 – з недостатнім вмістом Цинку у пасовищних ценозах). Вони характеризуються подібністю зонального ґрунтоутворення, клімату, міграції елементів і типом біологічних реакцій організмів на геохімічні чинники довкілля.

У межах задекларованих біогеохімічних зон В. В. Ковальський виокремлює зональні та азональні біогеохімічні провінції. Необхідність виокремлення тих чи інших провінцій зумовлена дефіцитом або надлишком будь-якого мікроелемента, що, у свою чергу, впливає на повноцінний розвиток рослин і тварин та здоров'я людей. Зокрема, у провінціях, де спостерігається дефіцит Кобальту (у рослинах вміст $\text{Co} \approx 5 \cdot 10^{-6}$ % і менше) послаблюється синтез вітаміну B_{12} , у результаті чого нерідко розвивається гіпо- або авітаміноз B_{12} . У випадку встановлення надлишку Молибдену (у рослинах вміст $\text{Mo} > 5 \cdot 10^{-4}$ %) і порушення його співвідношення з Купрумом ($\text{Mo}/\text{Cu} = 1:0,58, 1:0,27$) значно підсилюється синтез ферменту ксантиноксидази, і у тварин розвивається молибденовий токсикоз, у людини – ендемічна молибденова подагра тощо.

Для усунення виявлених негативних явищ практикують внесення у ґрунт мікродобрив та застосовують спеціальні підкормки для тварин.

Провінції з підвищеним вмістом елементів зазвичай формуються у районах з домінуванням акумулятивних ландшафтів, а також поблизу рудних родовищ.

Підвищений вміст у ґрунтах елементів техногенного походження зумовлений викидами промислових (передусім металургійних і паливно-енергетичних) підприємств, різноманітним побутовим сміттям, впливом транспорту, а також накопиченням у ґрунтах і водах залишкових кількостей і компонентів мінеральних добрив. Сформовані у такий спосіб **техногенні геохімічні аномалії** А. І. Перельман поділяє на три типи:

- *глобальні* аномалії, які охоплюють Землю загалом;
- *регіональні*, які охоплюють частини материків, країн, областей;

- *локальні*, радіус яких поширюється до декількох десятків кілометрів, а їхня поява асоціюється з певним епіцентром, конкретним джерелом забруднення.

Загалом ґрунти істотно відрізняються за піддатливістю до хімічного забруднення. Акумуляція хімічних сполук, які надходять у ґрунт, залежить передусім від таких його властивостей, як гранулометричний склад, вміст гумусу, карбонатність, рН, ємність вбирання, і зв'язана з водним режимом.

Фундаментальні теоретичні розробки стосовно стійкості ґрунтів до хімічного забруднення запропоновано М. А. Глазовською. Усі техногенні речовини (хімічні забруднювачі) автор об'єднує у дві великі групи.

До першої групи належать **педохімічно активні речовини**, які можуть впливати на кислотно-основні або окисно-відновні умови в ґрунтах. Це мінеральні кислоти, луги, карбонати, сірководень, метан. Друга група – **біохімічно активні техногенні речовини**, токсична дія яких проявляється щодо живих організмів. До них належать потенційно токсичні мікроелементи, пестициди, вуглеводні тощо.

Негативний вплив біохімічно активних речовин на живі організми залежить від їхньої доступності рослинам, рухомості (мобільності) у ґрунтах, власне тому оцінку стійкості ґрунтів до хімічного забруднення необхідно здійснювати відповідно до їхньої мобільності у ґрунтах.

За М. А. Глазовською, відносна небезпека забруднення ґрунтів біохімічно активними елементами значно зростає при поважчанні гранулометричного складу і зменшенні коефіцієнта зволоження (табл. 9.6).

Таблиця 9.6

Відносна небезпека забруднення субаеральних ґрунтів рухомими біохімічно активними елементами (за М. А. Глазовською)

Коефіцієнт зволоження, домінуючий водний режим	Гранулометричний склад і наявність вічної мерзлоти			
	Піски і супіски	Суглинки	Глини	ґрунти з різним гранулометричним складом та мерзлотою
> 2, різко промивний	+	++	+++	+++
1–2, переважно промивний	++	+++	++++	++++
0,5–1, непромивний	+++	++++	+++++	+++++
<0,5, різко непромивний	++++	+++++	+++++	+++++

Примітка. Небезпека: + *дуже слабка*; ++ *слабка*; +++ *помірна*; ++++ *сильна*; +++++ *дуже сильна*.

Небезпека забруднення ґрунтів слаборухомими сполуками біохімічно активних елементів збільшується зі зростанням вмісту гумусу та за значної сорбційної здатності.

Сприятливими для накопичення зазначених вище сполук у ґрунтах є такі процеси:

- ізоморфні заміщення у гратках глинистих мінералів;
- сорбція іонів металів глинистими мінералами, переважно алофанідами;
- співосадження з оксидами і гідроксидами Феруму (Fe), які випадають в осад;
- утворення малорухомих комплексних органометалічних сполук.

9.3. Ґрунтово-геохімічне районування України

Першу спробу геохімічного районування території України опубліковано у науковій праці Л. П. Головіної, М. М. Лисенко і Г. М. Олександрової (1987). В основу цієї роботи покладено порівняння середнього вмісту мікроелементів у ґрунтах України з їхнім кларком за А. П. Виноградовим (табл. 9.7).

На думку багатьох дослідників, як ГДК, так і кларк (за А. П. Виноградовим) мають недоліки, які не дають змоги об'єктивно оцінювати стан техногенного впливу на конкретному ґрунті.

Доволі часто природний фоновий вміст елемента в ґрунті вищий за ГДК. Зокрема: ГДК Плюмбуму (Pb) становить 32 мг/кг ґрунту, водночас у ґрунтах України вміст цього елемента змінюється від 6 мг/кг у ґрунтах Полісся до 168–240 мг/кг у ґрунтах Карпат; ГДК Ванадію (V) – 150 мг/кг, а його вміст у гірських ґрунтах Криму може сягати 253 мг/кг тощо.

За визначенням І. Г. Важеніна (1987), для нормування вмісту мікроелементів у ґрунтах окремих районів необхідно використовувати середні величини їхнього вмісту у ґрунтах. Проте зазначений підхід також має певні недоліки. Насамперед, вміст деяких елементів у ґрунтах України та їхні кларки, за А. П. Виноградовим, можуть бути вищими або нижчими від реально існуючих. Зокрема: вміст Стронцію (Sr) коливається від 30 мг/кг у чорноземно-лучному ґрунті Криму до 150–250 мг/кг у темно-сірому опідзоленому ґрунті Лісостепу, а кларк за Виноградовим – 300 мг/кг; вміст Хрому (Cr) у ґрунтах України 25–111 мг/кг, а кларк за Виноградовим – 200 мг/кг ґрунту; вміст Кобальту (Co) – 8–28 мг/кг, а кларк – 8 мг/кг; вміст Плюмбуму (Pb) – 6–240 мг/кг, а кларк – 10 мг/кг тощо (табл. 9.7).

Таблиця 9.7

Регіональні кларки мікроелементів для ґрунтів України

Регіони України		Елементи та їхні кларки за А.П. Виноградовим, мг/кг ґрунту												
		Fe - 38000	Ti - 4600	Pb - 10	Zn- 50	Mn - 850	Cu- 20	Co - 8	Mo – 2,6	Sr - 300	Cr - 200	V - 100	Ni - 40	B - 12
Полісся	Лівобережне	19847 8500- 43000	3651 2000- 7700	11 6-20	48 10-96	485 100- 1400	8 4-19	9 3-19	3 2-4	123 80-200	33 18-58	14 9-28	11 9-15	9,2 6-15,8
	Правобережне	18328 5000- 50000	3092 2000- 5600	13 6-25	37 9-57	451 160- 1400	8 3-20	10 7-20	2 1,5-5	121 90-250	37 20-56	15 9-28	11 9-15	5,7 1,5-9,7
	Західне	12055 8000- 27000	3585 2000- 6000	11 8-15	38 8-61	185 75-700	6 1,4-17	9 2,5-14	2,2 1,5-3	141 80-520	48 23-67	17 8-29	13 9-21	6,7 4-17
Лісостеп		13778 7000- 28000	2718 1000- 6000	11 8-15	52 20-90	735 240- 3000	20 10-48	17 8-40	2,8 0,9- 6,3	119 52-250	51 10-100	52 16-201	26 10-80	15 5-38
Степ		19974 12000- 40000	2631 2000- 3600	13 10-15	62 33-100	670 200- 1600	27 10-64	16 8-27	3,8 2,9- 5,6	142 100-200	85 40-150	68 42-130	25 19-40	23 13-44
Донбас		27492 10000- 50000	4588 1500- 11000	13 10-30	55 34-80	534 120- 1300	22 9-39	20 10-36	5,8 2,8- 7,2	128 59-280	48 25-100	66 32-130	20 10-49	14,5 10-31

Примітка: Над ризикою – середній вміст елемента, під ризикою – коливання вмісту (фондові матеріали ІГА ім. О. Н. Соколовського).

Отже, порівнюючи вміст у ґрунті конкретної ділянки окремих елементів з їхнім ГДК або кларком за А. П. Виноградовим, можна зробити помилкові висновки стосовно техногенного забруднення ґрунту.

На думку В. А. Ковди та ін. (1959), дані про мінливість і середній вміст мікроелементів у зональних типах ґрунтів необхідно називати даними про “еталонний вміст” мікроелементів. Наявність визначеного еталонного вмісту мікроелементів в основних ґрунтах дає змогу точніше визначити регіони з надлишком або нестачею окремих мікроелементів і встановити їхній зв'язок із ендемічними захворюваннями людей, тварин і рослин.

За пропозицією А. І. Фатєєва, Я. В. Пащенко та ін. (2003), ґрунтово-геохімічне районування у межах України базується на порівнянні вмісту мікроелементів у ґрунтовому покриві окремих ґрунтово-кліматичних зон з еталоном. На думку авторів, таким еталоном може бути чорнозем типовий середньогумусний, який характеризується оптимальними показниками родючості, включаючи і вміст мікроелементів (табл. 9.8)

Таблиця 9.8

**Валовий вміст мікроелементів у чорноземі типовому середньогумусному
Граківського дослідного поля, мг/кг ґрунту**

Елемент	Fe	Ti	Pb	Zn	Mn	Cu	Co	Sr	Cr	Ni
Кларк за Виноградовим	30000	4600	10	50	850	20	8	300	200	40
Валовий вміст	30260	2474	15	54	1017	20	13	199	62	34

Порівняльний аналіз вмісту мікроелементів у чорноземі (еталон) з їхнім кларком за А. П. Виноградовим засвідчує, що за вмістом окремих елементів різниця сягає 200 % (Cr), а вміст інших однаковий (Cu).

Порівняння вмісту мікроелементів у ґрунтовому покриві окремих ґрунтово-кліматичних зон з еталоном дало змогу виокремити у межах України 5 районів і 10 підрайонів, що на два підрайони більше, порівняно з кларком, запропонованим А. П. Виноградовим (див. рис. 9.2, б).

Перший район (І) розташований на півночі України і територіально відповідає зоні мішаних лісів (Полісся). Зональні ґрунти і ґрунтотвірні породи характеризуються низьким вмістом мікроелементів. Валовий вміст Феруму, Плюмбуму, Хрому, Нікелю у ґрунтах в 1,2–3 рази, Мангану, Кобальту і Купруму – в 1,1–7,8 раза менший за еталонний.

Вміст Стронцію коливається від 50 до 110 % від еталонного, а Титану – в 1,2–2 рази від нього вищий.

Другий район (II) – Лісостепова і Степова зони (без Донбасу). Рівень мікроелементів у ґрунтах вищий, ніж у першому районі. Ґрунт, який прийнято за еталон порівняння, розміщений у цьому районі. Валовий вміст окремих елементів (Ti, Zn, Mn, Co, Cu, Cr) у ґрунтах району відрізняється несуттєво. У межах району виокремлено 2 підрайони. Перший підрайон (**IIa**) – Правобережний Лісостеп. Для ґрунтів характерний нижчий у 2–3 рази ніж в еталонному ґрунті, вміст Феруму, Мангану, Цинку, Хрому, Нікелю. Спостерігається також високе природне варіювання у межах підрайону валового вмісту Титану і дещо менше – Купруму.

Другий підрайон (**IIb**) територіально відповідає Лівобережному Лісостепу і Степу та Правобережному Степу. Рівень вмісту більшості мікроелементів, за винятком Феруму, Мангану, Стронцію та Нікелю, є стабільно не набагато вищим від еталонного і змінюється у відносно вузьких межах.

У межах усього району доволі стабільним є фоновий вміст Стронцію (на 30–40 % нижчий за еталонний), за поодинокими винятками Нікелю (на 20–30 % нижчий від еталона) та Хрому і Кобальту, вміст яких коливається від +25 до -25 % еталонного.

Третій район (III) – це східна частина України (Донбас). За геологічною структурою він відрізняється від інших районів Степової зони особливою геохімічною ситуацією. Для ґрунтів району характерний підвищений вміст Титану, Плюмбуму, Цинку, Купруму, Кобальту, Хрому. За валовим вмістом мікроелементів територію Донбасу (див. рис. 9.2, б) умовно поділено на три підрайони (**IIIa**, **IIIb**, **IIIc**).

Четвертий район (IV) – Крим, територію якого поділено на степову (**IVa**) та гірську частини (**IVb**), кожна з яких характеризується особливою геохімічною ситуацією. Власне тому район поділено на два підрайони (див. рис. 9.2, б).

П'ятий район (V) – Карпати. Цей район поділено на три підрайони.

Перший підрайон (**Va**) – Передкарпаття. Домінуючими у ґрунтового покриві є дерново-підзолисті поверхнево-оглеєні ґрунти. Поширені також дернові опідзолені та буроземно-підзолисті ґрунти на алювіальних відкладах.

Ґрунти підрайону характеризуються підвищеним, порівняно з еталонним, вмістом Феруму, Титану, Плюмбуму. Нижчим за еталонний є вміст Мангану та Стронцію. Вміст Купруму, Кобальту, Хрому та Нікелю

змінюється у широких межах, однак у середньому наближений до еталонного (див. рис. 9.2, б).

Другий підрайон (**Vb**) налічує гірські Карпати. Тут переважають бурі гірсько-лісові щебенюваті ґрунти на елювії флішу та дерново-буроземні й гірські лучні ґрунти. Валовий вміст у ґрунтах і ґрунтотворних породах Феруму, Титану, Плюмбуму, Мангану, Купруму, Цинку й Кобальту значно вищий за еталонний, а Стронцію і Нікелю – дещо нижчий.

У ґрунтовому покриві Закарпаття – третього підрайону (**Vc**) – переважають дернові опідзолені глейові і буроземно-підзолисті ґрунти на алювіальних відкладах та елювії сланців. Валовий вміст усіх мікроелементів у цих ґрунтах є вищим від еталонного, за винятком Мангану і Стронцію (див. рис. 9.2, б).

Будь-який із розглянутих районів не можна вважати однорідним. Їх розподіляють на підрайони, в яких комбінуються ознаки геохімічних районів за концентраціями елементів і їхніми співвідношеннями.

Перехід одного геохімічного району в інший, зазвичай, поступовий, проте іноді вони мають і чітко окреслені межі, що зумовлено властивостями зональних типів ґрунтів та ґрунтотворних порід.

Виконане районування території України дало змогу виокремити регіони з пониженим вмістом мікроелементів (Полісся) та підвищеним (гірські райони і передгір'я), порівняно з їхнім вмістом у еталонному ґрунті.

9.4. Хімічне забруднення ґрунтів

Ґрунт – найбеззахисніше з усіх природних середовищ. Він відіграє роль не лише посередника між літосферою та атмосферою, а й своєрідної лімфатичної системи біосфери. У ґрунті взаємодіють усі компоненти біосфери, поєднуючись, формуючи складну полігенетичну біокосну систему. Ґрунти є важливим та незамінним природним ресурсом, а головним завданням діяльності людини є підтримка здатності ґрунтів до самовідновлення у процесі ґрунтоутворення.

Забруднення ґрунтів відбувається як природним шляхом, так і в результаті антропогенної діяльності. Антропогенне забруднення ґрунтів відбувається унаслідок діяльності різних галузей промисловості та сільського господарства, транспорту, військової діяльності, паливно-енергетичних комплексів, гірничо-видобувної сфери та комунально-побутових господарств. Залежно від негативних наслідків, антропогенне забруднення ґрунтів за величиною зон та рівнем забруднення поділяють на: *фонове, локальне, регіональне і глобальне*.

Найнебезпечнішим для ґрунтів є *хімічне забруднення*. Воно може бути зумовлене такими причинами:

- атмосферною міграцією забруднюючих речовин (важкі метали, кислотні дощі, Флуор, Арсен, пестициди);
- сільськогосподарським забрудненням (удобрення, пестициди, нітрати);
- наземним забрудненням – відвали великотоннажних виробництв і вплив паливно-енергетичних комплексів;
- забруднення нафтою і нафтопродуктами.

За ступенем забруднення ґрунти поділяють на *сильно забруднені*, *середньо забруднені* і *слабо забруднені*. У *сильно забруднених* ґрунтах кількість забруднюючих речовин у декілька разів перевищує ГДК. Вони характеризуються низькою біологічною продуктивністю та істотними змінами фізико-хімічних, хімічних і біологічних властивостей, унаслідок чого вміст хімічних речовин у вирощуваних культурах перевищує встановлені норми. У *середньо забруднених* ґрунтах перевищення ГДК незначне, що не провокує помітних змін їхніх властивостей. У *слабо забруднених* ґрунтах вміст хімічних речовин не перевищує ГДК, однак перевищує фонову концентрацію.

Нормативи ГДК_{гр} розроблені для речовин, які можуть мігрувати в атмосферне повітря або ґрунтові води, знижувати врожайність або погіршувати якість сільськогосподарської продукції, а також продуктів харчування рослинного походження.

Нормування забруднюючих речовин у ґрунті здійснюють за такими напрямками:

- нормування вмісту шкідливих хімічних речовин в орному шарі ґрунту;
- нормування накопичення токсичних речовин на території підприємств;
- нормування забруднення ґрунту у житлових районах, переважно у місцях збереження (складування) побутових відходів.

Номенклатура ГДК хімічних речовин у ґрунті налічує декілька видів найменувань. За ступенем шкідливості хімічні речовини, за умови їхнього систематичного проникнення у ґрунт, розміщують у такій послідовності:

- пестициди та їхні метаболіти;
- нітрати;
- важкі метали і мікроелементи;
- нафтопродукти;
- сірчисті сполуки;
- речовини органічного синтезу тощо.

Значення ГДК деяких хімічних речовин у ґрунтах наведено у табл. 9.9.

Таблиця 9.9

Значення ГДК хімічних речовин у ґрунті

Назва речовини	ГДК, мг/кг	Назва речовини	ГДК, мг/кг
Метали		Неорганічні сполуки	
Ванадій	150	Нітрати	130
Кобальт (рухома форма)	5,0	Арсен	20
Манган, рН 4 рН 5,1–5,9 рН 6	700	Сірководень	0,4
	300	Фосфор	200
	400	Фториди	10
	500	Ароматичні	
Купрум (рухома форма)	3,0	Бензол	0,3
Нікель	4,0	Стирол	0,1
Меркурій	2,1	Толуол	0,3
Плюмбум	32	Добрива і ПАР	
Плюмбум (рухома форма)	6,0	Рідкі комплексні	80
Хром	6,0	Азотно-калійні	120
Цинк	23	Поверхнево-активні	0,2

Забруднення пестицидами та їхніми метаболітами. Світовий асортимент пестицидів налічує близько 700 найменувань хімічних сполук, на базі яких виготовляють понад 12 000 препаратів.

У ґрунтах нормують передусім вміст пестицидів, які використовують для боротьби зі шкідниками, хворобами, бур'янами, паразитами, гризунами – інсектицидів, фунгіцидів, гербіцидів, акарицидів тощо. Деякі нормативи вмісту пестицидів наведено у табл. 9.10.

Пестициди – це хімічні сполуки (речовини), які використовують як засоби захисту рослин і тварин від шкідливих організмів. Залежно від ступеня небезпечності для людей і тварин, пестициди поділяють на:

- *високотоксичні* – 50–200 мг·кг⁻¹;
- *середньотоксичні* – 200–1000 мг·кг⁻¹;
- *малотоксичні* – понад 1000 мг·кг⁻¹.

Надмірне застосування пестицидів завдає шкоди довкіллю, у тім числі тваринам та людині. Нешкідливих для людини пестицидів не існує. Здебільшого вони мають виражену канцерогенну та мутагенну дію.

Потрапляючи з продуктами харчування до організму людини, пестицидні препарати можуть спричинити низку захворювань: алергію (ГХЦГ, цінеб); дерматит (гранозан); бронхіальну астму (фосфорорганічні сполуки) (табл. 9.10).

Таблиця 9.10

Нормативи вмісту пестицидів у ґрунті і допустимих залишкових кількостей у продуктах харчування

Інсектицид	ГДК _{гр} , мг·кг ⁻¹	ДЗК, мг·кг ⁻¹
Хлорофос	0,5	1,0
Карбофос	2,0	1,0–3,0
Дихлордифенілтрихлоретан (ДДТ)	0,1	0,5
Гексахлоран	1,0	1,0
p-ізомер гексахлорану	1,0	2,0
Поліхлорпін	0,5	0
Поліхлоркамфен	0,5	0,1
Севин	0,05	0

За наявними даними, лише 1–3 % фунгіцидів та інсектицидів досягають мети, лише 5–40 % гербіцидів знищують бур'яни. Залишки пестицидів потрапляють у ґрунт, водойми, атмосферу.

Рівень забрудненості ґрунтів та рослинної маси залишками пестицидів визначають шляхом порівняння фактичного вмісту пестицидів у ґрунті або у сільськогосподарській продукції з ГДК. Перевищення фактичного вмісту залишкової кількості пестицидів відносно ГДК є показником небезпечності екологічної ситуації. У табл. 9.11 представлено нормативи оцінок пестицидного забруднення ґрунтів.

Відомо, що пестициди піддаються біодеградації, якщо хімічні препарати не пригнічують активності ґрунтової біоти і не порушують її функцій.

Мікроорганізми ґрунту розкладають від 10 до 70 % пестицидів, проте вони спричиняють і накопичення у природі деяких продуктів розкладу (наприклад, метаболітів), які є токсичнішими, ніж вихідний препарат.

Отже, пестициди забруднюють ґрунт невластивими для нього сполуками, пригнічують його біологічну активність, провокують небезпеку порушення видового складу популяцій біоценозів і спричиняють пригнічення корисної фауни ґрунту, зумовлюють до небезпеки масової

появи мутацій, погіршують якість сільськогосподарської продукції, породжуючи небезпеку інтоксикації тварин і людини.

Таблиця 9.11

Нормативи оцінок пестицидного забруднення ґрунтів

Тип екологічної ситуації	Залишкова кількість пестицидів, мг·га ⁻¹ д.р.	У ґрунті	У рослинах
Сприятлива	< 3	Не виявлено	Не виявлено
Задовільна	3–4	< ГДК	< ГДК
Передкризова	4–5	< ГДК	< ГДК
Кризова	5–6	1,1–1,5 ГДК	1,1–1,5 ГДК
Катастрофічна	> 6	1,6–10 ГДК	1,6–10 ГДК

Забруднення нітратами. Нітрати – це солі азотної (NaNO_3), а нітрити – азотистої (NaNO_2) кислот. Основні джерела забруднення ґрунтів нітратами – мінеральні добрива, рідкі стоки з тваринницьких комплексів, атмосферні опади. Нітрати постійно циркулюють в атмосфері, наземних і водних екосистемах. Їхні перетворення і міграція здійснюються біогенними та абіогенними шляхами через повітря, воду, ґрунт, мікроорганізми, рослини, тварини й людину.

Підвищений вміст нітратів у ґрунті (>ГДК – 130 мг/кг) спричинює інтенсивне їхнє накопичення у рослинах, що відіграють роль бар'єра в міграції нітратів у довкілля та слугують джерелом нітратів для організму людини. Надмірна кількість нітратів у продуктах харчування становить велику небезпеку для здоров'я людини. Останніми роками доведено канцерогенну дію нітратів, передусім за тривалого і систематичного їхнього надходження в організм людини. За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я, добова норма нітратів становить 5 мг на 1 кг маси людини. Нітрати загалом нетоксичні, проте під впливом окремих видів кишкових бактерій нітрати перетворюються на нітрити та їхні похідні – нітрозозаміни, токсична дія яких проявляється у зниженні активності ферментів травлення їжі. Сполучаючись з гемоглобіном крові, нітрозозаміни спричинюють хворобу метабологемоглобінемію, яка супроводжується задихом та призводить до смерті.

Зростаючий обсяг виробництва у світі мінеральних добрив (тільки азотних виробляють > 70 млн т щороку) зумовлює до серйозних змін у структурі природного кругообігу біофільних елементів у біогеоценозах.

Прямою залежністю від кількості внесених добрив характеризується і забруднення ґрунтів та рослинницької продукції нітратами. Високий його рівень пов'язаний також з незбалансованістю між основними елементами живлення і підвищеним співвідношенням між органічними та мінеральними добривами. Збільшення цього співвідношення до величини понад 1:15 органічних добрив на кілограм діючої речовини мінеральних добрив спричиняє загасання ґрунотворного процесу і уповільнення гуміфікації, а після співвідношення 1:20 т/кг – навіть до дегуміфікації ґрунтів.

Використання високих доз азотних добрив зумовлює не тільки до втрати гумусового фонду, а й до інших негативних наслідків: змінюється чисельність, видовий та груповий склад мікроорганізмів, активізується розвиток патогенної мікрофлори. Надлишок нітратів зумовлює до зміни окисно-відновного потенціалу та газового режиму ґрунтів. На ґрунтах із дуже високим вмістом нітратів коренева система бобових рослин не формує активних бульбочок. Водночас культура вражається фітопатогенними грибами, істотно погіршується екологічна якість врожаю.

Забруднення важкими металами. Проблема забруднення довкілля ВМ постійно загострювалася і нині набула загрозливих розмірів. У багатьох індустріальних районах світу з'явилися техногенні біохімічні зони з аномально високим вмістом у ґрунті ВМ.

Зазвичай, до ВМ зачисляють елементи, які мають атомну масу > 50 . Найпоширенішими є такі важкі метали-забруднювачі: Плюмбум (Pb), Кадмій (Cd), Меркурій (Hg), Цинк (Zn), Молібден (Mo), Нікель (Ni), Станум (Sn), Титан (Ti), Купрум (Cu), Ванадій (V).

За ступенем можливого негативного впливу важких металів-забруднювачів на ґрунт, рослини, тварини та людину вирізняють три класи небезпеки: *високонебезпечні, небезпечні і малонебезпечні* речовини. До *першого класу* належать As, Cd, Hg, Se, Pb, Co, Zn, F; до *другого класу* – B, Co, Ni, Mo, Sb, Cr; до *третього класу* – Ba, V, Mn, Sr.

Основними джерелами надходження ВМ на поверхню ґрунту є пилогазові викиди гірничорудної, металургійної та хімічної промисловості. Забруднення ґрунтового покриву дуже тісно пов'язане з роботою електростанцій, автомобільного і залізничного транспорту. Підвищений вміст ВМ у ґрунті може бути наслідком застосування у сільськогосподарському виробництві меліорантів, добрив і пестицидів та використання для зрошення забруднених побутових і промислових вод.

Рівень забруднення ґрунту і закономірності просторового поширення ВМ залежать від потужності підприємств забруднювачів, тривалості їхньої діяльності, якості сировини, технології виробництва, наявності та ефективності роботи очисних споруд. Здебільшого забруднення ґрунтового та рослинного покриву мають локальний характер. Вони проявляються у радіусі десятків кілометрів від джерела забруднення.

Найістотніші наслідки спостерігаються на територіях навколо підприємств. Наприклад, у результаті виробничої діяльності металургійних заводів підвищений вміст ВМ виявляється на відстані до 15–20 км. Зона впливу комбінатів з виробництва азотних добрив може досягати 40 км. Поблизу таких підприємств формується техногенна пустеля у радіусі від 200–300 м до 1,5–2 км залежно від потужності підприємства, геоморфологічних особливостей території та клімату місцевості.

У промислових районах, де застосовують зрошення посівів водами з підвищеним вмістом ВМ, значне забруднення може спостерігатися на відстані 20–30 км від джерела забруднення. Це результат вторинного забруднення ґрунтів ВМ при зрошенні.

Зазвичай, промислові викиди містять до 10–20-ти хімічних елементів. Проте у найбільших кількостях трапляються і завдають найбільшої шкоди 4–6 елементів. Поблизу металургійних комбінатів формуються характерні зони інтенсивного забруднення ґрунтів Pb, Zn, Cd, Hg, Cu. Навколо свинцево-плавильних підприємств, окрім Pb і Zn, головними забруднювачами є Cd, Cu, Hg, As, Se та ін. Високий вміст Cu і Ni фіксується у ґрунтах поблизу комбінатів кольорової металургії. Забруднення Cr характерно для територій навколо цементних заводів і нафтопереробних підприємств.

У зонах забруднення вміст важких металів може сягати тисяч міліграмів на 1 кг ґрунту. Це перевищує нормальний фоновий вміст у сотні – тисячі разів. У підсумку такі ґрунти стають непридатними для сільськогосподарського використання.

Локальне забруднення ґрунтів ВМ спричиняють транспортні засоби. Уздовж автошляхів з високою інтенсивністю руху (10–20 тис. автомобілів за добу) забруднення зазнає придорожня смуга на відстані до 200 м, причому у складі забруднювачів домінують є Pb, який міститься у присадках до бензину. З продуктами дизельного палива, мастильними матеріалами та відходами автопокришок у ґрунти потрапляють Cd і Zn.

Розподіл ВМ уздовж шляхів залежить від інтенсивності і швидкості руху автотранспорту, напряду та швидкості вітру тощо. Максимальне забруднення ґрунтів спостерігається на відстані 7–10 м від дороги, а в зоні 30–80 м простежується зниження врожайності і різке погіршення якості сільськогосподарської продукції. До забруднювачів ґрунтів належать також мінеральні добрива і хімічні меліоранти, істотним недоліком яких є наявність у них баластних речовин, зокрема ВМ. За даними А. Є. Басманова і А. В. Кузнєцова, кількість ВМ у фосфорних добривах у середньому становить, г/т: Cu – 127; Zn – 164; Cd – 3,0; Pb – 34; Ni – 92; Cr – 121 (табл. 9.12).

Особливу небезпеку становить ненормоване застосування хімічних меліорантів та відходів промисловості. Наприклад, при внесенні фосфогіпсу у нормах 5–20 т/га у ґрунт надходить 100–400 кг Sr. Використання на добриво піритних огарків забруднює ґрунт Pb. При фосфоритуванні у ґрунт потрапляють F і Sr, при внесенні сечовини – As.

Фосфорити містять Hg від 10 до 1000 мг/кг, калієві сольові відклади – до 10, вапняки – 0,03 – 0,7 мг/кг (В. Г. Мінеєв, 1990).

Таблиця 9.12

Вміст важких металів у мінеральних добривах, г/т діючої речовини

(за А. Є. Басмановим, А. В. Кузнєцовим)

Добрива	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	Cr
Азотні	51	63	1,23	21	6,83	0,38
Фосфорні	127	164	3,0	34	92	121
Калійні	9,4	20	1,05	28	9,1	0,89
Всі мінеральні добрива	59	77	1,62	26	30	33

Потрапляючи до екосистем, важкі метали постійно рухаються, переходячи з однієї форми в інші. Виділяють такі системи транслокації (переходу) важких металів: *повітря – ґрунт*; *ґрунт – вода*; *ґрунт – рослина*; *ґрунт – рослина – тварина*; *ґрунт – тварина – рослина – людина*; *ґрунт – рослина – людина* і т. д.

Постійне надходження ВМ у ґрунт спричиняє формування зон підвищеної екологічної токсичності. У межах цих зон змінюються характер міграції елементів і деякі геохімічні параметри ґрунту. Взаємодія металів з ґрунтом відбувається за типом реакції сорбції, осадження – розчинення, комплексоутворення, солетворення тощо. Швидкість і спрямованість процесів трансформації залежить від реакції середовища, гранулометричного складу ґрунту, вмісту гумусу та інших чинників.

Рухомість важких металів тісно пов'язана зі складом рідкої фази ґрунту: низька розчинність оксидів та гідроксидів ВМ і, як наслідок, їхня низька міграційна здатність характерні для ґрунтів з нейтральною та лужною реакцією. Рухомість ВМ зростає у ґрунтах з дуже кислою реакцією ґрунтового розчину. Загалом для ґрунтів з кислою реакцією з урахуванням розчинності сполук різних ВМ останні за спаданням токсичності можна розмістити у такий впорядкований ряд: $\text{Cd} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{Hg}$. Токсичність елементів для рослин безпосередньо пов'язана з їхньою рухомістю у ґрунтах (Обухівська, 1983). Ґрунт слугує потужним геохімічним бар'єром для потоку ВМ. Водночас у самому ґрунті виникає гостра токсикологічна ситуація. Власне Л. К. Садовнікова (1989) запропонувала вирізняти такі основні етапи у реакції ґрунтів на техногенний вплив та їхню еволюцію від природного до техногенного порушеного стану:

- накопичення хімічних забруднювачів до критичного рівня;
- значна зміна фізичних і хімічних властивостей ґрунтів – несприятливі зміни рН, ємності катіонного обміну, втрата структури;
- несприятливий вплив ґрунтових умов на рослинний покрив;
- розвиток процесів ерозії та дефляції;
- повне руйнування горизонтів ґрунту, деградація ґрунтів;
- утворення техногенної пустелі.

Важкі метали забруднюють не лише ґрунти. До 30–40 % ВМ та їхніх похідних потрапляє із ґрунту у підґрунтові води. Накопичення у верхніх горизонтах ґрунтів надлишку ВМ збіднює видовий склад рослин, знижує темпи їхнього росту та розвитку, різко зменшує схожість насіння культурних та дикорослих видів. Унаслідок забруднення гинуть трав'яний покрив і лісові насадження, знижується врожайність сільськогосподарських культур і погіршується якість продукції.

Забруднення нафтою і нафтопродуктами. Таке забруднення ґрунтів зачисляють до надзвичайно небезпечних, оскільки воно принципово змінює властивості ґрунтів, а їхнє відновлення потребує значних матеріальних затрат і часу. Нафта потрапляє у ґрунт за різних обставин: під час геологорозвідувальних робіт, у процесі видобутку нафти, у результаті аварій нафтопроводів, річкових чи морських суден і т. д. Різноманітні вуглеводні можуть надходити у ґрунт на нафтобазах, бензозаправках тощо. Наслідки, які виникають при забрудненні ґрунту нафтою і нафтопродуктами, є катастрофічними.

У ґрунтах, просочених нафтою, відбувається диспергація структури, знижується водопроникність, витісняється O_2 , порушуються мікро-

біологічні та біохімічні процеси, розширюється співвідношення між C : N, зменшується вміст рухомих форм Фосфору і Калію. Унаслідок цього погіршується водний, повітряний та поживний режими, порушується кореневе живлення рослин, гальмується їхній ріст і розвиток, що загалом спричинює їхню загибель. Модельними дослідями О. Я. Демидієнка і В. М. Демурджана (1989) доведено, що при забрудненні ґрунту нафтою понад 2 % маси ґрунту у ньому відбувається низка незворотних змін, які порушують взаємодію у системі *ґрунт – рослина*.

Забруднення сірчистими сполуками, речовинами органічного синтезу тощо. Відомими джерелами надходження сірчистих сполук у ґрунт є кислотні дощі, а також відвали великотоннажних підприємств, вугільних шахт, теплових електростанцій тощо. Речовини органічного синтезу потрапляють у ґрунти переважно із забрудненими стічними водами.

Атмосферні опади (дощ, сніг) з високою кислотністю – звичайний результат викидів у атмосферу продуктів спалювання різноманітного палива, а також викидів металургійних і хімічних заводів. Вони характеризуються високим вмістом діоксиду сульфуру (SO_2) і оксидів нітрогену (NO_x), які при взаємодії з водяною парою атмосфери утворюють сульфатну і нітратну кислоти. Вплив кислотних дощів на ґрунти неоднозначний. У деяких районах (зокрема, Полісся, Карпати) вони підвищують шкідливу кислотність ґрунтів, інтенсифікують процеси вивітрювання мінеральної частини ґрунту та сприяють зростанню вмісту у ґрунтах сполук токсичних елементів – Pb і Al. У Лісостеповій і, передусім, Степовій зонах кислотні дощі збагачують ґрунти S і N, а також знижують лужність ґрунтів, які сформувалися на елювії-делювії щільних карбонатних порід, збільшуючи при цьому рухомість і доступність елементів живлення.

Масштаби забруднення від різноманітних відходів виробництв зазвичай мають локальний характер. Насамперед, хімічний склад відвалів характеризується наявністю піриту (FeS_2), який на повітрі окислюється до сульфатної кислоти (H_2SO_4); у дощовий період або при сніготаненні сульфатна кислота утворює сильноокислі води, які, потрапляючи у ґрунт, істотно його підкислюють та спричиняють зростання у ґрунтовому розчині сполук токсичних елементів.

Речовини органічного синтезу, які містяться у стічних водах, потрапляючи у водойми і ґрунти, істотно змінюють їхній хімічний склад та погіршують екологічну якість. Найнебезпечнішими для ґрунтів є стічні

води хімічної та коксохімічної промисловості, які, окрім Цинку, Хрому, Меркурію, Плюмбуму, Фтору, містять: формальдегіди, метанол, бутан, меланін, феноли, роданіди, різні масла та інші речовини. Стоки харчової промисловості містять біогенні речовини. Мінералізація цих вод сягає 10–18 г/л.

Оскільки ґрунти доволі часто є забрудненими водночас декількома елементами, то для них розраховують сумарний показник забрудненості, який відображає комплексний ефект впливу всієї групи елементів:

$$Z_c = \left(\sum_{i=1}^n K_{C_i} \right) - (n-1),$$

де: Z_c – сумарний показник забрудненості ґрунтів; K_{C_i} – коефіцієнт концентрації i -го хімічного елемента у пробі ґрунту; n – кількість врахованих хімічних елементів.

Коефіцієнт концентрації визначають за формулами:

$$K_c = C / C_{\phi}; \text{ або } K_c = C / \text{ГДК},$$

де: C – реальний вміст визначеного хімічного елемента у ґрунті, мг/кг⁻¹; C_{ϕ} – фоновий вміст визначеного хімічного елемента у ґрунті, мг/кг⁻¹; ГДК – гранично-допустима концентрація забрудненої речовини, мг/кг⁻¹.

Сумарний показник забрудненості можна визначити як для всіх елементів однієї проби, так і для ділянки території за геохімічною вибіркою.

Оцінку небезпечності забруднення ґрунтів комплексом хімічних елементів за показником Z_c виконують за оціночною шкалою, градацію якої розроблено на підставі вивчення стану здоров'я населення, яке мешкає на територіях з різними рівнями забрудненості ґрунтів (табл. 9.13).

Отже, незважаючи на те, що у ґрунтах повільніше досягаються токсичні рівні забруднюючих речовин і негативні наслідки від хімічного забруднення ґрунтів проявляються надто повільно, здебільшого вони зумовлюють до руйнування високобуферних ґрунтово-генетичних систем, незворотних змін властивостей ґрунтів та погіршення їхньої екологічної якості.

Орієнтовна оціночна шкала небезпечності забруднення ґрунтів за сумарним показником Z_c

Категорія забруднення ґрунту	Z_c	Зміна показників якості здоров'я мешканців у зонах забруднення ґрунтів
Допустима	16	Найнижчий рівень захворюваності дітей та мінімум функціональних відхилень у дорослого населення
Помірно небезпечна	16 – 32	Підвищення загального рівня захворюваності
Небезпечна	32 – 128	Підвищення загального рівня захворюваності, кількості хворих дітей, дітей з хронічними захворюваннями, порушення функціонування серцево-судинної системи
Дуже небезпечна	> 128	Підвищення захворюваності дітей, порушення репродуктивних функцій у жінок (збільшення випадків токсикозу при вагітності, передчасних пологів, мертвонароджених, гіпотрофії немовлят)

Контрольні запитання:

1. Що таке мікроелементи?
2. Назвіть елементи, які належать до переліку мікро- та ультра-мікроелементів?
3. Що таке порогові концентрації мікроелементів у ґрунтах?
4. Чим характеризуються співвідношення вмісту мікроелементів у ґрунтах і літосфері?
5. Для яких важливих біохімічних процесів вкрай необхідні мікроелементи?
6. До яких наслідків призводить нестача у прикореневій зоні багатьох мікроелементів?
7. У яких найважливіших ґрунтових процесах беруть участь мікроелементи?
8. Якими двома групами сполук представлено значну частину маси мікроелементів у твердих фазах ґрунту?
9. Чому найбільша частка мікроелементів у різних типах ґрунтів зв'язана з гідроксидами заліза?
10. Чому хімічне забруднення є найнебезпечнішим для ґрунтів?
11. Що називають біогеохімічними циклами елементів?
12. Хто вперше запропонував ідею біохімічного районування? Що покладено в основу такого районування?

13. Що таке техногенні геохімічні аномалії?
14. На чому базується ґрунтово-геохімічне районування України?
15. Як поділяють пестициди за ступенем небезпечності для людей і тварин?
16. У чому проявляється негативний вплив кислотних дощів на ґрунти?
17. Як поділяють ґрунти за ступенем забруднення?
18. За якими напрямками здійснюють нормування забруднюючих речовин у ґрунті?
19. У якому порядку розташовуються хімічні речовини за ступенем шкідливості (за умови їхнього систематичного проникнення у ґрунт)?
20. Як здійснюють оцінку небезпечності забруднення ґрунтів комплексом хімічних елементів за показником Z_c ?

ПРАКТИКУМ

З ХІМІЇ ҐРУНТІВ

Частина II

<i>Розділ 10. Хімічна характеристика ґрунтів</i>	188
<i>Розділ 11. Хімічний аналіз ґрунтів</i>	196
<i>Розділ 12. Валовий хімічний аналіз ґрунту</i>	213
<i>Лабораторна робота № 1.</i>	235
<i>Лабораторна робота № 2.</i>	240
<i>Лабораторна робота № 3.</i>	245
<i>Лабораторна робота № 4.</i>	250
<i>Лабораторна робота № 5.</i>	256
<i>Лабораторна робота № 6.</i>	264
<i>Лабораторна робота № 7.</i>	268
<i>Лабораторна робота № 8.</i>	274
<i>Лабораторна робота № 9.</i>	284
<i>Лабораторна робота № 10.</i>	291
<i>Лабораторна робота № 11.</i>	296
<i>Лабораторна робота № 12.</i>	307
<i>Лабораторна робота № 13.</i>	317
<i>Лабораторна робота № 14.</i>	322

ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ҐРУНТІВ

10.1. Показники хімічного стану ґрунтів

Хімічну характеристику ґрунтів використовують для вирішення багатьох проблем у ґрунтознавстві, географії ґрунтів, агрохімії, геохімії ландшафтів, біогеохімії, гідрохімії, агроекології, меліорації та ін. Зміни властивостей ґрунтів у процесі їхнього еволюційного розвитку, сільськогосподарського використання, проведення меліорації і рекультивациі, унаслідок урбанізації, антропогенного забруднення тощо потребують постійного контролю за хімічним станом ґрунтів та складення прогнозів стосовно його змін. Основою контролю за хімічним станом ґрунту та науково обґрунтованих прогнозів його змін є результати хімічних аналізів.

Якісна і кількісна оцінка результатів визначення параметрів хімічних властивостей ґрунтів та хімічних ґрунтових процесів дає змогу охарактеризувати хімічний стан ґрунту.

Під *хімічним станом ґрунту* розуміють *сукупність хімічних властивостей ґрунту та хімічних процесів, які розвиваються у ньому на момент вивчення*. Кількісна і (або) якісна параметризація хімічного стану ґрунту слугує основою *хімічної характеристики ґрунту*.

Кількісну характеристику хімічних властивостей ґрунтів і хімічних ґрунтових процесів здійснюють за допомогою різноманітних величин, або показників хімічного стану ґрунтів. До *показників хімічного стану ґрунтів* належать безпосередньо визначені або обчислені величини, за допомогою яких оцінюють хімічні властивості ґрунту або хімічні ґрунтові процеси. Аналіз ґрунту передбачає також встановлення рівнів або величин і значень показників, які характеризують його хімічні властивості та наявні у ньому хімічні процеси.

Наприклад, *показниками хімічного стану ґрунтів* є масова частка (вміст) і запаси гумусу у ґрунті (генетичному горизонті, гранулометричній фракції ґрунту тощо), масова частка (вміст) і запаси рухомих сполук хімічних елементів у ґрунті, значення рН водної або сольової витяжки ґрунту та ін. Величини і значення цих показників визначають за допомогою хімічного аналізу ґрунтів. Прикладом *розрахункових показників* є ступінь насиченості ґрунту основами, який обчислюють за результатами визначення гідролітичної кислотності та суми увібраних основ, запаси хімічного елемента, карбонатів, гумусу у генетичному горизонті (шарі) ґрунту, які обчислюють за результатами визначення масової частки

(вмісту) хімічного елемента, карбонатів, загального гумусу у відповідному горизонті (шарі) ґрунту та щільністю його будови тощо.

Для характеристики хімічних властивостей ґрунтів та хімічних ґрунтових процесів використовують різноманітні показники. Набір показників хімічного стану ґрунтів постійно поповнюють і удосконалюють.

На сучасному етапі розвитку хімії ґрунтів застосовують загальну систему, яка об'єднує всі показники, за допомогою яких характеризують хімічні властивості ґрунтів та хімічні ґрунтові процеси.

Кількісний набір і співвідпорядкованість показників хімічного стану ґрунтів зумовлені особливостями ґрунту, з одного боку, як хімічної системи, а з іншого – як об'єкта практичного використання.

Особливістю загальної системи показників є те, що вона поділена на дві великі групи. Перша група об'єднує показники, які дають змогу одержати статичну характеристику хімічних властивостей ґрунтів на момент дослідження, друга – показники хімічних ґрунтових процесів, які відображають ступінь прояву та швидкість природних і антропогенних хімічних ґрунтових процесів. Кожна із груп складається із підгруп, у яких подано показники для характеристики окремої властивості ґрунту або ступеня прояву і швидкості процесу.

Узагальнену систему показників хімічного стану ґрунтів представлено на рисунку 10.1. Проте, вирішуючи конкретні завдання, зручніше застосовувати не загальну, а часткові системи.

Часткові системи налічують показники, які знаходяться у певних співвідношеннях і дають змогу одержати цілісну уяву про хімію окремих ґрунтових компонентів, про хімічний стан тієї чи іншої групи ґрунтів, індивідуальну властивість ґрунту та хімізм ґрунтового процесу.

Прикладом часткової системи може бути будь-яка підгрупа показників загальної системи, оскільки кожна із підгруп представлена сукупністю взаємозв'язаних показників, які дають змогу одержати цілісну уяву про індивідуальні властивості ґрунту або характер розвитку елементарних ґрунтоутворних процесів у ньому. Крім того, відомими є самостійні системи, складені із показників різних підгруп, наприклад – система показників гумусового стану ґрунтів, система показників хімічного стану засолених ґрунтів та ін.

Доволі функціональними і зручними у користуванні є набори показників цільового призначення. Вони об'єднують різноманітні показники, які є необхідними для вирішення конкретних проблем, пов'язаних з дослідженням або практичним використанням ґрунтів. Зокрема, розроблено системи показників, встановлення яких необхідне для оцінки ступеня окультуреності ґрунтів, для вибору раціональних способів і прийомів меліорації ґрунтів тощо.

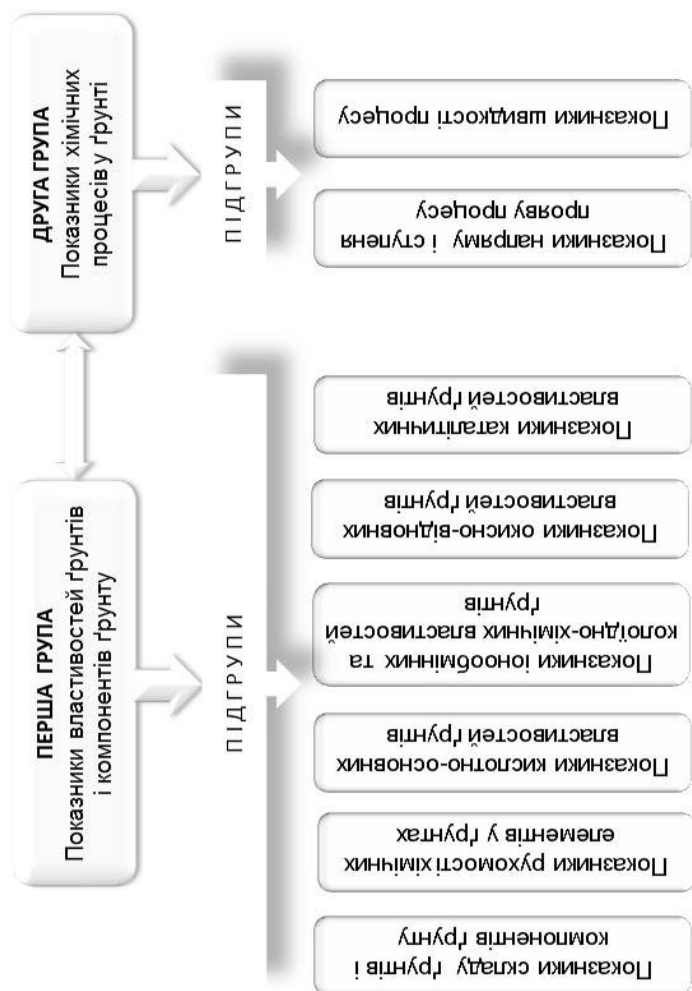


Рис. 10.1. Загальна система показників хімічного стану ґрунтів (за Л. А. Воробйовою, 1998)

10.2. Показники хімічного складу ґрунтів та їхніх компонентів

До складу ґрунтів входять різноманітні сполуки – легко- і важкорозчинні солі, комплексні сполуки, силікати і алюмосилікати, неспецифічні і специфічні органічні сполуки. Частина елементів присутня у ґрунтах у вигляді іонів, сорбованих на поверхні частинок *ґрунтового вбирного комплексу* (ГВК).

Для характеристики багатокомпонентного хімічного складу ґрунтів використовують великий набір показників, які у загальній системі показників хімічного стану ґрунтів об'єднано у спеціальну підгрупу “Показники складу ґрунтів і ґрунтових компонентів”. Перелік показників хімічного складу ґрунтів і ґрунтових компонентів у систематизованому вигляді наведено у таблиці 10.1. Усі показники хімічного складу ґрунтів поділено на три групи:

- ❖ показники елементного складу;
- ❖ показники фазового (речовинного) складу;
- ❖ показники групового і фракційного складу сполук хімічних елементів у ґрунтах.

Показники елементного складу характеризують загальний вміст хімічних елементів у масі ґрунту чи у виділених із нього гранулометричних фракціях, новоутвореннях та ін. Рівні показників фазового (речовинного) складу дають інформацію про вміст у ґрунті індивідуальних хімічних сполук, а рівні показників групового і фракційного складу сполук хімічних елементів у ґрунтах – про вміст подібних за властивостями (наприклад, за розчинністю) груп сполук того чи іншого хімічного елемента.

Принципи систематизації показників всередині кожної із трьох виділених груп різні. Кожна із категорій показників елементного складу об'єднує стільки конкретних показників, скільки хімічних елементів міститься в об'єкті дослідження – ґрунті загалом, генетичному горизонті, новоутворенні, включенні, гранулометричній фракції тощо. Виокремлення у системі показника, який характеризує вміст кожного конкретного хімічного елемента у різноманітних складових ґрунту є недоцільним, оскільки набір таких показників однотипний для всіх хімічних елементів.

Водночас у зазначеній системі до переліку показників речовинного і групового складу сполук хімічних елементів у ґрунтах зачислено й індивідуальні показники, оскільки певна сукупність цих показників для досліджуваного хімічного елемента специфічна і дає змогу оцінити різні

аспекти його стану у ґрунтах або вирішити питання діагностики, класифікації чи використання ґрунтів. У таблиці 10.1 доволі широко представлені показники речовинного складу, які часто використовують у практиці лабораторного дослідження ґрунтів. Щодо показників групового і фракційного складу сполук хімічних елементів, то необхідно зазначити, що набори показників залежать насамперед від властивостей кожного із хімічних елементів. Отож у таблиці 10.1, як приклад, наведено тільки ті показники, за допомогою яких характеризують склад сполук Феруму.

У номенклатуру показників хімічного складу ґрунтів не увійшли показники, які характеризують вміст (масову частку) хімічних елементів за умови різних ступенів їхнього окиснення. Проте власне ці показники дають змогу оцінити трансформацію сполук тих хімічних елементів, які, залежно від окисно-відновного стану ґрунтів, проявляють різний ступінь окислення.

Показники хімічного складу ґрунтів мають самостійне значення і, водночас, можуть бути основою для одержання багатьох інших показників, які характеризують властивості ґрунтів та елементарні ґрунтові процеси.

10.3. Принципи визначення та інтерпретації рівнів показників

Встановлені у процесі хімічного аналізу рівні показників містять інформацію про властивості ґрунтів та ґрунтові процеси, що є основою для вирішення поставлених перед дослідником завдань. Тому надзвичайно важливим є вміння одержувати із результатів аналізу об'єктивну і якомога більшу інформацію та володіти прийомами їхньої інтерпретації.

Таблиця 10.1

Система показників хімічного складу ґрунтів (за Л. А. Воробйовою, 1998)

Показник	Одиниця вимірювання
1	2
1. Показники елементного складу ґрунтів	
1.1. Масова частка (%) або валовий вміст хімічного елемента у складі горизонту ґрунту	%, мг/кг
1.2. Кількість речовини атомів хімічного елемента у складі горизонту ґрунту	ммоль/кг, мкмоль/кг, ммоль/100 г ґрунту
1.3. Запас хімічного елемента у горизонті чи шарі ґрунту	т/га, кг/м ² , моль/га, ммоль/м ² , мкмоль/м ²

Закінчення табл. 10.1

1	2
1.4. Масова частка і кількість речовини хімічного елемента у складі гранулометричних фракцій, новоутворень та інших елементів організації ґрунтової маси	%, мг/кг, ммоль/кг, мкмоль/кг
2. Показники фазового (речовинного) складу ґрунтів	
2.1. Показники фазового (речовинного) складу органічної частини ґрунтів	
2.1.1. Масова частка восків, смол та інших компонентів у складі неспецифічних органічних речовин	%
2.2. Показники фазового (речовинного) складу мінеральної частини ґрунтів	
2.2.1. Масова частка і кількість речовини карбонатів (або CO_2 карбонатів) у горизонті ґрунту	%, ммоль/100 г
2.2.2. Запаси карбонатів у горизонті або шарі ґрунту	т/га, моль/га
2.2.3. Масова частка і кількість речовини гіпсу у горизонті ґрунту	%, ммоль/100 г
2.2.4. Запаси гіпсу у горизонті чи шарі ґрунту	т/га, моль/га
2.2.5. Вміст легкорозчинних солей у горизонті ґрунту	%, ммоль(екв)/100 г
2.2.6. Щільний, або сухий, залишок	%
2.2.7. Сума токсичних солей	%, ммоль(екв)/100 г
2.2.8. Вміст йонів, які є складовими легкорозчинних солей (CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+)	%, ммоль(екв)/100 г
2.2.9. Запаси легкорозчинних солей у горизонті або шарі ґрунту	т/га, кг/м ² , моль(екв)/га
2.2.10. Загальна концентрація легкорозчинних солей у ґрунтовому розчині або у фільтраті із насичених водою ґрунтових паст	г/л, ммоль(екв)/л
2.2.11. Концентрація окремих йонів у ґрунтовому розчині або у фільтраті із насичених водою ґрунтових паст	г/л, ммоль(екв)/л
2.2.12. Питома електропровідність фільтратів із насичених водою ґрунтових паст	мСм/см
3. Показники групового і фракційного складу сполук хімічних елементів у ґрунтах	
3.1. Показники групового і фракційного складу гумусу	
3.2. Показники групового і фракційного складу сполук Феруму	
3.2.1. Вміст Феруму силікатів	%
3.2.2. Вміст Феруму несиликатних сполук а) Ферум сильнокристалізованих сполук б) Ферум слабоскристалізованих сполук в) Ферум аморфних сполук, неорганічна та зв'язана із органічною речовиною фракції	%
3.2.3. Ферум у ґрунтовому розчині і ГВК а) концентрація феруму у ґрунтовому розчині б) обмінні катіони феруму	мг/л, ммоль/л ммоль(+)/100 г

Прийоми інтерпретації рівнів показників залежать, насамперед, від методів їхнього визначення. Розрізняють дві групи методів. Методи *першої групи* дають змогу без істотних змін хімічного стану ґрунту оцінити його властивості. Наприклад, у польових умовах шляхом потенціометричних вимірювань оцінюють окисно-відновний потенціал ґрунту.

Друга група налічує методи, головним принципом яких є обов'язкова хімічна обробка зразка ґрунту, який аналізують. Мета такої обробки полягає у тому, щоб в одному випадку відтворити хімічну рівновагу, притаманну реальному ґрунту, а в іншому – навпаки, порушити налагоджені у ґрунті взаємозв'язки і вилучити із ґрунту компонент, кількість якого, на думку дослідника, дає змогу оцінити хімічну властивість ґрунту або процес, який у ньому розвивається. Власне саме цей етап аналітичного процесу – *хімічна обробка наважки ґрунту* – відображає головну особливість методу дослідження і зумовлює прийоми інтерпретації рівнів більшості визначених показників.

Упродовж проведення аналізів наважку ґрунту, зазвичай, обробляють водою, розчинами солей, кислот, комплексотворних реагентів або основ. Для того, щоб за результатами аналізів відобразити адекватну картину про хімічний стан досліджуваного ґрунту та уникнути помилок при інтерпретації результатів аналізів, необхідно чітко уявляти співвідношення процесів, які відбуваються у ґрунті в реальних умовах і в наважці ґрунту, яку обробляють певними хімічними реагентами. Якщо процеси, що відбуваються в лабораторній колбі з наважкою ґрунту, відповідають реальному, то одержаний результат аналізу відображатиме властивості реального ґрунту. Якщо ж в аналізованій системі відбуваються процеси, супутні до реальних, і вони впливають на результат аналізу, то цей вплив необхідно тим чи іншим способом враховувати при його інтерпретації. Нехтування переліченими вище особливостями хімічного аналізу ґрунту неминуче зумовить до помилкових висновків.

Контрольні запитання:

1. Для чого використовують хімічну характеристику ґрунтів у ґрунтознавстві?
2. Що дає змогу охарактеризувати хімічний стан ґрунту?
3. Що розуміють під хімічним станом ґрунту?
4. Які показники зачисляють до показників хімічного стану ґрунтів?
5. Що слугує основою хімічної характеристики ґрунту?
6. Що таке розрахункові показники?

7. На які групи поділяють загальну систему показників хімічного стану ґрунтів?
8. Що таке показники цільового призначення?
9. Які показники належать до показників групового і фракційного складу сполук хімічних елементів у ґрунтах?
10. Які прийоми інтерпретації рівнів показників використовують у хімії ґрунтів?

ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ҐРУНТІВ

11.1. Методи вимірювань показників

Для хімічного аналізу ґрунтів аналітики використовують надзвичайно великий набір методів. У результаті їхнього застосування вимірюють або необхідну величину показника, або величину, функціонально з нею пов'язану. Наприклад, концентрація солей у рідких фазах насичених водою ґрунтових паст і ступінь засолення ґрунтів оцінюють за величиною питомої електропровідності фільтратів із паст.

У лабораторній практиці аналізу ґрунтів застосовують як класичні хімічні, так і інструментальні методи. Систематизацію класичних хімічних методів, які використовують для аналізу ґрунтів, подано у таблиці 11.1.

У випадку застосування класичних хімічних методів одержують найточніші результати, оскільки відносна похибка визначених величин показників становить усього 0,1–0,2%. Водночас відносні похибки значної кількості інструментальних методів є значно вищими – 2–5%.

Серед інструментальних методів для аналізу ґрунтів найчастіше використовують електрохімічні та спектроскопічні.

У свою чергу, серед електрохімічних методів найбільше застосовують потенціометричні, кондуктометричні, кулонометричні і вольтамперометричні, у тім числі усі сучасні різновиди полярографії.

Класифікацію електрохімічних методів аналізу, головним критерієм формування якої є вимірювані у процесі аналізу параметри та перелік показників, рівні яких оцінюються електрохімічними методами, подано у таблиці 11.2.

Систематизацію та деякі особливості спектроскопічних методів наведено у таблиці 11.3.

Залежно від характеру взаємодії випромінювання із речовиною, серед спектроскопічних методів вирізняють: спектроскопію виділення (емісійну), вбирання (абсорбційну), розсіювання та відбиття. Крім цього, спектроскопію поділяють на атомну і молекулярну.

Таблиця 11.1

Класичні хімічні методи аналізу
(за Л. А. Воробйовою, 1998)

Методи	Принцип методу або тип хімічної реакції	Компоненти, які визначають у ґрунті
Гравіметричні	Вимірювання маси компонента, виділеного у вигляді осаду або за допомогою відгонки	Si, R ₂ O ₃ , Ca, Mg, P, SO ₄ ²⁻ , CaCO ₃ за CO ₂ , C за CO ₂ , N, гігроскопічна волога, втрати від прожарювання
Титриметричні	Вимірювання об'єму або маси реагенту, який взаємодіє із компонентом, що визначають	
Кислотно-основне титрування	H ₃ O ⁺ + OH = 2H ₂ O [ацидиметрія (H ₃ O ⁺) і алкаліметрія (OH)]	Гідролітична та обмінна кислотність, загальна та інші види лужності, обмінний алюміній і водень, сума обмінних основ, CaCO ₃ , N
Окисно-відновне титрування	$aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOx_2$	Окиснюваність, карбон органічних сполук, Fe
Комплексометричне титрування	M + L = ML 1. Меркуриметрія [титрант Hg(NO ₃) ₂] 2. Комплексонометрія [титрант ЕДТА]	Cl Al, Fe, Ca, Mg, SO ₄ ²⁻
Титрування з утворенням осаду	1. Аргентометрія [титрант AgNO ₃] 2. Меркурометрія [титрант Hg ₂ (NO ₃) ₂] 3. Титрант BaCl ₂	Cl Cl SO ₄ ²⁻

Для аналізу ґрунтів використовують як методи атомної, так і молекулярної спектроскопії.

Широкого застосування у хімічному аналізі ґрунтів набула атомно-емісійна спектроскопія. У ґрунтознавчій і агрохімічній літературі цей метод називають *емісійним спектральним аналізом* (М. Г. Зирін, А. І. Обухов, 1977). Для визначення лужним металів, зазвичай, використовують емісійну фотометрію полум'я, яку ґрунтознавці часто називають методом *полуменевої фотометрії* (І. М. Іванов, 1974).

Електрохімічні методи аналізу
(за Л. А. Воробйовою, 1998)

Метод	Вимірюваний параметр	Умови вимірювання	Компоненти, які визначають у ґрунті
Потенціометрія (іонометрія)	Потенціал (E), В	$I = 0$	H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl , NO_3 , F , SO_4^{2-} , B , Cu^{2+} , Br , I , S^{2-}
Вольтамперометричні методи, включаючи усі сучасні різновиди полярографії	Струм (I), мкА	$I = f(E_{накл})$	H^+ , B , NO_3 , NO_2 , Na , Mg , Al , P , S^{2-} , SO_4^{2-} , Cl , K , Ca , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Sc , Br , Mo , Cd , I , Pb
Амперметричне титрування	Те ж	$E = const$	Mg , Ca , V , Cr , Mn
Кулонометрія	Кількість електрики (Q), Кл	$I = const$ або $E = const$	Cl , As , C
Кондуктометрія	Питома електропровідність (χ), $См \cdot м^{-1}$		Вміст солей, SO_4^{2-}

Серед емісійних методів атомної спектроскопії у ґрунтознавстві застосовують *рентгенофлуоресцентну спектроскопію* (В. А. Большаков, 1978). Останніми десятиріччями для визначення великого набору хімічних елементів доволі часто використовують *атомно-абсорбційну спектроскопію полум'я* (А. І. Обухов, О. І. Плеханова, 1991).

Практично у кожній із ґрунтово-хімічних лабораторій традиційно застосовують методи молекулярної спектроскопії у видимій і значно рідше – в ультрафіолетовій області спектра. Методи називають *спектрофотометричними* або *фотометричними*. Прилади, у яких для монохроматизації випромінювання використовують монохроматори, називають *спектрофотометрами*, а ті прилади, у яких для виділення необхідного інтервалу довжини хвиль використовують світлофільтри, називають *фотоелектроколориметрами* (ФЕК).

Одним із найкращих навчальних посібників щодо застосування інструментальних методів у ґрунтознавстві є “Фізико-хімічні методи дослідження ґрунтів” (1980).

Спектроскопічні методи (за кн. "Основи аналітичної хімії", 1996)

Назва методу	Спосіб атомізації	Джерело випромінювання	Спосіб уведення проби	Хімічні елементи, які визначають у ґрунті
	2	3	4	5
Методи атомної спектроскопії <i>Емісійні методи</i>				
Атомна емісійна спектроскопія	Електричні дуга або іскра	Дуга або іскра	Досліджувану речовину поміщають у порожнину електрода	B, F, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sn, Ba, Pb
Емісійна фотометрія полум'я	Полум'я	Полум'я	Досліджуваний розчин розпилюють у полум'ї	Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Mg
Атомно-флуорисцентна спектроскопія	Полум'я або плазма	Розрядна лампа або лазер	Досліджуваний розчин розпилюють у полум'ї або плазмі	
Спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою	Електрогенерована плазма у газі-носії (індуктивно-зв'язана плазма ІЗП)	ІЗП	Досліджуваний розчин розпилюють у вигляді аерозолі у газ-носії	Al, As, B, Ba, Be, S, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, K, Mg, Mn, Mo, N, Na, Ni, P, Pb, S, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, Y, Zn
Рентгенофлуоресцентна спектроскопія	Немає потреби	Рентгенівська трубка	Досліджувану речовину поміщають на шляху рентгенівських променів	Si, Fe, Mn, Ti, Ca, K, S, P, Al, Mg, Na, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr

1	2	3	4	5
<i>Абсорбційні методи</i>				
Атомно-абсорбційна спектроскопія із використанням полум'я	Полум'я	Лампа з пустотілим катодом	Досліджувані розчин розливають у полум'я	Li, Be, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Pb, Rb, Sr, Cd, Ba, Hg, B, P, Sn, Zr, Sc, Cs, Mo, Sb
Атомно-абсорбційна спектроскопія без використання полум'я	Підігріта поверхня	Те ж	Досліджувані розчин поміщають на підігріту поверхню	
Рентгеноабсорбційна спектроскопія	Немає потреби	Рентгенівська трубка	Досліджувану речовину поміщають у потік випромінювання	
Методи молекулярної спектроскопії				
<i>Абсорбційні методи</i>				
Спектрофотометрія	Немає потреби	Лампи розжарювання із вольфрамовою ниткою, галогенокварцева або дейтерієва	Досліджувані компоненти переводять у поглинаючу світло сполуку і поміщають на шляху випромінювання	B, C, N, F, Mg, Al, Si, P, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, I, Hg, Pb
Нефелометрія і турбідиметрія	Те ж		Досліджувані компоненти переводять у малорозчинну сполуку і поміщають на шляху випромінювання	SO ₄ ²⁻

Оптимальний вибір методу вимірювання вимагає від дослідника дотримання певних правил, зокрема, врахування особливостей хімічних властивостей досліджуваного ґрунту, природи показника, достатньої точності визначення його рівня, можливості методів вимірювання та виконання необхідних вимірювань в умовах проведення експерименту. У свою чергу, точність вимірювань зумовлюється метою дослідження та природною варіабельністю досліджуваної властивості. **Точність** – комплексна характеристика методу, за допомогою якої оцінюють правильність і відтворюваність одержаних результатів аналізу. Необхідно враховувати, що точніші методи, зазвичай, значно трудомісткіші. Тому немає потреби вибирати особливо точний метод вимірювань у тих випадках, коли оцінюють властивість ґрунту, яка характеризується значною мінливістю у просторі. Якщо ж метою дослідження є власне оцінка мінливості ознаки (властивості) ґрунту, тоді точний метод просто необхідний, оскільки він дає змогу виявити мінливість ознаки (властивості) ґрунту як у просторі, так і у часі.

Як відомо, до складу ґрунту входять практично усі наявні у природі хімічні елементи. Їхній вміст змінюється у надзвичайно широких межах – від десятків відсотків до мільйонних часток відсотка. Співвідношення рівнів середнього вмісту у ґрунтах деяких хімічних елементів наочно показано у таблиці 11.4.

Таблиця 11.4

Середній вміст хімічних елементів у ґрунтах (за Д. С. Орловим, 1992)

Хімічні елементи	Інтервал середнього вмісту, %
C, Fe, Al, Si	2,0 – 33,0
Ti, Mg, Na, K, Ca	0,4 – 1,4
V, Cr, F, Sr, Zr, Ba, Mn, P, S	0,01 – 0,07
Mo, Br, As, I, Sc, Pb, Co, B, Cu, Li, Ni, Zn	10^{-4} – 10^{-3}
Se, Hg	10^{-6}

Неоднакові рівні вмісту та різні хімічні властивості елементів не завжди дають змогу застосувати один і той же метод вимірювань для кількісного визначення усього необхідного набору елементів.

Досліджуючи валовий хімічний склад ґрунту, використовують методи з різними межами вимірювань. Наприклад, для визначення хімічних елементів, вміст яких перевищує десятки частки відсотка,

перевагу віддають класичним методам хімічного аналізу – гравіметричним і титриметричним. Зокрема, гравіметричний метод застосовують для визначення у ґрунтах Силіцію (Si). За допомогою титриметричних методів визначають такі катіони і аніони: Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} та ін., а також Карбон ($\text{C}_{\text{орг}}$) органічних сполук.

Незважаючи на те, що класичні хімічні методи здебільшого поступаються за продуктивністю перед інструментальними, необхідно пам'ятати, що ці методи, передусім гравіметричні, є найточнішими. Тому, незважаючи на свою трудомісткість, вони сьогодні виконують роль стандартних арбітражних методів як у випадку розробки нових (у тому числі інструментальних) методів аналізу ґрунтів, так і для створення стандартних ґрунтових зразків. Стандартні зразки ґрунту (з відомим наперед вмістом хімічних елементів) використовують, насамперед, для контролю правильності одержаних результатів аналізу, а також для калібрування приладів.

Методи з різними межами вимірювань застосовують не тільки для визначення хімічних елементів, які відрізняються за властивостями і вмістом у ґрунтах. Навіть за умови визначення різних показників хімічного стану одного і того ж елемента, зазвичай, використовують різні методи вимірювань або різні їхні варіанти.

Отже, різні властивості хімічних елементів, далеко неоднакові рівні їхнього вмісту, необхідність визначення різних показників хімічного стану елемента у ґрунті спонукають до застосування методів з різними межами вимірювань.

11.2. Одиниці вимірювань показників

Для оцінки рівнів показників хімічних властивостей ґрунтів і хімічних ґрунтових процесів застосовують одиниці фізичних величин Міжнародної системи СІ (Systeme International d'Unitees – SI). Цю систему прийнято 1960 року на XI Генеральній конференції з мір і ваг у Парижі. Скорочене позначення українською мовою "СІ", російською — "СИ", міжнародне – "SI" – від початкових літер слів Systeme International, що у перекладі означає – "система міжнародна". Застосування Міжнародної системи одиниць СІ в Україні довгий час мало тільки рекомендаційний характер, проте після набуття чинності з 1 січня 1999 року ДСТУ 3651-97 "Метрологія. Одиниці фізичних величин" її застосування стало обов'язковим. Міжнародна система СІ налічує 7 основних одиниць. Це *маса, кількість речовини, довжина, час, сила*

світла, сила електричного струму, термодинамічна температура.

Окрім цього, використовують похідні одиниці, які одержують за рівняннями із основних одиниць. Зокрема, для оцінки молярних концентрацій розчинів використовують похідні величини моль/м³ або моль/л. Для оцінки хімічного стану ґрунтів найчастіше використовують **одиниці маси, одиниці кількості речовини**, а також похідні від цих одиниць.

У системі одиниць СІ головною одиницею маси є **кілограм**, а найуживанішими частковими одиницями (становлять частку від головної одиниці фізичної величини) – **грам** (г), **міліграм** (мг) і **мікрограм** (мкг).

У ґрунтознавстві найчастіше використовують одиниці, які характеризують масову частку того чи іншого компонента у ґрунті.

Масова частка – це відношення маси компонента, наявного у системі, до загальної маси цієї системи. Результати аналізу виражають у відсотках (сота частка, %), проміле (тисячна частка, ‰, ppt), у мільйонних частках (млн⁻¹, в іноземній літературі ppt – pars pro million). Одиниці ppt і ppm, насамперед, зручні для оцінки малих концентрацій речовин, отож їх доволі часто використовують в іноземній літературі. На теренах пострадянських держав, зокрема в Україні, застосовують **мг/кг**, що відповідає **1 ppt**. Достатньо часто застосовують одиниці, які характеризують виражену у міліграмах масу компонента на 1 кг або 100 г ґрунту (мг·кг⁻¹ або мг/кг, мг/100 г ґрунту). У випадках, коли необхідно оцінювати еквівалентні співвідношення між наявними чи реагуючими у ґрунтах компонентами, використовують не одиниці маси, а одиниці кількості речовини.

Головною одиницею кількості речовини у системі СІ є **моль** (mol), частковими одиницями – **децимоль** (дмоль, dmol), **сантимоль** (смоль, stol), **мілімоль** (ммоль, mmol) і **мікромоль** (мкмоль, μmol). Перелічені часткові одиниці відповідають 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁶ частці моля.

Відповідно до системи СІ, моль – одиниця кількості речовини, що складається із такого числа структурних елементів, яке відповідає вмісту атомів у 0,012 кг Карбону-12 (¹²C). Кількість атомів у 0,012 кг ¹²C, або в одному молі Карбону-12, дорівнює числу Авогадро – 6,022·10²³ (Основи аналітичної хімії, 2000).

Моль і часткові одиниці застосовують для оцінки кількості речовини будь-яких структурних елементів – атомів, молекул, іонів і умовних частинок, наприклад, еквівалентів – ½ Ca²⁺, 1/3 Al³⁺ тощо.

Під **еквівалентом** розуміють реальну або умовну частинку, яка може приєднувати, вивільняти або якимось по-іншому бути еквівалентною

одному іонові Гідрогену у кислотно-основних реакціях або одному електрону в окисно-відновних реакціях. Оскільки **еквівалент** розглядають як частинку (реальну чи умовну), одиницею кількості речовини еквівалента також є моль (mol).

Кількість речовини позначають символом «n». Зокрема, кількість речовини Fe^{3+} записується як $n(\text{Fe}^{3+})$. Напр., $n(\text{Fe}^{3+}) = 10$ ммоль.

Молярна маса – це маса речовини, взята у кількості одного моля, яку позначають символом «M». Одиницею молярної маси, згідно з системою СІ, є $\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ або $\text{г}/\text{моль}$. Застосовують також $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\text{г}\cdot\text{смоль}^{-1}$, $\text{г}\cdot\text{ммоль}^{-1}$. Наприклад:

$M(\text{Mg}^{2+}) = 24,305 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$; $M(\text{Mg}^{2+}) = 0,024305 \text{ г}\cdot\text{ммоль}^{-1}$; $M(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) = 12,1525 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$M(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) = 0,0121525 \text{ г}\cdot\text{ммоль}^{-1}$.

Отже:

- 1 моль MgCl_2 складається із $6,022\cdot 10^{23}$ молекул і має масу 95,21 г; молярна маса MgCl_2 становить $95,21 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ або скорочено – $M(\text{MgCl}_2) = 95,21 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$;
- 1 моль Mg^{2+} складається із $6,022\cdot 10^{23}$ молекул і має масу 24,305 г, $M(\text{Mg}^{2+}) = 24,305 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$;
- 1 моль $(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})$ складається із $6,022\cdot 10^{23}$ умовних частинок, або еквівалентів, має масу 12,1525 г; молярна маса $\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$ відповідає $12,1525 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ або $M(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) = 12,1525 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$;
- 1 моль електронів (e^-) складається із $6,022\cdot 10^{23}$ електронів, має масу $0,5486\cdot 10^{-3} \text{ г}$, $M(e^-) = 0,5486\cdot 10^{-3} \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Відношення кількості розчиненої речовини (число молей розчиненої речовини) до об'єму розчину називають **молярною концентрацією**, позначають символом «с» і виражають у молях на літр. У цьому випадку вираз для концентрації розчину, який в 1 л містить 1 моль HCl , має вигляд: $c(\text{HCl}) = 1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Вираз $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ відповідає виразу 0,1 н. H_2SO_4 , а $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ відповідає 0,1 М H_2SO_4 .

Для того, щоб від кількості речовини у досліджуваній системі перейти до її маси, число молей речовини необхідно помножити на величину її молярної маси. Наприклад, в 1 кг ґрунту міститься 50 ммоль (слово моль після числа і у заголовках таблиць не відміняється) сульфат-іонів. Молярна маса SO_4^{2-} становить 96 г/моль або 0,096 г/ммоль. Тоді, помноживши 50 ммоль на 0,096 г/ммоль, одержимо, що в 1 кг ґрунту вміст SO_4^{2-} (сульфат-іонів) становить 4,8 г. Якщо результат аналізу того ж ґрунту виражений числом мілімолей еквівалентів сульфат-іонів ($\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$), то він відповідає $100 \text{ ммоль}(-)\cdot\text{кг}^{-1}$ або $100 \text{ ммоль}(-)/\text{кг}$. У

цьому випадку, щоб обчислити масу сульфат-іонів у ґрунті, число мілімолей еквівалентів сульфат-іонів необхідно помножити на молярну масу еквівалента $M(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})$, яка становить 0,048 г/ммоль. Одержуємо абсолютно однаковий результат. Маса сульфат-іонів в 1 кг ґрунту становить 4,8 г, або масова частка сульфат-іонів у ґрунті відповідає 0,48%.

За допомогою одиниць кількості речовини результати аналізу ґрунту з масовою часткою сульфат-іонів, яка становить 0,48%, можуть бути виражені так:

- 50 ммоль $(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \text{кг}^{-1}$, 5 смоль $(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \text{кг}^{-1}$ або 5 ммоль $(\text{SO}_4^{2-})/100$ г ґрунту;
- 100 ммоль $(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) \cdot \text{кг}^{-1}$, 10 смоль $(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) \cdot \text{кг}^{-1}$ або 10 ммоль $(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})/100$ г ґрунту;
- 100 ммоль (-) кг, 10 смоль (-) кг, 10 ммоль (-)/100 г ґрунту.

В останньому прикладі знак «-» означає заряд умовної частинки $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$. Необхідно пам'ятати, що результати аналізу, виражені у мілімолях еквівалентів і у міліграм-еквівалентах, чисельно однакові.

Одиниці кількості речовини використовують для висвітлення результатів дослідження іонообмінних властивостей ґрунтів. Зокрема, характеризуючи іонообмінну здатність ґрунтів, оцінюють кількість від'ємних – **ємність катіонного обміну – (ЄКО)** або додатних – **ємність аніонного обміну (ЄАО)** зарядів частинок ґрунтового вбирного комплексу (ГВК). Відповідно до системи СІ, одиницею кількості речовини зарядів на одиницю маси ґрунту є моль (e^-) кг^{-1} у відношенні до від'ємно заряджених позицій ГВК або моль (p^+) кг^{-1} у відношенні до зарядів катіонів, які компенсують від'ємні заряди ГВК. Їхні величини повинні бути чисельно рівними, тому що 1 протон (p^+) чи його електрохімічний еквівалент у вигляді катіона компенсують 1 від'ємний заряд ГВК. Вміст обмінних (вбирних) катіонів у ГВК і ємність катіонного обміну можуть бути виражені, наприклад, як 50 ммоль (p^+) кг^{-1} , 50 ммоль (+) кг^{-1} , або 5 ммоль (+)/100 г ґрунту.

Крім головних одиниць Міжнародної системи СІ (*маса, кількість речовини, довжина, час, сила світла, сила електричного струму, термодинамічна температура*), використовують похідні одиниці. Зокрема, для оцінки хімічного потенціалу, або мольного вимірювання вільної енергії Гіббса, застосовують джоуль на моль (Дж/моль, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), для оцінки питомої електричної провідності ґрунтових розчинів і фільтратів із насичених водою ґрунтових паст – Сіменс на метр (См/м , дСм/м , мСм/см , $\text{S} \cdot \text{м}^{-1}$, $\text{дS} \cdot \text{м}^{-1}$, $\text{мS} \cdot \text{см}^{-1}$) тощо.

До запровадження Міжнародної системи одиниць СІ оцінку еквівалентних співвідношень речовин ґрунтознавці усього світу здійснювали не за допомогою одиниць кількості речовини еквівалентів, а одиниць маси, таких як грам – і міліграм-еквівалент. Під грам-еквівалентом речовини розуміли *кількість грам* (масу) цієї речовини, хімічно рівноцінну (еквівалентну) грам-іонові Гідрогену у кислотно-основній реакції. За допомогою цих одиниць оцінювали співвідношення аніонів і катіонів, які перейшли із ґрунту у водну витяжку, склад обмінних (увібраних) катіонів у ГВК та ін. На сучасному етапі розвитку хімії ґрунтів застосування таких одиниць маси як г-екв і мг-екв *не допускається*.

Водночас очевидним є той факт, що результати, виражені у міліграм-еквівалентах на 100 г ґрунту (мг-екв/100 г), у мілімолях еквівалентів на 100 г ґрунту (ммоль (екв)/100 г) і у сантимольях еквівалентів на кілограм ґрунту (смоль (екв)/1 кг) чисельно є рівними. Необхідно зазначити, що чисельно рівними будуть також результати вимірювання питомої електропровідності розчинів, які виражені у мілімолях на сантиметр (ммоль/см), у мілісіменсах на сантиметр (мСм/см) і у децисіменсах на метр (дСм/м).

11.3. Обчислення і способи відображення результатів аналізу

У всіх без винятку випадках результати аналізу передбачають відображення кількості компонента, що визначається або на одиницю маси ґрунту, або на одиницю об'єму розчину. Розглянемо найпоширеніші способи обчислення результатів аналізу ґрунтів.

Обчислення за умови титриметричного визначення компонентів ґрунту. Титриметричний метод базується на фіксації кінцевої точки титрування (точки еквівалентності) і вимірюванні об'єму розчину реагенту (титранту) відомої концентрації, витраченого на реакцію з речовиною, яка визначається.

Вихідними розрахунковими величинами у титриметричному аналізі ґрунтів є:

- об'єм (V) і концентрація (c – молярність або нормальність, M або n . титранту);
- загальний об'єм аналізованого розчину (V_0) та його аліквота, тобто частина об'єму, використана для аналізу ($V_{ал}$);
- наважка ґрунту, необхідна для аналізу (m).

Головний принцип титрування полягає у тому, що у точці еквівалентності число молей еквівалентів титранту дорівнює числу молей

еквівалентів взаємодіючої з ним досліджуваної речовини. Власне це співвідношення і лежить в основі розрахунків у титрометричному аналізі.

Для того, щоб знайти кількість речовини титранту, витраченого на реакцію з досліджуваною речовиною, об'єм титранту (V) множать на його концентрацію, яка може бути виражена молярністю (M) або нормальністю (N) розчину.

Оскільки титрування речовини проводять переважно не у всьому об'ємі розчину (V_0), який відповідає наважці ґрунту (m), а у його частині ($V_{ал}$), то число мілімолей еквівалентів реагенту, витраченого на титрування, дорівнює числу мілімолей еквівалентів досліджуваної речовини в аликвоті розчину і становить:

$$v(\text{титранту}) = V \cdot N, \text{ ммоль(екв)}$$

Число мілімолей еквівалентів досліджуваної речовини у всьому об'ємі аналізованого розчину (V_0) становить:

$$v(x) \text{ ммоль(екв)} = \frac{V \cdot N \cdot V_0}{V_{ал}}.$$

Ця кількість мілімолей еквівалентів речовини міститься у зваженій для аналізу наважці ґрунту (m), а кількість мілімолей еквівалентів досліджуваної речовини у 100 грамах ґрунту можна знайти за допомогою рівняння:

$$(x) \text{ ммоль(екв)} / 100 \text{ г ґрунту} = \frac{V \cdot N \cdot V_0 \cdot 100}{V_{ал} \cdot m}. \quad (1)$$

За необхідності результати аналізу можна відобразити у відсотках (грамах на 100 г ґрунту). Для цього число мілімолей еквівалентів досліджуваної речовини (v) множать на молярну масу еквівалента досліджуваної речовини. Одержуємо наступне рівняння:

$$\begin{aligned} (x) \text{ ммоль(екв)} / 100 \text{ г ґрунту} \cdot M(x) / 1000 \text{ г/ммоль(екв)} = \\ = (x) \text{ г/100 г ґрунту} = x, \% \end{aligned}$$

Загалом рівняння для обчислення результатів титрометричного визначення речовини у відсотках (г/100 г ґрунту) можна записати наступним чином:

$$x, \% = \frac{V \cdot N \cdot V_0 \cdot 100 \cdot M(x)}{V_{ал} \cdot m \cdot 1000}. \quad (2)$$

У випадку застосування не прямого, а зворотного методу титрування, у рівняннях (1) і (2) замість добутку $V \cdot n$ застосовують величину, яка чисельно дорівнює різниці між кількістю мілімолей еквівалентів ($V \cdot n$) реагенту, уведеного в аналізований розчин у надлишку, і кількістю мілімолей еквівалентів титранту ($V^1 \cdot n^1$), витрачених на взаємодію з надлишком реагенту, який не прореагував з досліджуваною речовиною. Розрахункове рівняння набуде такого вигляду:

$$x, \% = \frac{(V \cdot n - V^1 \cdot n^1) \cdot V_0 \cdot M}{V_{\text{ал}} \cdot m \cdot 1000}.$$

Обчислення за умови гравіметричного визначення компонентів ґрунту. Гравіметричний метод аналізу ґрунтується на точному вимірюванні маси речовини відомого складу, яку виділяють із досліджуваної проби. Необхідною умовою є те, що до складу цієї речовини повинен входити компонент, який визначають.

Для виділення компонента із ґрунту використовують осадження або відгонку. Зокрема, осадження застосовують для гравіметричного визначення у ґрунтах Силіцію та півтораоксидів Алюмінію і Феруму; відгонку – для визначення Карбону, гігроскопічної вологи, втрати при прожарюванні.

За масою осаду або леткої сполуки, або за зменшенням маси наважки розраховують вміст компонента у ґрунті. Таке обчислення потребує, щоб маса наважки ґрунту і маса осаду чи леткого компонента були відомі. Якщо компонент, який визначають, позначити символом “х”, масу осаду – m_0 , а наважку ґрунту – m , то розрахункове рівняння для обчислення результату аналізу у відсотках набуде такого вигляду:

$$x, \% = \frac{m_0 \cdot 100}{m}.$$

11.4. Точність результатів аналізу

Завершальні результати хімічного аналізу ґрунтів обчислюють за даними зважування, вимірювання об'єму, оптичної щільності та за величинами інших показників, одержаних у процесі виконання аналізу. Ці результати можуть бути представлені з різним ступенем точності. Ступінь точності обмежується або точністю проведення аналізу, або тим, наскільки точно досліднику необхідно знати досліджувану величину. Звичайно, що результати обчислень не можуть

відображатися з більшою точністю, ніж результати окремих експериментальних вимірювань. Тому на початку обчислення знаходять найменш точне із чисел і за ним встановлюють, скільки десяткових знаків чи значущих цифр повинен містити результат розрахунків або результат аналізу. Значущими називають усі достовірно відомі цифри плюс перша із недостовірних, яку у кінцевому результаті заокруглюють. Значущою є будь-яка цифра, відмінна від нуля. Ноль у числах може бути значущим і незначущим. Для того, щоб уникнути невизначеності, рекомендують кінцевий результат (число) відображати у нормальному вигляді, тобто у вигляді числа, яке містить тільки значущі цифри, помноженого на 10 у потрібному степені. Наприклад, якщо число 500 має одну значущу цифру, то його необхідно відобразити як $5 \cdot 10^2$, якщо дві значущі цифри – $5,0 \cdot 10^2$, якщо три значущі цифри – $5,00 \cdot 10^2$.

Якщо у процесі розрахунків числові величини додають або віднімають, то найменш точною буде та із них, яка має найменше число десяткових знаків. Тому не потрібно враховувати всі десяткові знаки окремих складових, проте необхідно їх попередньо заокруглити.

Наприклад, обчислення об'єму розчину, одержаного унаслідок змішування 10,1 мл насиченого розчину солі Мора, 2,55 мл концентрованої сульфатної кислоти і 40 мл дистильованої води проводять так:

- додають об'єми усіх використаних розчинів – 52,65 мл;
- визначають, яке число має найменшу кількість значущих цифр після коми – 40;
- заокруглюють одержану суму до цілого числа $V=53$ мл.

За умови виконання множення і ділення найменш точним вважають число, яке складається з найменшої кількості значущих цифр. Абсолютно таку ж кількість значущих цифр повинен містити і результат розрахунків.

Для унаочнення вищезазначеного оцінимо можливу точність вираження результатів визначення SiO_2 гравіметричним методом на основі точності результатів окремих вимірювань, які проводили упродовж виконання аналізу.

Обчислення масової частки досліджуваного компонента за масою прожареного осаду здійснюють за формулою:

$$X = \frac{m^1 \cdot 100}{m},$$

де m^I – маса осаду, г; m – наважка ґрунту, г; X – масова частка досліджуваного компонента, %. Оскільки результат аналізу виражають часткою від ділення, а масу осаду знаходять за допомогою зважування і виражають її числом з чотирма значущими цифрами, то і результат аналізу повинен містити не більше чотирьох значущих цифр. Множник “100”, необхідний для перерахунку у відсотки.

Наприклад, аналізуючи наважку ґрунту 1,1315 г, кількість осаду SiO_2 становив 0,7931 г, тоді:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{0,7931 \cdot 100}{1,1315} = 70,09.$$

Якщо масу осаду SiO_2 буде виражено трьома значущими цифрами 0,0991 г, то і кінцевий результат аналізу не міститиме більше трьох значущих цифр:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{0,0991 \cdot 100}{0,1414} = 70,1.$$

11.5. Підготування зразків ґрунту до хімічного аналізу

Методика відбору зразків ґрунту у полі залежить, насамперед, від мети і завдань досліджень. Її детально висвітлено у багатьох визначниках, посібниках, підручниках, таких як: Руководство по химическому анализу почв, (1970); Агрохимические методы исследования почв, (1975); Курс аналитической химии для почвоведов, (1984); Химический анализ почв, (1998); Методи біологічних та агрохімічних досліджень рослин і ґрунтів, (2003); Картографування ґрунтового покриву, (2003), Теория и практика химического анализа почв, (2006) тощо та ДСТУ ISO 10381-6:2001, ДСТУ 4287:2004.

Відібрані у той чи інший спосіб **первинні зразки ґрунту** висушують до повітряно-сухого стану у приміщеннях, забезпечених вентиляцією, спеціальних сушильних камерах з підігрівом повітря до 40°C або у затіненому місці на повітрі. Відомо, що висушування сприяє гальмуванню біохімічних процесів і тому мінімізує можливі зміни у відібраних зразках ґрунту. У випадках, коли необхідно вивчити властивості ґрунту, залежні від ступеня його зволоженості, зразки ґрунту аналізують у стані польової вологості. Зокрема, вміст нітритів та двовалентного Феруму визначають у зразках ґрунту при польовій

вологості. Багаторічними дослідженнями встановлено, що впродовж висушування значно підвищується рухомість і доступність для рослин Калію, змінюється величина рН, гідролітичної кислотності, рухомості Фосфору і Нітрогену. Зазначимо, що на сучасному етапі розвитку науки механізми процесів, які відбуваються впродовж висушування ґрунтів, вивчено недостатньо. У деяких країнах замість висушування зразків ґрунту їх заморозжують і зберігають при температурі -20°C .

У зв'язку із тим, що безпосередньо у лабораторних умовах аналізують тільки частину відібраного у полі первинного зразка ґрунту, необхідно, щоб цей зразок був репрезентативним.

Репрезентативність зразків ґрунту. Відібраний у полі **первинний зразок ґрунту** за своїм складом неоднорідний. Проте склад окремих підготовлених до аналізу проб ґрунту і наважок повинен відповідати середньому складу первинного зразка ґрунту. Тобто, лабораторні проби ґрунту і наважки мають бути репрезентативними. Аналіз втрачає будь-який зміст, якщо склад наважки не відповідає складу первинного зразка ґрунту. Щоб наважки були репрезентативними, із первинного зразка ґрунту відбирають **середню лабораторну пробу** та **аналітичні проби** для конкретних видів аналізу. Аналітичні проби складають із великої кількості порцій середньої лабораторної проби ґрунту, відібраних довільно із різних її місць. Зазначимо, що навіть у тих випадках, коли аналітичні проби складаються з дотриманням вказаних вимог, вони ніколи не мають такого ж складу, як первинний зразок ґрунту загалом.

Похибки, зумовлені відбором аналітичних проб і наважок, називають **похибками репрезентативності**. Їх можна оцінити за допомогою методів математичної статистики. Статистичні методи дають змогу обчислити необхідну мінімальну кількість частинок у відібраній для аналізу наважці, за якої склад наважки достатньою мірою відповідатиме складу всієї проби.

Встановлено, що похибка репрезентативності зростає зі збільшенням розміру частинок та зменшенням маси наважки. Оскільки для визначення загального вмісту гумусу наважка становить десяті частки грама (0,1–0,5 г), то аналітичну пробу ґрунту подрібнюють до частинок з ефективним діаметром $<0,25$ мм. Розмір частинок ґрунту в аналітичній пробі для визначення кислотності є дещо більшим, проте він не повинен перевищувати 1–2 мм.

Згідно з методичними вказівками “Physical and chemical methods of soil and water analysis” (FAO, 1984), за умови аналізу наважок масою <5 г пробу ґрунту рекомендують подрібнювати до частинок з $d < 0,5$ мм; якщо ж маса наважки ґрунту ≥ 5 г, то допускають аналіз проби ґрунту з діаметром частинок < 2 мм.

Контрольні запитання:

1. Назвіть класичні хімічні методи аналізу ґрунтів.
2. Назвіть інструментальні методи аналізу ґрунтів.
3. Чому при застосуванні класичних хімічних методів одержують найточніші результати?
4. Які методи, серед інструментальних методів аналізу ґрунтів, найчастіше використовують?
5. Назвіть електрохімічні методи аналізу.
6. Назвіть спектроскопічні методи аналізу.
7. Що таке емісійний спектральний аналіз?
8. Який метод зазвичай використовують для визначення вмісту лужним металів у ґрунті?
9. Який метод, серед емісійних методів атомної спектроскопії, найчастіше застосовують у ґрунтознавстві?
10. Як називають методи молекулярної спектроскопії у видимій і значно рідше – в ультрафіолетовій області спектра, які традиційно застосовують у ґрунтово-хімічних лабораторіях?
11. Що таке точність аналізу?
12. Що таке первинний зразок ґрунту?

ВАЛОВИЙ ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ҐРУНТУ

12.1. Валовий хімічний аналіз ґрунту та вираження його результатів

Елементний склад ґрунтів характеризується наявністю практично усіх хімічних елементів, які існують у природі. Найбільшим вмістом відзначаються такі хімічні елементи (рис. 12.1): Силіцій (Si), Алюміній (Al), Ферум (Fe), Кальцій (Ca), Магній (Mg), Натрій (Na), Калій (K), Титан (Ti), Манган (Mn), Фосфор (P), Сульфур (S).

Сума вищих оксидів цих елементів становить наближено 99% мінеральної частини ґрунтів. Власне ці елементи традиційно визначають за умови проведення валового хімічного аналізу ґрунту.

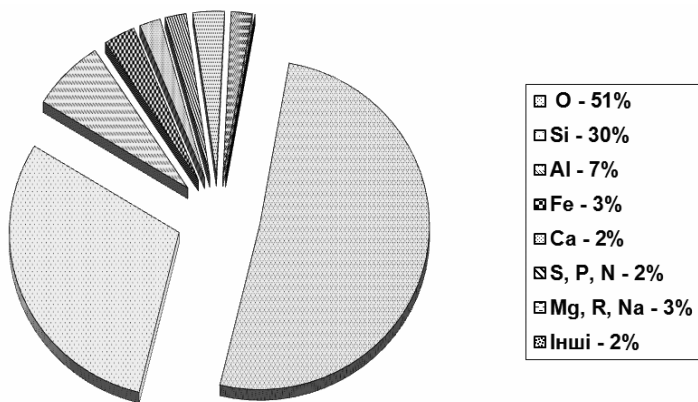


Рис. 12.1. Середній вміст у ґрунтах різноманітних хімічних елементів (за Д. С. Орловим, 1998)

Валовим аналізом називають комплекс визначень, які дають змогу встановити валовий або елементний склад ґрунту, тобто отримати уяву про загальний вміст у ґрунті хімічних елементів або їхніх оксидів.

За умови проведення повного валового хімічного аналізу ґрунту визначають:

- гігроскопічну вологу;
- втрату при прожарюванні;
- вміст органічного Карбону (C), Нітрогену (N);

➤ вміст таких оксидів: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , CaO , MgO , SO_3 , P_2O_5 , K_2O , Na_2O .

У карбонатних ґрунтах, окрім перелічених вище компонентів, визначають також CO_2 карбонатів.

У деяких випадках є доцільним проведення скороченого валового хімічного аналізу і визначення тільки тих елементів, які у процесі ґрунтоутворення найбільше виносяться або накопичуються у профілі ґрунту. Доволі часто обмежуються визначенням валового (загального) вмісту Силіцію (Si), Алюмінію (Al), Феруму (Fe), Кальцію (Ca) і Магнію (Mg). Оцінюючи техногенне забруднення ґрунтів, кількісний набір елементів, які визначають, залежить від якісного складу забруднюючих речовин.

Результати валового хімічного аналізу ґрунту виражають масовою часткою (%) вищих оксидів елементів або масовою часткою елементів. Це дає змогу швидко оцінити точність аналізу, оскільки сума виражених у відсотках масових часток вищих оксидів хімічних елементів і втрати від прожарювання становить 100%. Допустимі відхилення не повинні перевищувати 1–1,5%.

Водночас вираження результатів у масових частках вищих оксидів має істотні недоліки. Насамперед, ця умовна форма запису не відповідає реально наявним у ґрунтах сполукам. Тільки Si, Ti, Fe і Al частково можуть міститися у ґрунтах у формі вищих оксидів. Інші оксиди не можуть існувати у ґрунті у вільному стані.

Оксидна форма спотворює реальне співвідношення кількості різних елементів у складі ґрунту, оскільки масова і мольна частки Оксигену у складі оксидів різних елементів неоднакові. Наприклад, частка S у складі SO_3 сягає 40% від маси оксиду, тоді як частка K у складі K_2O – 83%. Якщо знайдено, що вміст у ґрунті K_2O становить 1,5%, а SO_3 – 0,3%, то за цими даними вміст K_2O у ґрунті в 5 разів більший, ніж SO_3 ; у перерахунку на елементи вміст K становить 1,25%, а S – 0,12%, тобто кількість Калію у 10 разів перевищує кількість Сульфору. Отже, аналіз результатів за вмістом оксидів не дає змоги правильно оцінити накопичення у ґрунті або винесення із ґрунту хімічних елементів та їхні реальні співвідношення.

Як одиниці вимірювання складу ґрунтів часто доцільно використовувати не масу атомів елемента, а їхнє число і виражати результати аналізу в одиницях кількості речовини. Наприклад, вміст у генетичному горизонті CaO становить 0,95%, а MgO – 0,75%, або у перерахунку на Ca і Mg – 0,68 і 0,45%, відповідно. Порівняння цих величин вказує на

переважання Са над Mg. Проте число молей Са у 100 г ґрунту насправді менше, ніж число молей Mg – 0,017 і 0,019, відповідно. Вибір одиниць вимірювання результатів валового хімічного аналізу залежить, насамперед, від завдань, які необхідно вирішити у кожному конкретному випадку.

Результати валового хімічного аналізу виражають на повітряно-сухий, сухий, прожарений і безкарбонатний ґрунт.

Вираження результатів аналізу на сухий ґрунт. Здебільшого відібрані у полі *первинні зразки ґрунту* висушують до повітряно-сухого стану одним із зазначених вище прийомів і тільки після цього аналізують. Проте вони містять вологу, яку можна видалити висушуванням за умови дещо вищої температури. Отже, вологу, яку видаляють із повітряно-сухого ґрунту при температурі 100–105⁰С, називають *гігроскопічною*. Її наявність пов'язана зі здатністю ґрунту, як будь-якого тонкодисперсного тіла, адсорбувати пароподібну вологу із атмосферного повітря. Масова частка гігроскопічної вологи у різних ґрунтах неоднакова і залежить, насамперед, від гранулометричного, хімічного та мінералогічного складу ґрунтів, також від стану оточуючого повітря. Отож масова частка гігроскопічної вологи може бути різною не тільки у різних за складом ґрунтах, але в одному і тому ж ґрунті у зв'язку з різною вологістю оточуючого повітря та різним ступенем подрібнення проби ґрунту.

Щоб унеможливити вплив гігроскопічної вологи на результати аналізу ґрунтів, їх виражають на висушений при температурі 100–105⁰С ґрунт, який не містить гігроскопічної вологи.

За вмістом (масовою часткою, %) гігроскопічної вологи можна здійснити такі розрахунки:

- 1) за масою повітряно-сухого ґрунту обчислити відповідну йому масу сухого ґрунту;
- 2) за масовою часткою (%) компонента у повітряно-сухому ґрунті обчислити його масову частку (%) у сухому ґрунті.

Для здійснення зазначених вище перерахунків використовують відповідні коефіцієнти **К_в** і **К_{в1}**. Обчислюючи ці коефіцієнти, необхідно пам'ятати, що розраховуючи масову частку (%) гігроскопічної вологи, за 100% приймають масу сухого, а не повітряно-сухого ґрунту.

Отже, щоб знайти масу сухого ґрунту, масу наважки повітряно-сухого ґрунту множать на коефіцієнт **К_в**, який обчислюють за формулою:

$$K_w = \frac{100}{100 + W}.$$

Коефіцієнт K_w використовують у випадках, коли в одній наважці ґрунту визначають декілька компонентів, наприклад, для перерахунку результатів валового хімічного аналізу.

У випадках, коли наважку ґрунту використовують для визначення тільки одного компонента (наприклад, Карбону (C) чи Нітрогену (N)), обчислюють коефіцієнт K_{w_1} , за допомогою якого результат аналізу, розрахований на повітряно-сухий ґрунт, перераховують на сухий ґрунт. Величина коефіцієнта K_{w_1} є оберненою до величини коефіцієнта K_w , її обчислюють за формулою:

$$K_{w_1} = \frac{1}{K_w} = \frac{100 + W}{100}.$$

У процесі висушування ґрунту при температурі 100–105⁰С із нього видаляється не тільки гігроскопічна волога, але й адсорбовані ґрунтом гази (CO₂, NH₃ та ін.) та кристалізаційна (гідратна) вода, наявна у ґрунті у складі солей. Тому результати визначення гігроскопічної вологи деяких ґрунтів можуть бути дещо завищеними. Водночас присутність у ґрунтах речовин, здатних окислюватися, зумовлює до одержання занижених результатів внаслідок окиснення у процесі висушування сполук у відновному стані.

Унаслідок того, що кристалізаційна вода, яка входить до складу гіпсу (CaSO₄·2H₂O), видаляється при температурі 100–105⁰С, визначення гігроскопічної вологи у ґрунтах з певним вмістом гіпсу рекомендують проводити при температурі 60–65⁰С, а не 100–105⁰С. Одержаний результат множать на емпіричний коефіцієнт (1,23), за допомогою якого враховують неповне видалення із ґрунту гігроскопічної вологи.

Вираження результатів аналізу на прожарений, беззугусний і безкарбонатний ґрунт. Унаслідок процесу ґрунтоутворення відбувається диференціація профілю ґрунту на генетичні горизонти. Диференціація зумовлена, насамперед, вертикальним та латеральним перерозподілом хімічних сполук у генетичному профілі ґрунту. Оцінити процеси переміщення речовин у межах ґрунтової товщі можна за допомогою валового хімічного аналізу ґрунтів. Найчастіше результати валового хімічного аналізу виражають у відсотках на прожарений ґрунт.

Для того, щоб виразити результати валового хімічного аналізу у відсотках від маси прожареного ґрунту, ґрунт витримують у муфельній печі при температурі 750–800 °С і знаходять масову частку летких компонентів. Величину масової частки називають **втратою від прожарювання**. Результати визначення втрати від прожарювання виражають у відсотках на висушений ґрунт. У втрати від прожарювання некарбонатних ґрунтів долучають гумус та хімічно зв'язану воду. Як зазначає А. А. Роде, вміст хімічно зв'язаної води дає змогу одержати важливі відомості про мінералогічний склад ґрунтів, передусім за умови аналізу мулистий і колоїдної фракцій (А. А. Роде, 1971). Вміст хімічно зв'язаної води обчислюють як різницю між величиною втрати від прожарювання (%) та масовою часткою гумусу (%). Аналізуючи карбонатні ґрунти, у втрати від прожарювання долучають також СО₂ карбонатів, а за умови аналізу засолених ґрунтів – хлориди.

У таблиці 12.1 наведено результати аналізу дерново-сильно-підзолистого ґрунту, виражені у відсотках від маси сухого та прожареного ґрунту.

Таблиця 12.1

Результати аналізу дерново-сильнопідзолистого ґрунту, %

(за кн. "Атлас почв...", 1979)

Горизонт	Від маси сухого ґрунту			Від маси прожареного ґрунту
	<i>np</i>	гумус	SiO ₂	SiO ₂
<i>HE</i>	8,83	4,31	68,90	75,58
<i>E</i>	4,07	0,92	72,04	75,10
<i>IE</i>	3,74	0,39	69,15	71,83
<i>le</i>	4,79	0,30	63,39	66,59

Результати аналізу, виражені у % від маси сухого ґрунту, вказують на значно менший вміст SiO₂ у горизонті *HE* порівняно із горизонтом *E*. Перерахунок результатів аналізу на прожарений ґрунт засвідчує, що вміст SiO₂ у цих горизонтах достатньо подібний. Виявлена різниця пов'язана з тим, що у першому випадку результати аналізу виражені на масу ґрунту загалом, яка у горизонті *HE* "розбавлена" гумусом, тоді як у другому випадку результати аналізу виражені на мінеральну частину ґрунту, отож відображають "не розбавлений" гумусом, а відтак подібний вміст SiO₂.

Отже, перерахунок результатів аналізу на прожарений ґрунт засвідчує, що відносне збіднення горизонту *HE* на SiO_2 , насамперед, пов'язано з накопиченням у цьому горизонті гумусу.

Перерахунок на прожарений ґрунт здійснюють шляхом множення результатів аналізу на коефіцієнт (**К**). Його обчислюють за формулою:

$$K = \frac{100}{100 - nn},$$

де *nn* – втрати від прожарювання, виражені у % від маси сухого ґрунту.

Проте не тільки накопичення гумусу, але й перерозподіл та акумуляція відносно мобільних карбонатів (бікарбонатів) Кальцію ускладнює сприйняття результатів валового аналізу, не даючи змоги оцінити розподіл у профілі ґрунту мінеральних компонентів, передусім півтораоксидів. Отож аналізуючи карбонатні ґрунти, перерахунок здійснюють на безгумусну і безкарбонатну наважку.

Для ілюстрації зазначеного розглянемо результати аналізу дерново-карбонатного ґрунту (рендзини), виражені у відсотках від маси сухого та маси безгумусного і безкарбонатного ґрунту (табл. 12.2).

Таблиця 12.2

Результати аналізу дерново-карбонатного ґрунту (рендзини), %

(за А. А. Кирильчуком, С. П. Позняком, 2004)

Горизонт	Від маси сухого ґрунту					Від маси безгумусного і безкарбонатного ґрунту	
	<i>nn</i>	гумус	CO_2 карб.	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
<i>Hk</i>	13,78	3,25	5,92	4,91	2,02	6,38	2,63
<i>HPk</i>	19,67	2,18	12,84	3,89	1,84	6,46	3,05
<i>Phk</i>	25,15	1,92	18,76	3,55	1,84	6,64	3,44
<i>Pk</i>	37,10	0,41	32,32	3,23	1,28	16,25	6,44

Для перерахунку результатів аналізу на безгумусний і безкарбонатний ґрунт необхідно результати аналізу, виражені на сухий ґрунт, помножити на коефіцієнт:

$$K = \frac{100}{100 - [\text{гумус}] - [\text{CaCO}_3]},$$

де [гумус] і $[\text{CaCO}_3]$ – масові частки гумусу і CaCO_3 , виражені у відсотках від маси сухого ґрунту.

На величину цього коефіцієнта множать результати визначення усіх хімічних елементів, окрім Кальцію, оскільки результат визначення валового вмісту Кальцію є сумою Кальцію карбонатів і Кальцію, який міститься у силікатах та інших сполуках. На коефіцієнт **К** множать масову частку (%) некарбонатного Кальцію, яку, у свою чергу, обчислюють, віднімаючи від загальної кількості Кальцію у ґрунті – Кальцію карбонати.

12.2. Способи розкладання ґрунту

Доволі високий рівень розвитку сучасної аналітичної хімії ґрунтів дає змогу аналізувати проби ґрунту у твердому стані, тобто без їхнього попереднього розчинення. Для цього використовують такі методи аналізу: емісійний спектральний, рентгенофлуорисцентний, нейтронно-активаційний.

Проте значно частіше використовують методи, розроблені для аналізу розчинів, а не речовин у твердому стані. Головними складниками мінеральної частини ґрунтової маси є силікати, алюмосилікати, кварц, які не розчиняються ні у кислотах, ні у лугах. Тому першим необхідним етапом валового хімічного аналізу є розкладання наважки ґрунту. Унаслідок розкладання компоненти ґрунтової маси переходять у такі форми сполук, які мають здатність розчинятися у кислотах.

Здатність силікатів до розкладання залежить, насамперед, від їхнього складу та властивостей металів, які містять силікати. Встановлено, що силікат з меншим вмістом SiO_2 або меншим відношенням SiO_2 до суми оксидів металів розкладається значно легше. Швидкому розкладанню сприяє також переважання у складі силікату металів, які проявляють чітко виражені основні властивості. Зокрема, силікат натрію (Na_2SiO_3) розчиняється у воді, силікат кальцію (CaSiO_3) добре розчиняється у кислотах, а на силікат алюмінію (Al_2SiO_5) кислоти практично не діють.

Для розкладання ґрунту у хімічному аналізі використовують такі способи:

- розчиняють ґрунт за допомогою мінеральних кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HF);
- сплавляють ґрунт з лужними (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , борати лужних металів і їхні суміші), кислотними (гідросульфат або

- піросульфат калію і B_2O_3), окисними (пероксид натрію, суміші пероксиду натрію з лужними плавнями) та відновними плавнями;
- спікають ґрунт з карбонатом натрію (Na_2CO_3) у присутності нітрату калію (KNO_3) як окисника.

Спосіб *розкладання ґрунту з використанням мінеральних кислот* є одним із найдавніших та найвідоміших. Ще у 1823 р. з цією метою фтористоводневу (HF) кислоту вперше застосував Я. Берцеліус.

Кислоти, залежно від їхньої природи і концентрації, можуть проявляти окисні властивості. Насамперед це стосується концентрованих сульфатної і нітратної кислот, а також підігрітої до температури $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ концентрованої хлорної кислоти.

Незважаючи на те, що зазначені кислоти володіють добре вираженими властивостями окисників, роздільне (не у суміші) їхнє використання для розкладання ґрунтів у багатьох випадках створює труднощі для подальшого визначення елементів.

Зрідка для розкладання ґрунтів застосовують сульфатну кислоту (H_2SO_4), оскільки внаслідок її взаємодії з ґрунтом утворюються важкорозчинні сульфати.

Обмежене використання гарячої хлорної кислоти ($HClO_4$) для розкладання ґрунтів зумовлене тим, що за наявності навіть незначного вмісту органічних речовин у підготовленій пробі ґрунту перебіг окисного процесу нерідко завершується вибухом.

За наявності у ґрунтовій масі мінералів-карбонатів їхнє розкладання провадять за допомогою хлоридної кислоти (HCl). Водночас відбувається і часткове розкладання всієї маси ґрунту. Однак необхідно пам'ятати, що унаслідок цього можуть утворюватися леткі хлориди Ge(IV), As(III), Sn(IV), Sb(III), Hg (II) та інші, які втрачаються для подальшого аналізу.

У багатьох випадках (зокрема, при визначенні вмісту мікроелементів) розкладання ґрунту здійснюють, використовуючи суміш таких кислот, як: хлоридна (HCl), нітратна (HNO_3) і сульфатна (H_2SO_4).

Зазначимо, що застосування тих чи інших мінеральних кислот не забезпечує повного розкладання ґрунту, тобто не відбувається переведення всіх його компонентів у розчинний стан. Одержані у результаті розчинення залишки завжди містять певну кількість нерозчинного у кислотах SiO_2 .

Для повного розкладання ґрунту застосовують суміш фтористоводневої (плавикової) кислоти з сульфатною або нітратною кислотами.

У зв'язку з тим, що зазначені кислоти є доволі небезпечними і можуть спричинити серйозні ушкодження дихальних шляхів чи різного

ступеня хімічні опіки, потрапляючи на відкриті ділянки шкіри, необхідно всі роботи з їхнім використанням проводити у спеціальних захисних окулярах та рукавицях і обов'язково у витяжній шафі.

Порівняно безпечним та ефективним є розкладання ґрунтів за допомогою мінеральних кислот у герметично закритих автоклавах. Застосування автоклавів дає змогу: зменшити витрати необхідних реагентів, збільшити швидкість розкладання речовин і практично унеможливити втрати летких сполук.

Недостатньо вивченою та доволі складною є хімія процесів **сплавлення** ґрунту з різними плавнями. Дослідженнями встановлено, що упродовж сплавлення водночас відбуваються окисно-відновні та кислотно-основні реакції, унаслідок чого спостерігаються глибокі зміни у структурі мінералів. Цьому також сприяє попереднє збагачення ґрунту лужними металами. У результаті сплавлення ґрунту з різними плавнями замість природних оксидів, силікатів і алюмосилікатів, наявних у ньому, утворюється суміш простих сполук. Ця суміш, зазвичай, містить силікати лужних металів, їхніх карбонатів, алюмінатів та манганатів, які розчиняються у воді і кислотах. Продукт сплавлення називають *плавом*.

Для здійснення сплавлення використовують лужні, кислотні, окисні та відновні плавні. Правильний вибір того чи іншого плавня для проведення сплавлення залежить від складу ґрунту, набору елементів, які необхідно визначити, та вибраних методів аналізу.

У випадках, коли склад аналізованої проби ґрунту характеризується домінуванням кислотних або амфотерних оксидів (SiO_2 , Al_2O_3), застосовують лужні плавні.

Кислотні плавні застосовують для розкладання проб ґрунтів, у складі яких переважають основні або амфотерні оксиди – оксиди титану, хрому, феруму, алюмінію тощо.

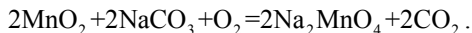
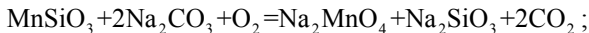
Дослідженнями встановлено, що переважаючими у складі значної кількості ґрунтів є кислотні оксиди, отож аналізуючи ґрунти найчастіше застосовують лужне сплавлення, з використанням суміші карбонатів натрію і калію.

Одним із прикладів хімічної реакції, яка відбувається у процесі лужного сплавлення, є взаємодія ортоклазу з карбонатним плавнем:



Водночас карбонатні плавні у процесі лужного сплавлення зумовлюють до окислення таких елементів, як S, Mn, Cr, та інших,

істотно полегшуючи розкладання ґрунтів. Зокрема, як приклад, розглянемо реакцію плавня з Mn(II) і Mn(IV) :



Для розкладання таких мінералів, як титанати, циркон, та інших рекомендують застосовувати не лужні, а кислотні плавні.

Загалом сплавлення є універсальним способом розкладання ґрунтів, проте характеризується багатьма недоліками, які дещо обмежують його застосування. *По-перше*, процес сплавлення проби ґрунту відбувається з використанням великої кількості (у 6 разів більше, ніж наважка проби ґрунту) плавня. Унаслідок цього вміст у аналізованій системі Натрію і Калію значно перевищує вміст усіх інших хімічних елементів, що ускладнює їхнє визначення. *По-друге*, всі без винятку плавні містять ті чи інші домішки, що зумовлює до забруднення проби ґрунту. *По-третє*, для нейтралізації і розчинення плаву, зазвичай, використовують значну кількість кислоти. *По-четверте*, у процесі сплавлення відбувається корозія платинового тигля і, можливо, обмін деякою кількістю хімічних елементів між плавом і тиглем.

У сучасній аналітичній хімії все більшої ваги набувають методи, які дають змогу здійснювати розкладання ґрунтів при температурі, нижчій від точки плавлення. Дотримання цієї вимоги можливе у разі застосування методу спікання.

Отже, для розкладання ґрунтів застосовують також **метод спікання**. Цей метод, порівняно з іншими, доволі простий у виконанні та забезпечує повноту розкладання проби ґрунту. Крім того, за умови застосування відповідних прийомів при спіканні, доволі вартісні платинові тиглі можна замінити на фарфорові.

У процесі спікання відбувається трансформація кристалічної ґратки та дифузія іонів лужних металів у середню частину ґратки кристала. Швидкість процесу спікання залежить від наявності рідких і газоподібних компонентів, які є проміжними продуктами реакцій упродовж спікання. Наприклад, унаслідок окислення органічної речовини у системі з'являються CO_2 і H_2O . Діоксид карбону не бере участі у хімічних перетвореннях, проте значно прискорює процес спікання, збільшуючи шпаруватість та реакційну здатність компонентів. Наявність рідкої фази може як прискорювати, так і сповільнювати процес спікання.

Розкладання ґрунту за допомогою методу спікання передбачає реальне розтирання аналітичної проби ґрунту в одній зі ступок

(халцедоновій або агатовій чи яшмовій – до стану пудри) і рівномірне її змішування з реагентом для забезпечення їхнього найтіснішого контакту.

Сьогодні одним із найкращих є спосіб розкладання проб ґрунтів їхнім спіканням з карбонатом натрію (Експресс-метод полного валового анализа почв, 1973). Спікання здійснюють за наявності нітрату калію як окисника у фарфорових тиглях. Внутрішню поверхню фарфорового тигля від руйнування захищають сульфатом калію. Сульфати лужних металів навіть при високій температурі надто повільно реагують з силікатами, присутніми як у складі проби ґрунту, так і у матеріалі, з якого виготовлено тигель. Тому він не руйнується, а його компоненти не впливають на результати аналізу.

Обираючи один зі способів розкладання ґрунтів, необхідно враховувати особливості методів кількісного аналізу, за допомогою яких аналізуватимуть одержані у результаті розкладання ґрунтів розчини.

12.3. Методи кількісного аналізу продуктів розкладання ґрунту

Продукти розкладання проби ґрунту, одержані у результаті застосування мінеральних кислот, сплавлення або спікання, зазвичай, розчиняють у кислотах.

Здебільшого аналіз розпочинають з виокремлення та кількісного визначення Силіцію (Si). Це дає змогу одержати фільтрат, у якому визначають і інші хімічні елементи. Для їхнього визначення використовують різноманітні класичні хімічні та інструментальні методи кількісного аналізу.

Теоретичні основи цих методів студенти вивчають у курсах “Хімія” та “Хімія геосфер”, “Хімія ґрунтів” тощо. Крім того, особливості застосування інструментальних методів, у випадку дослідження ґрунтів, детально розглянуто у спеціальних навчальних посібниках (Руководство по химическому анализу почв, 1970; Агрохимические методы исследования почв, 1975; Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов, 1977; Физико-химические методы исследования почв, 1980; Курс аналитической химии для почвоведов, 1984; Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях, 1991; Теория и методы химического анализа почв, 1995; Химический анализ почв, 1998; Методи біологічних та агрохімічних досліджень рослин і ґрунтів, 2003 та ін.).

12.3.1. Гравіметричні методи

Гравіметричні методи аналізу широко застосовують для визначення валового вмісту Силіцію, Кальцію, Магнію, Фосфору, Сульфору та півтораоксидів.

В основу гравіметричного аналізу покладено виокремлення компонента, який визначають із аналізованої системи у вигляді сполуки певного хімічного складу. Виокремлення досліджуваного компонента із системи здійснюють або переведенням його у важкорозчинний осад (*метод осадження*), або утворенням з ним леткої сполуки (*метод відгонки*). Кількість такого компонента встановлюють за допомогою зважування.

Метод відгонки – це метод гравіметричного аналізу, який застосовують передусім для визначення таких летких компонентів у досліджуваній пробі ґрунту, як гігроскопічна і кристалізаційна вода, та оксиду карбону (IV), а також для визначення Нітрогену (у вигляді NH_3) і “органічного карбону” органічних сполук ґрунту (у вигляді CO_2).

Принцип аналізу за методом відгонки полягає у висушуванні і (або) прожарюванні наважки проби ґрунту при певній температурі або іншій обробці, у результаті якої відбувається утворення летких компонентів, до складу яких входить досліджуваний компонент. Леткі компоненти може вбирати відповідна тверда речовина, тоді збільшення її маси відповідає кількості досліджуваного компонента, або відповідним розчином, концентрація якого після вбирання змінюється, а досліджуваний компонент визначають титриметрично.

Загалом метод відгонки відзначається обмеженим застосуванням в аналітичній хімії ґрунтів, оскільки у результаті прожарювання проб ґрунту, зазвичай, відбувається виокремлення не одного, а декількох летких компонентів. У зв’язку з цим, аналізуючи ґрунти, визначають сумарні “втрати від прожарювання”, які для різних ґрунтів відповідають відгонці різних компонентів.

Метод осадження – класичний метод хімічного аналізу, який відзначається високою продуктивністю і необхідною точністю одержаних результатів.

Істотний вплив на точність одержаних результатів аналізу насамперед мають такі властивості осаду, як розчинність, дисперсність, структура і можливе забруднення (чистота).

Формування осаду умовно поділяють на дві стадії: I стадія – формування центрів кристалізації; II стадія – збільшення їхніх розмірів.

Залежно від того, перебіг якої стадії відбувався швидше і яким шляхом здійснено укрупнення кристалів, одержують або добре сформований грубокристалічний осад, або полідисперсний кристалічний осад, або аморфний осад. Найкращими аналітичними властивостями (розчинністю, чистотою та особливостями фільтрування) володіють грубокристалічні осади (Є. В. Ушакова, 1984).

Для того, щоб за масою виділеного осаду можна було обчислити кількість потрібного компонента, осад має бути важкорозчинним і характеризуватися певним складом. Зазвичай, склад осадів не повністю відповідає хімічній формулі, унаслідок чого розрізняють: *осаджену форму* (осад, у вигляді якого виокремлюють із розчину досліджуваний компонент) та *гравіметричну форму* (речовина, масу якої визначають зважуванням).

Вимоги до осадженої форми:

- Незначна розчинність ($S \leq 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), що забезпечує майже повне виокремлення досліджуваного компонента в осад і зводить до мінімуму втрати від розчинності. Для бінарних електролітів $S \leq 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ визначається величиною $K_{S, \text{BaSO}_4}^T \leq 1,0 \cdot 10^{-8}$. Наприклад, для сульфатного сульфуру найкращою осадженою формою є BaSO_4 ($K_{S, \text{BaSO}_4}^T = 1,0 \cdot 10^{-10}$), оскільки у разі використання $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($K_{S, \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}^T = 9,12 \cdot 10^{-6}$) втрати для BaSO_4 від розчинності становлять

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{K_{S, \text{BaSO}_4}^T} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}, \text{ або}$$

$$S_{r/200,0\text{мл}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 200,0 \cdot 233,4}{1000,0} = 0,00042,$$

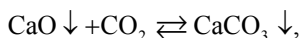
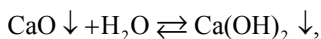
а для $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $S_{\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \sqrt{K_{S, \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}^T} = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, або

$$S_{r/200,0\text{мл}} = \frac{3,02 \cdot 10^{-3} \cdot 200,0 \cdot 154,1}{1000,0} = 0,00931.$$

- Осаджена форма має швидко і повністю переходити у гравіметричну форму.
- Необхідно, щоб осаджена форма характеризувалася добре вираженою структурою. Це забезпечує мінімальне забруднення осаду.

Вимоги до гравіметричної форми:

- Насамперед чітка відповідність складу хімічній формулі, оскільки у цьому випадку за масою гравіметричної форми можна обчислити вміст у ній досліджуваного компонента. Наприклад, при визначенні Fe(III) осадженою формою може бути водний оксид Феруму (III) – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, проте гравіметричною формою – тільки безводний оксид Fe_2O_3 . Тому виокремлений осад необхідно висушувати або прожарювати для одержання гравіметричної форми.
- Гравіметрична форма повинна бути стійкою при зберіганні, зокрема, не піддаватися окисненню, не взаємодіяти з CO_2 , не вбирати вологу. Наприклад, у результаті прожарювання CaC_2O_4 при $T > 600^\circ \text{C}$ одержують CaO , склад якого відповідає формулі, проте оксид кальцію, у разі зберігання, доволі нестійкий і взаємодіє з H_2O та CO_2 :



отож він не може бути гравіметричною формою.

- Вміст компонента, який визначають у гравіметричній формі, повинен бути доволі низьким. Це, у свою чергу, забезпечує низький чинник перерахунку і меншу похибку визначення. Чинник перерахунку або гравіметричний (аналітичний) множник (F) обчислюють як відношення відносних молярних мас визначеної і зваженої речовини (елементів):

$$F = \frac{m}{n} \cdot \frac{\text{маса визначеної речовини}}{\text{маса зваженої речовини}},$$

де m і n – множники, що забезпечують еквівалентність відносних молекулярних мас у чисельнику та знаменнику.

Визначаючи кількість будь-якого елемента у пробі ґрунту за методом осадження, зазвичай, безпосередньо його масу не знаходять, а знаходять масу еквівалентної йому кількості іншої сполуки – гравіметричної форми. Наприклад, для визначення вмісту Ca^{2+} або CaO у пробі ґрунту визначають масу CaSO_4 , для Al(III) – масу $\text{Al(C}_9\text{H}_6\text{ON)}_3$, для S – масу BaSO_4 тощо.

Загалом для того, щоб за масою гравіметричної форми обчислити вміст потрібного компонента, необхідно масу гравіметричної форми помножити на гравіметричний (аналітичний) чинник:

$$A_m B_n \rightarrow mA, \quad F = \frac{mA}{A_m B_n},$$

або

$$A_m B_n \rightarrow mAO, \quad F = \frac{mAO}{A_m B_n}.$$

Наприклад, для обчислення вмісту $Mg^{2+}(x)$ за масою $Mg_2P_2O_7$ необхідно масу гравіметричної форми (m) помножити на чинник, який у цьому випадку становить:

$$F = \frac{2A(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)}, \quad x = mF.$$

Вміст $MgO(x')$ за масою $Mg_2P_2O_7$ дорівнює:

$$F' = \frac{2M(MgO)}{M(Mg_2P_2O_7)}, \quad x' = mF'.$$

Чинники перерахунку (*коефіцієнти перерахунку*), які доволі часто застосовують у гравіметричних визначеннях, наведено у спеціальних довідниках.

Переважає більшість гравіметричних визначень пов'язана з встановленням відсоткового вмісту різних компонентів у ґрунтах. У цьому випадку знайдену кількість досліджуваного компонента ділять на масу вихідної наважки ґрунту і множать на 100:

$$P = \frac{xF \cdot 100}{a},$$

де P – вміст досліджуваного компонента, %; x – маса гравіметричної форми, г; F – гравіметричний чинник; a – маса вихідної наважки ґрунту, г.

Наприклад, у разі визначення Mg^{2+} із наважки ґрунту одержали 0,1448 г $Mg_2P_2O_7$. Відсотковий вміст Mg у пробі ґрунту обчислюють так:

$$P(Mg) = \frac{0,1448 \cdot 0,2184 \cdot 100}{0,3164} = 9,995\% \approx 10,0\%.$$

Встановлено, що точність гравіметричних визначень не перевищує 0,1%. Якщо вміст досліджуваного компонента в аналітичній пробі ґрунту <1%, то похибка істотно зростає. Унаслідок цього гравіметричний аналіз застосовують, зазвичай, тільки для визначення основних компонентів ґрунту.

Сьогодні гравіметрію достатньо часто застосовують для кількісного визначення Силіцію і дещо рідше – для визначення півтораоксидів.

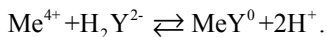
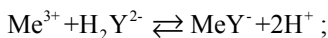
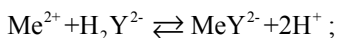
12.3.2. Комплексометричні методи

Комплексометричні методи у валовому аналізі ґрунтів найчастіше використовують для визначення Феруму, Алюмінію, Кальцію і Магнію, а також Стронцію, Плюмбуму, Купруму, Ніколу, Кобальту, Мангану, Торію, Галію тощо.

Комплексометричний (заст. назва *трилонометричний*) метод кількісного аналізу базується на здатності катіонів дво- і тривалентних металів утворювати стійкі хелатні комплексні сполуки з комплексонами. До комплексонів зачисляють велику групу хелатотворних амінополікарбонових кислот, серед яких як титрант у комплексометричному аналізі ґрунтів найчастіше використовують розчин комплексону III (*трилону Б*) – династрієвої солі етилендіамін-тетраацетатної кислоти (ЕДТА). Комплекси металів з комплексонами називають *комплексонатами*.

Важливою властивістю трилону Б (ЕДТА) є його здатність взаємодіяти з катіонами лужноземельних металів, для яких комплексоутворення з іншими адендами не характерне.

Реакції між етилендіамін-тетраацетатною кислотою (H_4Y) та іонами металів відбуваються за співвідношенням 1 : 1 незалежно від їхнього заряду і у різних кислотно-основних умовах середовища, що дає змогу визначати одні метали за наявності інших:

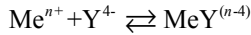


Утворені у такий спосіб комплексонати відзначаються неоднаковою стійкістю. Логарифми констант утворення, або констант стійкості комплексонатів металів, приведено у табл. 12.3.

Логарифми констант стійкості комплексів з ЕДТА
за $T=20^{\circ}$ та іонної сили $-0,01$ (за Г. Шварценбахом і Г. Флашке, 1970)

Катіон	$\lg K_{\text{ст}}$	Катіон	$\lg K_{\text{ст}}$	Катіон	$\lg K_{\text{ст}}$
Ba^{2+}	7,8	Al^{3+}	16,1	Cu^{2+}	18,8
Sr^{2+}	8,6	Co^{2+}	16,3	VO^{2+}	18,8
Mg^{2+}	8,7	Zn^{2+}	16,5	Hg^{2+}	21,8
Ca^{2+}	10,7	Cd^{2+}	16,5	Ti^{3+}	21,3
V^{2+}	12,7	TiO^{2+}	17,3	Fe^{3+}	25,1
Mn^{2+}	13,8	Pb^{2+}	18,0	V^{3+}	25,9
Fe^{2+}	14,3	Ni^{2+}	18,6	Bi^{3+}	27,9

Наведені константи характеризують рівноважний стан у системі:



і мають вигляд:

$$K_{\text{ст}}^{\text{конц}} = \frac{C_{\text{MeY}^{(n-4)}}}{C_{\text{Me}^{n+}} \cdot C_{\text{Y}^{4-}}},$$

де $C_{\text{MeY}^{(n-4)}}$, $C_{\text{Me}^{n+}}$, $C_{\text{Y}^{4-}}$ – концентрації комплексонату, іона металу і аніона етилендіамін-тетраацетатної кислоти, відповідно.

На стійкість комплексонатів значною мірою впливають супровідні їхньому утворенню процеси, зокрема протонування ЕДТА.

Для оцінки впливу протонування ЕДТА на стійкість комплексонату необхідно обчислити *ефективну*, або *реальну* константу стійкості, дійсну для будь-якого наперед заданого значення рН:

$$K_{\text{ст}}^{\text{еф}} = \frac{C_{\text{MeY}^{(n-4)}}}{C_{\text{Me}^{n+}} \cdot C_{\text{ЕДТА}}},$$

де $C_{\text{ЕДТА}}$ – загальна концентрація ЕДТА, не зв'язаної у комплекс з металом ($C_{\text{ЕДТА}} = C_{\text{Y}^{4-}} + C_{\text{HY}^{3-}} + C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} + C_{\text{H}_3\text{Y}^{-}} + C_{\text{H}_4\text{Y}^0}$).

Для відображення зв'язку між концентраційною та ефективною константами стійкості у рівняння вводять величину мольної частки –

$\alpha_{\text{ЕДТА}}$ яка показує частку концентрації вільного аніона ЕДТА від її загальної концентрації, не зв'язаної у комплекс з металом при заданому значенні рН ($\alpha_{\text{ЕДТА}} = \frac{C_{Y^{4-}}}{C_{\text{ЕДТА}}}$). Величину, яка є оберненою до мольної частки, називають *коефіцієнтом конкуруючих* (супутніх) реакцій. Для проведення обчислень вона є зручнішою.

$$K_{\text{ст}}^{\text{еф}} = \frac{C_{\text{MeY}^{(n-4)}}}{C_{\text{Me}^{n+}} \cdot C_{Y^{4-}}} \cdot \frac{C_{Y^{4-}}}{C_{\text{ЕДТА}}} = K_{\text{ст}}^{\text{конц}} \cdot \alpha_{\text{ЕДТА}}.$$

У логарифмічній формі рівняння має такий вигляд:

$$\lg K_{\text{ст}}^{\text{еф}} = \lg K_{\text{ст}}^{\text{конц}} + \lg \alpha_{\text{ЕДТА}}.$$

Залежність величини $\lg \alpha_{\text{ЕДТА}}$ від різних значень рН середовища зображено на рис. 12.2.

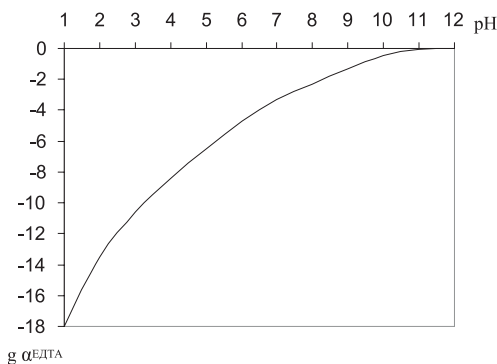


Рис. 12.2. Залежність $\lg \alpha_{\text{ЕДТА}}$ від рН системи (за Г. Шварценбахом і Г. Флашке, 1970)

Унаслідок того, що величина $\lg \alpha_{\text{ЕДТА}}$ змінюється водночас зі зміною рН, від кислотно-основних властивостей системи залежать і ефективні константи стійкості комплексоутворювачів. Як бачимо на рис. 12.2, лише у випадку зростання значень рН > 11 величиною $\lg \alpha_{\text{ЕДТА}}$ можна знехтувати і характеризувати стійкість комплексоутворювачів табличними значеннями концентраційних констант. Оскільки комплексонометричне титрування

переважно провадять в умовах, коли реальні значення $pH < 11$, стійкість комплексонатів оцінюють за обчисленими (при заданому значенні pH) величинами ефективних констант.

У випадках, коли на стійкість комплексонату впливає не тільки протонування ЕДТА, але й утворений з іоном металу гідроксокомплекс або уведений у систему додатковий комплексотворний реагент (ліганд), обчислення істотно ускладнюються. Наприклад, стійкість комплексонату Zn знижується не тільки у кислому, але й у лужному середовищах. У кислому середовищі стійкість комплексонату знижується унаслідок протонування аніона ЕДТА. Якщо значення $pH \approx 2$, ефективна константа стійкості комплексонату Zn становить 10^3 ($\lg K_{ст}^{эф} = 16,5 - 13,5$). У лужному середовищі Zn реагує з аніонами OH^- , з утворенням гідроксокомплексів $Zn(OH)^+$, $Zn(OH)_2^0$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$, у зв'язку з чим концентрація іона Zn^{2+} знижується, а це, у свою чергу, зумовлює до зниження стійкості комплексонату Zn .

Отже, залежність стійкості комплексонату цинку від pH є дещо складнішою, ніж для інших металів. Відповідно і логарифмічна форма рівняння набуває іншого вигляду:

$$\lg K_{ст}^{эф} = \lg K_{ст}^{конц} + \lg \alpha_{ЕДТА} + \lg \alpha_{Zn},$$

де α_{Zn} – відношення концентрації вільних іонів Zn^{2+} до загальної концентрації Zn , не зв'язаного у комплекс з ЕДТА. Величини $\alpha_{ЕДТА}$ і α_{Zn} залежать від констант рівноваги супутніх реакцій.

Дослідженнями встановлено, що комплексонометричне титрування доцільно провадити тільки у тому випадку, коли ефективна константа стійкості комплексонату досягає величин $10^7 - 10^8$. Зіставлення величин ефективних констант стійкості різних комплексонатів дає змогу виявити послідовність взаємодії іонів металів з ЕДТА і негативний вплив супутніх компонентів.

За допомогою комплексонометричного методу провадять селективне визначення іонів металів та визначення їхньої суми, якщо у розчині присутні іони декількох металів, здатних вступати у реакцію з ЕДТА. Насамперед ЕДТА реагуватиме з іонами металу, який утворює найстійкіший комплексонат. Саме тому, за умови титрування суми іонів металів, підбирають такий індикатор, який фіксуватиме точку еквівалентності при взаємодії ЕДТА з іоном металу, що утворює найменш стійкий комплексонат. Наприклад, комплексонометричне визначення суми Кальцію і Магнію провадять за індикатором на Магній

– еріохромом чорним Т (хромоген чорний), оскільки величина ефективної константи комплексонату кальцію є вищою, ніж у комплексонату магнію.

Селективне визначення металів провадять тільки тоді, коли утворені комплексонати достатньо чітко відрізняються між собою за стійкістю. Встановлено, що селективне титрування є доцільним у випадку відмінності ефективних констант стійкості комплексонатів металів більше, ніж у 10^4 – 10^5 разів.

Точку еквівалентності (кінцева точка титрування) у комплексонометрії визначають за допомогою металіндикаторів-речовин, які утворюють з катіонами металів забарвлені комплексні сполуки. У точці еквівалентності забарвлення розчину зникає або змінюється унаслідок утворення стійкішого комплексонату металу і руйнування комплексу металу з індикатором.

Найчастіше у комплексонометрії застосовують металохромні індикатори, тобто органічні барвники, забарвлення яких зумовлене їхніми структурними особливостями. До групи металохромних індикаторів належать мурексид, еріохром чорний Т (хромоген чорний) та ін.

Встановлені експериментальним шляхом межі значень рН, за яких доцільно застосовувати ті чи інші металохромні індикатори, представлено у табл. 12.4

Таблиця 12.4

Області рН застосування деяких металохромних індикаторів

(за Є. В. Ушаковою, 1984, фрагмент таблиці)

Індикатор	рН	Досліджувані елементи	Зміна кольору
Мурексид	9 – 10	Zn, Ca, Co(II), Mn(II), Ni(II)	Жовто-червоне Фіолетове
Еріохром чорний Т (хромоген чорний)	8 – 10	Ba, Ca, Cd, Mg, Zn, Hg(II), Mn(II), Pb(II), Fe(III)	Винно-червоне Синє

У комплексонометрії (*хелатометрії*) застосовують різноманітні способи титрування. Пряме титрування використовують для визначення іонів металів, які доволі швидко реагують з ЕДТА і для яких експериментально підібрано індикатор, здатний змінювати своє забарвлення у

точці еквівалентності. Якщо пряме титрування є неможливим, застосовують зворотне титрування.

За результатами комплексонометричного титрування обчислюють масову частку (%) атомів металів або їхніх оксидів у ґрунті:

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

де V – об'єм розчину комплексона III, витрачений на титрування, мл;
 M – молярна концентрація комплексона III, моль/л або ммоль/мл;
 $M(\text{Me})$ – молярна маса атомів металу, г/моль, або $M(\text{Me})/1000$ – г/ммоль;
 V_a – об'єм розчину, який титрують, мл; V_0 – загальний об'єм розчину, який аналізують, мл; m – наважка сухого ґрунту, г.

Обчислення результатів аналізу у вигляді оксидів металів здійснюють за рівнянням:

$$\text{Me}_2\text{O}_3(\%) = \frac{V \cdot M \cdot V_0 \cdot M(1/2 \text{Me}_2\text{O}_3) \cdot 100}{V_a \cdot m \cdot 1000},$$

де V – об'єм розчину комплексона III, витрачений на титрування, мл;
 M – молярна концентрація комплексона III, моль/л або ммоль/мл;
 $M(1/2 \text{Me}_2\text{O}_3)/1000$ – молярна маса еквівалента оксиду, г/ммоль;
 V_a – об'єм розчину, який титрують, мл; V_0 – загальний об'єм розчину, який аналізують, мл; m – наважка сухого ґрунту, г.
У зв'язку з тим, що один моль комплексона III реагує з одним молем атомів металу, еквівалент оксиду у комплексонометричному титруванні включає 1 атом металу і відповідає $M(1/2 \text{Me}_2\text{O}_3)$.

12.3.3. Фотометричні методи

Фотометричні методи кількісного аналізу характеризуються вищою чутливістю виявлення хімічних елементів, ніж класичні хімічні методи – гравіметричні і титриметричні. Це дає змогу використовувати фотометрію не тільки для визначення у ґрунтах макроелементів, а й мікроелементів. Перелік хімічних елементів, які визначаються у ґрунтах фотометричними методами, наведено у табл. 11.3.

Центральне місце у фотометричному аналізі займає хімічна реакція, у результаті перебігу якої хімічний елемент переводиться у форму зафарбованої сполуки.

Здатність вбирати світло, насамперед, пов'язана з електронною будовою атомів або молекул. У фотометрії використовують два типи сполук, здатних вбирати світло: сполуки, у яких хромоформними (*хромофор* – *носій кольору*) властивостями володіє іон металу, і сполуки, хромофорні властивості яких пов'язані з реагентом (лігандом).

Основними характеристиками зафарбованих систем у фотометрії є криві світловбирання або спектри вбирання і у кількісному аналізі виміряні значення оптичної щільності розчинів. Оптичну щільність необхідно вимірювати у вузькому інтервалі довжин хвиль, який відповідає максимуму на кривій світловбирання. Застосування монохромного (з мінімальним інтервалом довжини хвиль) випромінювання є можливим тільки за умови використання монохроматорів або спектрофотометрів. У випадку застосування інших приладів для обчислення вузької ділянки спектра використовують світлофільтри.

Відносну чутливість фотометричних методів характеризують величиною молярного коефіцієнта світловбирання для того інтервалу довжини хвиль, у якому вимірюють оптичну щільність розчину.

Експериментально встановлено, що до чутливих фотометричних методів належать тільки ті, у яких молярний коефіцієнт вбирання $\geq 1 \cdot 10^4$.

Контрольні запитання:

1. Які хімічні елементи відзначаються найбільшим валовим вмістом?
2. Які елементи традиційно визначають за умови проведення валового хімічного аналізу ґрунту?
3. Що називають валовим хімічним аналізом ґрунту?
4. Як виражають результати валового хімічного аналізу ґрунту?
5. Для чого результати валового хімічного аналізу виражають на повітряно-сухий, сухий, прожарений і безкарбонатний ґрунт?
6. Для чого результати аналізу виражають на прожарений, безгумусний і безкарбонатний ґрунт?
7. Що таке втрата від прожарювання?
8. Що таке металіндикатори?
9. Коли доцільно проводити селективне визначення металів з використанням комплексонометрії?
10. Які методи належать до чутливих фотометричних методів?
11. Як визначають точку еквівалентності у комплексонометрії?
12. Що таке комплексонати?

Лабораторна робота № 1

Підготування до хімічного аналізу середньої лабораторної і аналітичних проб ґрунту

Мета: ознайомитися з методами і вимогами відбору зразків ґрунту в польових і лабораторних умовах, навчитися послідовно виготовляти різні види проб ґрунту та знати призначення лабораторної та аналітичних проб ґрунту.

Метод: квартування.

Результати будь-якого аналізу залежать від правильного відбору проб ґрунту та попередньої обробки. Місце відбору проб ґрунту на досліджуваній території з однаковим рівнем забруднення позначають на координатній сітці з рівними відстанями. Якщо передбачають нерівномірне забруднення ґрунтів, то відстань між лініями сітки позначають з урахуванням відстані від джерела забруднення та напрямку вітру. Середню змішану пробу складають із декількох десятків індивідуальних проб. За локального забруднення ґрунтів місце відбору проби розміщують по колу від джерела забруднення.

Відбір проб здійснюють з урахуванням вертикальної структури, неоднорідності покриву ґрунту, рельєфу та клімату місцевості, а також особливостей властивості забруднювальних речовин або організмів. Проби відбирають з умовою, що в кожному випадку проба є типовою для певної точки відбору, а час відбору випадковий. У точках, де позначено місце відбору зразка, попередньо видаляють залишки рослинності.

Проби, відібрані для проведення хімічного аналізу, поміщають у ємність з хімічно нейтрального матеріалу (поліетиленовий пакет, тканинний мішечок). Під час проведення аналізу на вміст летких сполук пробу треба зберігати в герметично закритому посуді. Зразки ґрунту попередньо просушують на повітрі за кімнатної температури. Зберігання сухих зразків зумовлює до значної зміни їхніх властивостей і складу. Визначення нітратів, нітритів, амонію, водорозчинних форм калію, фосфору бажано здійснювати у день відбору зразків за їхньої природної вологості. Вологий ґрунт просіюють через сито з діаметром отворів 3 мм. Інші визначення проводять в повітряно-сухих зразках.

Дослід 1. Виготовлення середньої лабораторної проби

Порядок виконання:

Виготовлення середньої лабораторної проби здійснюють *методом квартування*. У випадках, коли об'єм первинного зразка ґрунту достатньо великий (> 1 кг), квартування необхідно виконати кілька раз.

Насамперед, повітряно-сухий зразок ґрунту висипають на аркуш паперу (формат А3), розкладають рівномірним шаром товщиною до 1 см та ретельно видаляють із нього грубі корінці, новоутворення і включення. Для того, щоб середня лабораторна проба була репрезентативною, грубі ґрунтові агрегати подрібнюють дерев'яним товкачиком з гумовим наконечником безпосередньо на папері або у фарфоровій ступці до розміру ~5–7 мм. Після цього ґрунт добре перемішують, розподіляють на папері у формі прямокутника та розділяють шпателем на чотири частини по діагоналях. Дві протилежні частини беруть для аналізу, а дві інші переносять у картонну коробку для зберігання. З відібраної середньої лабораторної проби ґрунту беруть аналітичні проби для різноманітних видів аналізу (рис. 1).

Дослід 2. Виготовлення аналітичної проби ґрунту для визначення Карбону (C) і Нітрогену (N)

Порядок виконання:

Середню лабораторну пробу ґрунту рівномірно розподіляють на аркуші паперу шаром товщиною ~5 мм. Грубі структурні агрегати або окремі частини попередньо подрібнюють шпателем на папері або товкачиком у ступці. Після цього ґрунт розміщують на аркуші паперу і ділять за допомогою шпателя на квадрати зі стороною 3–4 см. Із кожного квадрата на всю глибину шару за допомогою шпателя відбирають невелику кількість ґрунту, яку поміщають у попередньо підготовлений пакетик із кальки. Загальна вага відібраної проби ґрунту має становити 7–10 г. Із цієї аналітичної проби ґрунту ретельно видаляють морфологічно помітні органічні рештки, використовуючи при цьому спочатку пінцет і збільшувальне скло, а пізніше – наелектризовану скляну або ебонітову паличку, якою проводять на відстані 1–2 см від поверхні ґрунту.

Після видалення органічних решток ґрунт просіюють через сито з $d = 0,25$ мм. Ґрунт, який залишився на ситі, переносять у фарфорову ступку та розтирають фарфоровим товкачиком і знову просіюють. Операцію повторюють доки всі частинки не пройдуть через отвори сита. Подрібненню підлягає тільки дрібнозем, тобто частинки ґрунту, діаметр яких <1 мм. Аналітичну пробу зберігають у пакетик у кальки (рис. 1).

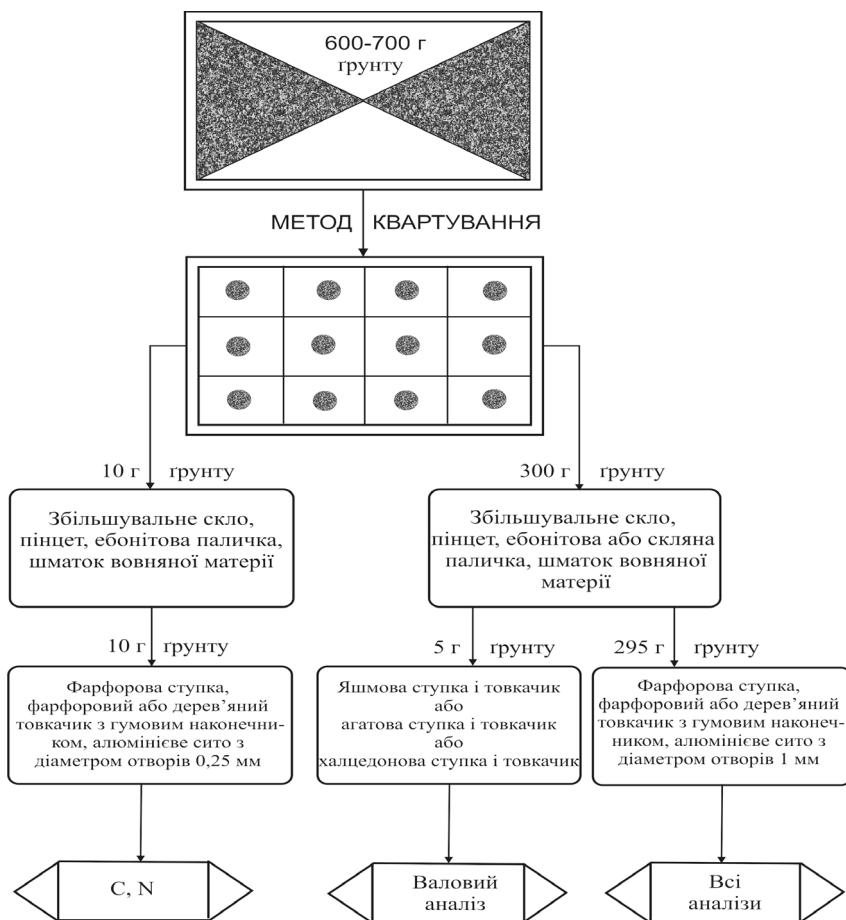


Рис. 1. Схема підготування до хімічного аналізу середньої лабораторної та аналітичних проб ґрунту

Дослід 3. Виготовлення аналітичної проби ґрунту для визначення обмінних катіонів, легкорозчинних солей та інших аналізів

Порядок виконання:

Частину середньої лабораторної проби ґрунту, яка залишилась від попереднього приготування, подрібнюють у фарфоровій ступці за допомогою дерев'яного товкачика з гумовим наконечником і просіюють через сито з діаметром отворів 1 мм. Це дає змогу відокремити дрібнозем

від скелету ґрунту – елементарних частинок, представлених уламками порід і мінералів, діаметр яких >1 мм. Розтирання і просіювання повторюють доти, доки на ситі не залишаться тільки частинки скелету ґрунту. Із підготовлених у такий спосіб зразків ґрунту проводять визначення обмінних катіонів, ємності вбирання, рН ґрунтового розчину, обмінної і гідролітичної кислотності, карбонатності, легкорозчинних солей тощо.

Аналітичну пробу ґрунту зберігають у банці з притертим корком, картонній коробці або паперовому пакеті (див. рис. 1).

Дослід 4. Виготовлення аналітичної проби ґрунту для валового хімічного аналізу

Порядок виконання:

Ґрунт, просіяний через сито з діаметром отворів 1 мм, рівномірно розподіляють на аркуші паперу, ділять на квадрати і складають ще одну аналітичну пробу вагою 5–7 г. Вона необхідна для проведення валового аналізу. Ґрунт невеликими порціями розтирають в агатовій, халцедоновій або яшмовій ступці до стану пудри (у цьому стані ґрунт не шкрябає шкіри). Яшма, халцедон, агат володіють значною твердістю, тому ступки із цих матеріалів використовують для розтирання ґрунтів. Проте вони дуже крихкі і потребують обережного ставлення.

Перед розтиранням аналітичної проби ґрунту необхідно пам'ятати, що із матеріалу ступки чи товкачика в ґрунт можуть потрапити деякі хімічні елементи. Тому при визначенні мікроелементів не рекомендують розтирати ґрунт у яшмовій ступці, оскільки яшма має значний вміст міді (Cu).

Аналітичні проби для валового хімічного аналізу зберігають у пакетиках із кальки або у скляних банках, які можна щільно закрити добре припасованими корками (див. рис. 1).

Неприпустимо зберігати аналітичні проби ґрунту безпосередньо у лабораторії, оскільки вони відзначаються значною гігроскопічністю і здатністю адсорбувати випари летких сполук Сульфуру, Нітрогену, Карбону, Хлору тощо.

Обладнання: фарфорова ступка і фарфоровий або дерев'яний товкачик з гумовим наконечником; яшмова ступка і яшмовий товкачик або агатова ступка і агатовий товкачик, або халцедонова ступка і халцедоновий товкачик; скляна або ебонітова паличка і шматок вовняної матерії; збільшувальне скло, алюмінієві сита з діаметром отворів 0,25 і 1 мм; пінцет; аркуш паперу (формат А3); пакети із кальки; картонні коробки.

Контрольні запитання:

1. Особливості ґрунту як об'єкта дослідження: поліхімізм, гетерогенність, полідисперсність, неоднорідність, буферність.
2. Способи та вимоги відбору ґрунту в польових умовах. Репрезентативність проби ґрунту.
3. Умови транспортування та зберігання ґрунтових проб ґрунту. Повітряно-сухий ґрунт.
4. Підготовка зразка ґрунту до аналізу: велика ґрунтова проба, середня лабораторна проба, аналітичні проби ґрунту. Метод квартування. Призначення аналітичних проб ґрунту.

Лабораторна робота № 2

Визначення гігроскопічної вологи у ґрунті та втрати від прожарювання ґрунту

Мета: визначити гігроскопічну вологу в ґрунті та втрати від прожарювання ґрунту, застосовуючи гравіметричний метод; порівняти зміни у складі ґрунтів за 105° С та 900° С, застосувати набуті знання та навички при виконанні курсової роботи.

Метод: термогравіметричний.

Дослід 1. Визначення гігроскопічної вологи в пробі ґрунту

Гігроскопічна вологість ґрунту – це пароподібна вода, що міститься на поверхні ґрунту та утримується сорбційними силами. Така вода покриває зерна, або частинки породи одномолекулярною тонкою плівкою і міцно утримується на їхніх поверхнях, оскільки молекули води за своєю природою є диполями, тобто мають орієнтацію полюсів. Перший від поверхні частинок шар води – *гігроскопічна вода* – утримує другий та послідовні шари орієнтованих молекул, але зі значно меншою силою (рис. 2). Другий та подальші шари називаються плівковою водою. Вони зникають при температурі до 105°С, а замерзає плівкова вода при температурі – 17–18° С.

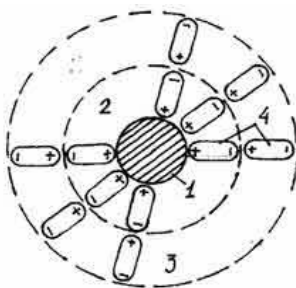


Рис 2. Водяні оболонки навколо мінеральної частинки:

1 – мінеральна частинка; 2 – гігроскопічна вода; 3 – плівкова вода; 4 – диполі води

Вологість взятих у полі ґрунтових проб залежить від властивостей ґрунту, їхнього водного режиму, кліматичних умов. Для досліджень використовують повітряно-сухі ґрунти. Однак вони містять вологу, яку виділяють за температури 100–105° С та називають гігроскопічною.

Масова частка гігроскопічної вологи неоднакова в різних ґрунтах і залежить від гранулометричного, хімічного, мінералогічного складу ґрунту та складу навколишнього повітря. Щоб унеможливити вплив гігроскопічної вологи на результати аналізу ґрунтів, її виражають на висушену при 100–105°C ґрунту.

Порядок виконання:

Наважку ґрунту 2–5 г зважують на аналітичних терезах у попередньо висушених при температурі 100–105° С та зважених алюмінієвих бюксах (бюкси зважують разом із кришками). Бюкси з ґрунтом витримують у сушильній шафі впродовж 5 годин при температурі 100–105° С. Після цього бюкси виймають, закривають кришками, охолоджують в ексикаторі до початкової температури і зважують. Вважають, що витримування ґрунту впродовж 5–6 годин за температури 100–105° С зумовлює до повної втрати гігроскопічної вологи. Якщо ж необхідно перевірити повноту видалення гігроскопічної вологи, бюкси з ґрунтом знову ставлять у сушильну шафу на 1,5–3,0 години і зважують. Висушування припиняють, якщо маса однакова або більша від результату попереднього зважування (збільшення маси може відбутися унаслідок окислення деяких компонентів ґрунтів). Зазначимо, що для обчислення гігроскопічної вологи за 100% приймають масу сухого, а не повітряно-сухого ґрунту.

Обчислюють масову частку гігроскопічної вологи ($W, \%$) за формулою:

$$W, \% = \frac{(m - m^1) \times 100}{m^1},$$

де m – маса повітряно-сухого ґрунту, г; m^1 – маса сухого ґрунту, г.

За величиною гігроскопічної вологості розраховують коефіцієнт гігроскопічності, K_W за рівняннями:

$$K_{W1} = \frac{100}{100 + W}; \quad K_{W2} = \frac{100 + W}{100},$$

де W – гігроскопічна вологість ґрунту, %; K_{W1} – коефіцієнт гігроскопічності.

У тих випадках, коли в одній наважці ґрунту визначають декілька компонентів (наприклад, при валовому аналізі), використовують множник K_{W1} ($K_{W1} < 1$). Коли наважку ґрунту використовують для одержання лише одного компонента (наприклад, азоту, карбону та ін.), множник розраховують так, що результат аналізу, вирахований на повітряно-сухий ґрунт, перераховують на сухий ґрунт. Величина K_{W2} обернена до K_{W1} ($K_{W2} > 1$).

Оформлення результатів:

Таблиця 1

Форма запису результатів визначення гігроскопічної вологи ґрунту

№ проби	№ бюкса	Маса бюкса, г	Маса бюкса з повітряно-сухим ґрунтом, г	Маса бюкса з сухим ґрунтом, г	Маса води, г	Гігроскопічна волога, W %	Коефіцієнт гігроскопічності, K _г
10	E3545	15,5240	20,5240	20,4450	0,0790	1,61	1,016

Дослід 2. Визначення втрати від прожарювання ґрунту

Втрати від прожарювання ґрунту – втрати маси ґрунту після прожарювання ґрунту за $T = 900$ °С. Втрати маси ґрунту зумовлені леткістю сполук, а саме хімічно-зв'язаної води (адсорбційної) води, адсорбційних газів, CO₂ карбонатів (для карбонатних ґрунтів), гумусу та низькомолекулярних органічних речовин (для некарбонатних ґрунтів), хлоридних сполук (для засолених ґрунтів). *Втрати після прожарювання* (ВПП) подають у відсотках на суху масу ґрунту.

Порядок виконання:

Наважку (~ 1,000 г) ґрунту, подрібненого до стану пудри, зважують на аналітичних терезах у доведеному до постійної маси фарфоровому тиглі. Тигель з наважкою ґрунту ставлять у слабо нагріту муфельну піч і прожарюють при температурі 750–900 °С впродовж 2–3 годин. Після цього тигель виймають, переносять у ексикатор, охолоджують до початкової температури і зважують на аналітичних терезах. Прожарений ґрунт надзвичайно гігроскопічний, тому зважування після другого прожарювання необхідно виконати достатньо швидко.

Втрати від прожарювання виражають у відсотках на масу сухого ґрунту. Упродовж прожарювання повітряно-сухої наважки із неї видаляється і гігроскопічна волога. Отже необхідно від масової частки легких компонентів, вираженої у відсотках на масу сухого ґрунту, відняти масову частку гігроскопічної вологи (%).

Для обчислення втрат після прожарювання ґрунту (ВПП) застосовують рівняння:

$$\text{ВПП, \%} = \frac{m^1 \cdot 100}{m} \cdot \frac{100 + W}{100} - W = \frac{m^1 \cdot (100 + W)}{m} - W ,$$

де ВПП – втрати ґрунту після прожарювання, %; m^1 – маса летких компонентів, видалених з ґрунту при прожарюванні, г; m – маса повітряно-сухого ґрунту, г; W – гігроскопічна вологість ґрунту, %;
 $\frac{100 + W}{100}$ – коефіцієнт перерахунку результату аналізу на сухий ґрунт.

За величиною ВПП можна розрахувати вміст *хімічно-зв'язаної води* (ХЗВ), *мінерального залишку* (МЗ) та *повні втрати ґрунту* (ПВ). Для цього використовують наступні формули:

ХЗВ, % = ВПП – (гумусу, % + CO₂ карбонатів, %)

ХЗВ, % = ВПП – CO₂ карбонатів, %, для негумусових,

ХЗВ, % = ВПП – гумусу, %, для некарбонатних

МЗ, % = 100% – ВПП, %,

ПВ, % = ВПП, % + W , %.

Оформлення результатів:

Таблиця 2

Форма запису результатів визначення втрати після прожарювання

№ проби	№ тигля	Маса тигля, г	Маса тигля з повітряно-сухим ґрунтом, г	Маса тигля з прожареним ґрунтом, г	m^1 , г	W , %	$\frac{100 + W}{100}$	ВПП, %
10	15	5,4245	6,4245	6,3845	0,0400	1,61	1,02	2,4544

Обладнання: аналітичні терези ВЛР–200, фарфорові тиглі, алюмінієві бюкси, сушильна шафа, муфельна піч, тигельні щипці, екскатор.

Контрольні запитання:

1. Гравіметричний метод: аналітичний сигнал, точність, селективність.
2. Гігроскопічна вологість: характеристика, розмірність. Умови визначення гігроскопічної вологості в ґрунті за відсутності та наявності гіпсу. Як змінюється гігроскопічна вологість у профілі ґрунту?
3. Коефіцієнт гігроскопічності, його застосування в аналізі ґрунтів. Види коефіцієнтів гігроскопічності. Формули для розрахунку коефіцієнтів гігроскопічності.
4. Втрати від прожарювання ґрунту: означення, розмірність, спосіб визначення. Чим зумовлені втрати від прожарювання?

5. Мінеральний залишок, хімічно-зв'язана вода, загальні втрати від прожарювання ґрунту.

Задачі

1. Яка маса сухого ґрунту відповідає 20 г повітряно-сухого ґрунту, якщо його гігроскопічна вологість – 1,5%.
2. При аналізі ґрунту встановлено, що в 5,00 г повітряно-сухого ґрунту міститься 1,1 г води. Яка гігроскопічна вологість та коефіцієнт гігроскопічності ґрунту?
3. Після прожарювання 1,15 г ґрунту одержали осад оксиду силіцію масою 0,79 г. Знайдіть вміст оксиду силіцію в 100 г ґрунту?
4. Дерново-підзолистий ґрунт прожарювали і визначили, що втрати від прожарювання ґрунту становлять 8,8%. Розрахуйте вміст хімічно-зв'язаної води в ґрунті, що містить 3% оксиду карбону.
5. Знайдіть втрату від прожарювання ґрунту, якщо маса пустого тигля становить 11,5014 г, маса тигля з наважкою повітряно-сухого ґрунту – 17,0012 г, а маса тигля з сухим ґрунтом – 16,38000 г. Гігроскопічна вологість рівна 3,83%.
Відповідь: ВПП = 7,90%
6. Який вміст гумусу в безкарбонатному ґрунті, якщо від прожарювання ґрунту дорівнює 6,5%, а ХЗВ – 3,2%.
7. Який вміст CO_2 карбонатів у безгумусовому ґрунті, якщо після прокалювання ґрунту ВПП сягає 4,8%, а ХЗВ – 2,8%.
8. Встановіть масову частку оксиду феруму в прожареному ґрунті, якщо в 50,0 г повітряно-сухого ґрунту міститься феруму 28,7 ммоль. Гігроскопічна вологість дорівнює 5,10 %, ВПП – 9,76 %.
Відповідь: $\text{C(Fe}_2\text{O}_3) = 5,35\%$.
9. Чорнозем містить 3,3% гумусу та 1,2% CO_2 карбонатів. Гравіметричним методом встановлено, що втрати від прожарювання сягають 10,5%. Розрахуйте вміст хімічно-зв'язаної води в ґрунті.
10. Під час аналізу встановлено, що в 1,2500 г повітряно-сухого ґрунту міститься 3,50 ммоль карбону (С) органічних сполук. Яка масова частка (%) гумусу в сухому ґрунті, якщо гігроскопічна вологість сягає 2,46%.
11. У ґрунті міститься 15 мг азоту. Який вміст азоту (%) буде в ґрунті після внесення 20 мг калійної селітри?

Лабораторна робота №3

Визначення CO₂ карбонатів ґрунту на кальциметрі за методом Гейслера–Максим'юк

Мета: ознайомитися зі способами визначення карбонатів у ґрунтах, дослідити вміст CO₂ та CaCO₃ в ґрунті методом Гейслера–Максим'юк.

Метод: метод Гейслера–Максим'юк.

Одним з показників валового хімічного аналізу ґрунту є кількість CO₂ карбонатів. Вміст вільних карбонатів є важливою діагностичною ознакою ґрунтів та окремих його генетичних горизонтів. Наявність у ґрунті карбонатів перешкоджає розвитку кислотності, а іноді зумовлює до виникнення лужності, що спричинює рухомість багатьох речовин і впливає на агроекологічні особливості ґрунту.

Кількісне визначення карбонатів здійснюють у тих ґрунтах, де вони знайдені якісно (проба з HCl). Базою для визначення карбонатів також є значення pH водного розчину, яке вище $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < 7$.

Залежно від характеру морфологічного прояву і тривалості закипання ґрунту (на контролі) від 2–3 крапель 10% розчину хлоридної кислоти, розмір наважки повітряно-сухого ґрунту (дрібнозему) змінюється (табл. 3). За цими даними можна також визначити наближений кількісний вміст карбонатів.

Таблиця 3

Визначення величини наважки ґрунту для визначення CO₂ карбонатів

Закипання	Вміст CaCO ₃ , %	Величина наважки, г
1. Дуже сильне (бурхливе)	> 10	0,5 – 1,0
2. Сильне, довготривале	5 – 10	1,0 – 1,5
3. Помітне, але короткочасне	4 – 3	1,5 – 2,0
4. Слабке, короткочасне	3 – 2	2,0 – 3,0
5. Дуже слабке і малопомітне	< 1	> 5,0

Карбокислоту в карбонатних ґрунтах визначають гравіметричним, титриметричним методами. Гравіметричний метод використовують для ґрунтів з малим вмістом карбонатів. Метод ґрунтується на вимірюванні зменшення маси зразків карбонатного ґрунту при взаємодії з кислотою. Титриметричний метод характеризується простотою та швидкістю, його використовують для масових досліджень. Різновидами титриметричного методу є ацидиметричний та газоволуметричний (метод Гейслера–

Максим'юк). Карбонати руйнують хлоридною кислотою, проте результат фіксують різними способами: в ацидиметричному методі надлишок кислоти титрують лугом, в газоволуметричному методі об'єм витісненого з карбонатів CO_2 визначають за рівнем водяного стовпа в герметично закритій посудині.

Дослід. Визначення CO_2 карбонатів ґрунту на кальциметрі за методом Гейслера–Максим'юк

Метод Гейслера–Максим'юк ґрунтується на об'ємному визначенні діоксиду карбону (CO_2) карбонатів, який виділяється внаслідок руйнування карбонатів 10% хлоридною кислотою. Реакція відбувається за рівнянням:



Оскільки деякі карбонати, зокрема доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ і сидерит FeCO_3 , взаємодіють з хлоридною кислотою тільки у разі нагрівання, руйнування карбонатів у відібраній наважці ґрунту за їхньої наявності здійснюють при нагріванні (до 60°C).

Принцип роботи кальциметра Гейслера–Максим'юк (рис. 3) полягає у вимірюванні додаткового тиску у закритій системі, який створюється унаслідок виділення діоксиду карбону (CO_2) упродовж взаємодії наважки ґрунту з 10% хлоридною кислотою. Величину додаткового тиску вимірюють за висотою водяного стовпа в U-подібній скляній трубці. Кількісні показники додаткового тиску визначають за емпіричною шкалою, побудованою на основі попереднього експериментального визначення різних величин тиску, за умови аналізу різних наважок хімічно чистого і абсолютно сухого CaCO_3 .

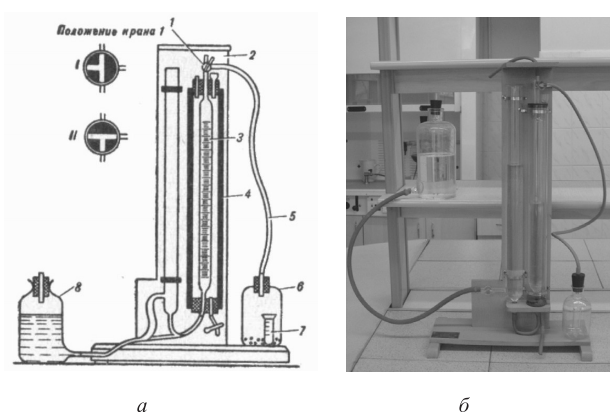


Рис. 3. Кальциметр:

(1 – триходовий кран; 2 – панель; 3 – градуйована бюретка, 250 мл; 4 – скляний циліндр; 5 – резинова трубка; 6 – склянка; 7 – впаяна пробірка; 8 – зрівноважувальний посуд);
а – схема; б – зовнішній вигляд

Експериментально встановлено, що 1,773 мг виділеного діоксиду карбону (CO₂) на кальциметрі Гейслера–Максим'юк зумовлює до підняття (у лівій частині) та опускання (у правій частині) водяного стовпа в U-подібній скляній трубці на 1 мл.

Порядок виконання:

Наважку повітряно-сухого ґрунту, просіяного через сито з діаметром отворів 1 мм, масою 1,00 г обережно переносять у периферійну частину спеціальної скляної колби, у центрі якої розміщена (впаяна) циліндрична мірна пробірка. За допомогою бюретки у циліндричну мірну пробірку наливають 5 мл 10% HCl. Колбу негайно закривають попередньо змоченим у дистильованій воді гумовим корком, який за допомогою гумової трубки герметично з'єднано з кальциметром. Вимірювальний апарат наповнюють дистильованою водою або розчином натрію хлориду та з'єднують обидві частини приладу каучуковою трубкою. Рідину в обох колінах U-подібної трубки вирівнюють до певного значення, наприклад "0". Після цього закривають крани, щоб не було втрати газу, який виділиться. Скляну колбу нахилиють так, щоб кислота рівномірно змочила наважку ґрунту і повністю була перенесена у периферійну частину.

Упродовж взаємодії наважки ґрунту з 10% хлоридною кислотою (1–3 хв) відбувається руйнування карбонатів і виділення діоксиду карбону (CO₂). Це зумовлює до виникнення додаткового тиску у замкнутій системі та відповідної зміни рівня водяного стовпа в коліні U-подібної скляної трубки кальциметра. Воду з другого коліна випускають за допомогою крану, розташованого внизу, доки рівні рідин в обох колінах не стануть однаковими. Покази за емпіричною шкалою кальциметра, що відповідають кількості виділеного CO₂, записують у таблицю 4.

Наприкінці визначення необхідно: відкрити кран, який ізолює прилад від атмосферного повітря, для вирівнювання стовпа води у двох частинах U-подібної скляної трубки; вилити суспензію зі скляної колби та ретельно промити її дистильованою водою.

Обчислення відсоткового вмісту CO₂ здійснюють за формулою:

$$\text{CO}_2, \% = \frac{a \cdot 1,773 \cdot 100}{1 \cdot 1000},$$

де a – покази за емпіричною шкалою кальциметра, мл; 1,773 – кількість CO₂, яка зумовлює підняття водяного стовпа на 1 мл (ціна однієї поділки емпіричної шкали кальциметра); 100 – множник перерахунку на 100 г ґрунту; 1000 – множник перерахунку, мг.

Унаслідок скорочення формула набуває такого вигляду:

$$\text{CO}_2, \% = a \cdot 0,18.$$

Визначення CO_2 ґрунтових карбонатів дає змогу розрахувати вміст у ґрунті карбонатів кальцію та встановити ступінь карбонатності ґрунтів.

Для перерахунку відсоткового вмісту діоксиду карбону у відсотковий вміст карбонату кальцію одержану величину множать на коефіцієнт 2,273:

$$\text{CaCO}_3, \% = \text{CO}_2 \cdot 2,27.$$

Результати лабораторної роботи оформляють у вигляді таблиці 4.

Оформлення результатів:

Таблиця 4

Форма запису результатів визначення CO_2 карбонатів ґрунту

№ проби	Наважка ґрунту, г	Об'єм 10% HCl , мл	Покази за шкалою кальциметра, мл	Вміст CO_2 , %	Вміст CaCO_3 , %
15	1	5	4,5	0,81	1,84

Обладнання: кальциметр, технічні ваги, піпетка (10 мл), склянка (25 мл), годинникове скло, калька.

Реактиви:

– Хлоридна кислота, 10%: 230 мл HCl (густина – 1,19 г/мл) розводять у дистильованій воді в мірній колбі об'ємом 1 л та доводять дистильованою водою до позначки.

Контрольні запитання:

1. Які карбонатні мінерали, породи містяться у ґрунтах? Умови руйнування карбонатних порід.
2. Методи визначення ґрунтових карбонатів: ацидиметричний, газово-люметричний. Суть методів, переваги та недоліки.
3. Принцип роботи кальциметра.

Задачі

1. Розрахуйте розчинність карбонатних солей (кальцію, магнію, феруму, цинку, плюмбуму) за добуток розчинності. *Добуток розчинності* (ДР) солей за $T = 25^\circ \text{C}$ наведено в таблиці 5.

Добуток розчинності карбонатних солей

Сполука	ДР	Сполука	ДР
H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \times 10^{-7}$	ZnCO_3	$6,0 \times 10^{-11}$
MgCO_3	$1,0 \times 10^{-5}$	FeCO_3	$2,11 \times 10^{-11}$
CaCO_3	$4,8 \times 10^{-9}$	$\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$	$1,5 \times 10^{-13}$

2. У ґрунті міститься CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 . Вміст карбонатів становить 6%. При підготуванні водної витяжки об'ємом 100 мл з 5 г ґрунту скільки карбонатів перейде в розчин і яка буде послідовність розчинення цих солей?
3. Для визначення карбонатів наважку сухого ґрунту масою 2,0 г обробили 20,00 мл 0,102 м розчином HCl . Яка масова частка (%) в ґрунті CaCO_3 , якщо на титрування залишку HCl витрачено 25 мл 0,0202 натрію гідроксиду?
Відповідь: 3,75 % CaCO_3 .
4. Який вміст карбонатів у ммоль-екв на 100 г ґрунту, якщо на титрування 50,0 мл водної витяжки з індикатором фенолфталеїном використано 2,7 мл 0,022 н розчину сульфатної кислоти?
Відповідь: $\text{C}(\text{CO}_3^{2-}) = 1,2$ ммоль-екв/100 г ґрунту або 0,036%
5. При дії на 1,00 г ґрунту 10 мл 10% розчину HCl виділилось 15 мл вуглекислого газу. Скільки кальцію оксиду та кальцію карбонату міститься у ґрунті (%)?
6. Визначте вміст CO_3^{2-} іонів в ммоль-екв на 100 г ґрунту, якщо водну витяжку готували при співвідношенні ґрунту і води як 1:5. На титрування 25,0 мл витяжки з індикатором фенолфталеїном витрачено 0,75 мл 0,020 н розчину сульфатної кислоти.
7. З наважки карбонатних новоутворень масою 2,00 г одержано 0,0684 г оксиду магнію та 0,135 г оксиду кальцію. Розрахуйте масову частку (%) CaCO_3 і MgCO_3 в новоутвореннях?
Відповідь: $\text{CaCO}_3 = 12,05\%$; $\text{MgCO}_3 = 7,18\%$.

Лабораторна робота № 4

Визначення хлорид-іонів за методом Мора

Мета: вилучити легкорозчинні солі з ґрунтів, застосовуючи метод водної витяжки; встановити ступінь засолення ґрунтів хлоридами, визначити насиченість ґрунтів хлорид-іонами та оцінити придатність ґрунту до вирощування сільськогосподарських культур (пшениці, картоплі, огірків).

Метод: аргентометрія (метод Мора).

При хімічному аналізі ґрунту головну увагу приділяють тим хімічним елементам і їхнім сполукам, які відіграють суттєву роль у ґрунтоутворенні і мають важливе значення для родючості ґрунтів. У складі ґрунту можна виділити групи хімічних сполук, що належать до незмінних частинок ґрунтоутворюючої породи – різноманітні мінерали та уламки порід, а також сполуки, які виникають в процесі ґрунтоутворення. До цієї групи зачисляють специфічні ґрунтові органічні сполуки та різні неорганічні утворення – солі та вторинні силікати.

За ступенем розчинності можна виокремити такі групи хімічних сполук ґрунту: *легкорозчинні* – сполуки, які легко розчиняються у воді (10 г солі розчиняється у 100 г води); *середньорозчинні* – сполуки, які погано розчиняються у воді, але добре розчинні у слабких розчинах кислот; *важкорозчинні* – хімічні сполуки, що не розчиняються ні у воді, ні в слабких кислотах, але добре розчинні в лугах (табл. 6).

Присутність легко- та середньорозчинних солей у ґрунті має дуже важливе значення. При їхньому вмісті у кількості понад 0,2% ґрунти зачисляють до засолених. Такі ґрунти малоприсадибні для промислового використання, оскільки всі легкорозчинні солі є токсичними для рослин. Найшкідливішими для рослин солями є сода (Na_2CO_3), хлориди (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2), сульфат натрію (Na_2SO_4). Зокрема, встановлено, що волога повністю недоступна рослинам, якщо концентрація солей у ґрунтовому розчині при вологості сягає 600 ммоль-екв/л.

Існує декілька угруповань ґрунтів за ступенем засолення залежно від хімічного складу солей, гранулометричного складу тощо. У таблиці 7 наведено угруповання ґрунтів залежно від загального вмісту солей та співвідношення хлоридів, сульфатів та карбонатів у їхньому складі. Відповідно до таблиці 7, найсприятливіші для вирощування сільськогосподарських культур незасолені ґрунти. На слабозасолених ґрунтах високі врожаї можна одержати лише при високій агротехніці: своєчасній обробці, правильному зрошенні, використанні добрив.

Таблиця 6

**Розчинність солей у воді при 20 °С в грамах безводної сполуки
в 100 г води (Збірник хіміка, 1964)**

Солі	Розчинність	Солі	Розчинність
<i>Легкорозчинні солі</i>			
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	128,8	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	111,0
NaNO_3	87,6	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	21,8
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	73,3	KHCO_3	33,3
KNO_3	31,6	NaHCO_3	9,6
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	74,5	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	35,1
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	54,8	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	19,2
NaCl	35,9	K_2SO_4	11,1
KCl	34,4	—	—
<i>Середньорозчинні солі</i>			
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,206	CaCO_3	-

Оцінюють ступінь засолення ґрунтів за вмістом речовин методом водної витяжки. Вміст іонів, що містяться у легкорозчинних солях (Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), визначають у відсотках або ммоль-екв/100 г ґрунту.

Таблиця 7

Угрупування ґрунтів за ступенем засолення

(за Карпінським та ін., 1965)

Ступінь засолення ґрунтів	Залишок	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
	% до абсолютно сухого ґрунту			
Для хлоридного та хлоридно-сульфатного засолення				
Незасолені	<0,3	<0,01	—	—
Слабозасолені	0,3 — 0,5	0,01 — 0,05	—	—
Середньозасолені	0,5 — 1,0	0,05 — 0,10	—	—
Сильнозасолені	1,0 — 2,0	0,10 — 0,20	—	—
Солончаки	>2,0	>0,20	—	—
Для сульфатного та хлоридно-сульфатного засолення				
Незасолені	<0,3	<0,01	<0,10	—
Слабозасолені	0,3 — 1,0	0,01	0,10 — 0,40	—
Середньозасолені	1,0 — 2,0	0,05	0,40 — 0,60	—
Сильнозасолені	2,0 — 3,0	0,10	0,60 — 0,80	—
Солончаки	>3,0	—	>0,80	—
Для содового та змішаного засолення				
Незасолені	<0,2	<0,01	0,02	<0,06
Слабозасолені	0,2 — 0,5	0,01	0,05 — 0,10	0,1 — 0,2
Середньозасолені	0,5	0,1	0,20	0,2 — 0,3
Сильнозасолені	0,5 — 0,7	0,2	0,20	0,3 — 0,4
Солончаки	0,7 — 1,0	>0,2	0,20	>0,4

Дослід 1. Визначення суми водорозчинних мінеральних речовин

Водорозчинні мінеральні сполуки визначають у водній витяжці при співвідношенні ґрунт : вода = 1:5 з подальшим їхнім випаровуванням та одержанням сухого залишку. У незасолених ґрунтах вміст сухого залишку змінюється в межах 0,01–0,30 %, у засолених – перевищує 0,30 %

Для оцінки засоленості ґрунтів водну витяжку почали використовувати наприкінці XIX століття. Основоположниками такого методу є І. Комовий (1788) та Г. Шюблер (1817). При аналізі водних витяжок передусім необхідно пам'ятати, що для значної кількості визначень необхідні свіжоприготовлені витяжки. Витяжки, які вистояли більший або менший час, можуть дати невірні результати, оскільки водна витяжка дуже легко загниває, і розмножувальні в ній нижчі організми розкладають та поглинають частину розчинних сполук та збільшують кількість органічних речовин витяжки. Окрім цього, водну витяжку не можна ототожнювати з ґрунтовим розчином. При вивільненні з ґрунту легкорозчинних солей методом водної витяжки різко порушується співвідношення між твердою і рідкою фазами, яке властиве реальному ґрунті. При додаванні до ґрунту води та збовтуванні суспензії відбувається не лише розчинення солей, але й супутні процеси (реакція обміну між катіонами ґрунтового розчину та ґрунтово-вбирним комплексом; гідроліз ґрунтово-вбирного комплексу, що містить іони натрію; розчинність важкорозчинних сполук, адсорбція аніонів). Такі процеси впливають на результати визначення легкорозчинних солей, оцінку засолення ґрунтів і повинні враховуватися при їхній інтерпретації.

Порядок виконання:

Наважку дрібнозему масою 50,00 г вміщують у колбу на 250 мл і доливають п'ятикратну кількість бідистильованої води. Вода не повинна містити CO_2 , оскільки за його наявності розчиняються карбонати кальцію та магнію з утворенням розчинних гідрогенкарбонатів кальцію та магнію. Побічна реакція збільшує масу сухого залишку і загальну лужність водної витяжки, тим самим спотворюючи результати визначення.

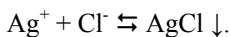
Колбу з наважкою ґрунту закривають гумовим корком та збовтують 3 хв, після цього витяжку фільтрують через складчастий фільтр у чисту посудину. Відміряють 50 мл фільтрату, переносять у фарфорову чашу і ставлять на піщану баню. Після закінчення випаровування чашу із залишком просушують у сушильній шафі при $T = 105^\circ \text{C}$ впродовж 3 годин, охолоджують в ексікаторі та зважують. Одержане значення використовують для визначення загальної суми водорозчинних сполук у

грунті, яку виражають у відсотках. Для цього масу залишку множать на 10, де 10 – коефіцієнт для перерахунку 50 мл витяжки на 100 г ґрунту.

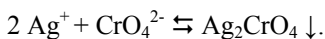
Для видалення органічного залишку до проби, одержаної після висушування, додають декілька мл води і розчинений залишок переносять у хімічну склянку об'ємом 250 мл. У склянку додають 5 мл 30 % розчину пероксиду гідрогену, закривають склом та обережно підігрівають до кипіння на піщаній бані. Якщо рідина не знебарвилась, то додають ще порцію пероксиду гідрогену і розчин кип'ятять. По закінченні цієї операції рідину кількісно переносять у фарфорову чашу та випарюють на піщаній бані. Потім чашку з сухим залишком прожарюють за 600° С. Після прожарювання сухий залишок зважують та визначають вміст водорозчинних мінеральних сполук у ґрунті.

Дослід 2. Визначення хлорид-іонів методом Мора

Метод Мора (аргентометрія) ґрунтується на використанні аргентум нітрату як титранту. Хлорид-іони осаджують у нейтральному або слабколужному середовищі титрованим розчином AgNO_3 у вигляді малорозчинного хлориду срібла:



Титрування здійснюють у присутності індикатора – розчину хромату калію, який реагує з іонами срібла з утворенням цегляно-червоного осаду хромату срібла:



Осад хромату калію починає випадати після повного осадження хлорид-іонів у вигляді аргентум хлориду AgCl . Оскільки аргентум хромат розчиняється в кислому середовищі, то метод можна використати для титрування лише в нейтральному або слабколужному середовищі.

Визначенню хлорид-іонів методом Мора заважають катіони, які утворюють з іонами CrO_4^{2-} важкорозчинні осади (Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}), а також аніони, які утворюють осади з Ag^+ (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-}).

Хлорид-іони в ґрунтах можна визначати у водній витяжці, а також у пасті (метод паст вимагає меншого розведення ґрунту водою). Це пов'язано з тим, що стан хлорид-іонів значно менше залежить від розведення, ніж кількість іонів натрію. Вміст хлоридів, знайдений при різному співвідношенні ґрунту і води, відрізняється не надто. Тому обидва методи є рівноцінними і дають практично однаковий вміст хлоридів у ґрунті.

Кількість хлоридів у ґрунті визначають у ммоль-екв/100 г ґрунту.

Порядок виконання:

У конічну колбу відбирають 50 мл приготовленої водної витяжки. Титрування здійснюють у нейтральному або слаболужному середовищі (рН=7–10). Якщо розчин кислий, то його нейтралізують 1,0 н розчином гідроксиду натрію, якщо лужний – 1,0 н розчином сульфатної кислоти у присутності індикатора фенолфталеїну. Потім додають 1,0 мл 10%-го розчину K_2CrO_4 та повільно, перемішуючи, титрують по краплях 0,01 н розчином нітрату срібла до переходу забарвлення від лимонно-жовтого до цегляно-червоного. Відтитрований розчин з осадом зливають у посуд з написом „залишки срібла”. Кількість хлорид-іонів обчислюють за формулою:

$$C_n(Cl^-), \text{ ммоль-екв/100 г ґрунту} = \frac{V_l \cdot C_E \cdot 1000 \cdot 100 \cdot V_{\text{внт}}}{V_{\text{ал}} \cdot m_{\text{гр}}},$$

де V_l – об’єм розчину нітрату срібла, затрачений на титрування;

C_E – концентрація розчину нітрату срібла (0,01 н);

$V_{\text{внт}}$ – об’єм приготовленої водної витяжки, мл;

$V_{\text{ал}}$ – об’єм проби, взятий на титрування (50 мл);

$m_{\text{гр}}$ – маса ґрунту взятого для приготування водної витяжки, 2;

100 – первісний коефіцієнт на 100 г ґрунту.

При розрахунках відсоткового вмісту Cl^- -іонів їхню кількість, виражену у ммоль/100 г ґрунту, множать на молярну масу еквіваленту Cl^- , тобто на 35,5.

$$E(Cl^-) = Ar(Cl^-)/CO(Cl^-) = 35,5 / 1 = 35,5$$

$$\omega(Cl^-), \% = \frac{C_n(Cl^-), \text{ ммоль-екв} / 100 \cdot E(Cl^-)}{1000}.$$

Обладнання: фарфорова чаша, піщана баня, сушильна шафа, ексікатор; бюретка для титрування, 25 мл; піпетка, 10–20 мл; конічна колба, 100 мл; капанка; вимірювальний циліндр.

Реактиви:

- *Калію хромат*, 10%: 10 г солі розчиняють у 100 г дистильованої води;
- *Аргентум нітрат*, 0,01 н: 1,7 г солі розчиняють у мірній колбі на 1 л у дистильованій воді і доводять об’єм до позначки;
- *Натрій гідроксид*, 1,0 н: 4 г лугу розчиняють у 100 мл дистильованої води;

- *Сульфатна кислота*, 1,0 н: 27,5 мл концентрованої сульфатної кислоти ($\rho = 1,84$ г/мл) повільно та обережно додають до 900 мл води, після охолодження об'єм в колбі доводять до позначки (1 л);
- *Фенолфталеїн*, 1%: 1 г індикатору розчиняють у 100 мл етилового спирту.
- *Пероксид гідрогену*, 30 %.

Контрольні запитання:

1. Легко-, середньо- та важкорозчинні солі в ґрунтах. Їхній вплив на властивості ґрунтів.
2. Які показники використовують для характеристики засолення ґрунтів? Угрупування ґрунтів за ступенем засолення.
3. Чим відрізняється водна ґрунтова витяжка від ґрунтового розчину? Чому їх не можна ототожнювати? Як готують водну ґрунтову витяжку та суспензії?
4. На яких принципах ґрунтується метод визначення хлорид-іонів у ґрунті? Переваги та обмеження методу Мора.

Задачі:

1. Під час аналізу встановлено, що в 2,0 г повітряно-сухого ґрунту міститься 6,3 ммоль хлорид-іона. Яка масова частка (%) хлоридів у сухому ґрунті, якщо гігроскопічна вологість сягає 2,46%?
2. Для титрування хлорид-іонів у ґрунті використовують розчини нітрату срібла. Як індикатор пропонують бромід, йодид та хромат калію. З яким індикатором буде найменша похибка аналізу? За якими параметрами треба обирати індикатор?
3. Відомо, що на титрування 15 мл розчину, одержаного розведенням 10,0 мл водної витяжки до 200 мл, витрачено 5 мл 0,020 н розчину AgNO_3 . Розрахуйте, скільки грамів хлорид-іонів міститься в 1 грамі ґрунту. Водну витяжку готували у співвідношенні ґрунт : вода = 1:5.
Відповідь: 0,02 г/1 г ґрунту.
4. Знайдіть вміст у ґрунті хлорид-іонів у ммоль-екв/100 г ґрунту, якщо на титрування 50,0 мл розчину, одержаного розведенням 10,0 мл водної витяжки до 100,0 мл, витратили 6,0 мл 0,020 н розчину AgNO_3 . Водну витяжку готували у співвідношенні ґрунт : вода = 1:5.
Відповідь: 12 ммоль-екв/100 г ґрунту.

Лабораторна робота № 5

Визначення вмісту обмінного Кальцію і Магнію у ґрунтах комплексометричним методом

Мета: ознайомитися з особливостями комплексометричного методу та застосуванням його при аналізі ґрунтів для визначення обмінного Кальцію та Магнію. За вмістом обмінного Кальцію оцінити протисолонцювальну буферність ґрунту.

Метод: комплексометричний.

Кальцій – один з найрозповсюдженіших елементів. Вміст його у земній корі становить 3,25–3,64%. Завдяки високій активності Кальцій міститься в природі винятково у вигляді сполук. Їх можна поділити на 3 групи: Кальцій, що міститься у кристалічній гратці мінералів; обмінний Кальцій; прості солі Кальцію.

Найрозповсюдженішим серед мінералів є вапняк та крейда. Вапняк складається здебільшого з мінералу кальциту CaCO_3 , що містить домішки Mg, Fe, Mn та ін. Крейда містить 99 % чистого кальциту. Рідше трапляється кристалічна форма карбонату кальцію – мармур. Кальцій міститься у багатьох осадових та метаморфічних породах доломітів, у пісковиках, сланцях, водних алюмосилікатах (цеолітах) та рудних мінералах.

Мінерали Кальцію (табл. 8) знаходять широке практичне застосування як сировина для хімічної та металургійної промисловості, передусім у промисловості будівельних матеріалів. Сполуки Кальцію використовують при виробництві целюлози, очищенні цукрового сиропу, виготовленні кераміки та скла.

Кальцій та магній відіграють значну роль у створенні сприятливих для рослин фізичних, фізико-хімічних та біологічних властивостей ґрунту (її структури, реакції). Ґрунти збагачені іонами натрію або гідрогену, мають незадовільні властивості, характерне злипання, низьку водопроникність. Покращити їхні властивості можна внесенням сполук кальцію, провівши реакцію гіпсування або вапнування. При цьому покращуються умови живлення кальцієм. Активність іонів кальцію в орному шарі ґрунтів України різна (табл. 9). За вмістом Кальцію у ґрунті виявляють протисолонцювальну буферність, градацію якої наведено в таблиці 10.

Таблиця 8

Грунтові мінерали Кальцію і Магнію

Мінерали	Формула	Вміст, %	
		Ca	Mg
<i>Польовий шпат:</i> анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	14,4	-
<i>Піроксени:</i> енстатит диопсид волластоніт	MgSiO_3 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ CaSiO_3	- 18,5 34,5	24 11,1 -
<i>Гідрослюди:</i> вермикуліт	$(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-
<i>Монтморилоніт</i>	$\text{Mg}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-
<i>Карбонати:</i> кальцит доломіт магнезит залізний доломіт	CaCO_3 $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ MgCO_3 $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	40 - - -	- - 28,6 -
<i>Сульфати:</i> ангідрит гіпс епсоміт кізерит	CaSO_4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	29,4 23,3 - -	- - 9,8 17,4
<i>Фосфати:</i> апатит	$\text{Ca}_5(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$	38-40	-
<i>Флориди:</i> флюорит	CaF_2	67,8	-

Таблиця 9

**Активність іонів Кальцію в орному шарі ґрунтів України
за (ДСТУ 3866-99, 1999)**

Ґрунт	C(Ca ²⁺), ммоль-екв/100 г ґрунту
<i>Лісостеп центральний</i>	
Темно-сірий лісовий	від 3,5 до 5,5
Чорнозем опідзолений	5,0–6,0
Чорнозем типовий малогумусний	4,0–5,0
Чорнозем типовий середньогумусний	6,0–7,5
<i>Лісостеп лівобережний</i>	
Чорнозем типовий середньогумусний карбонатний	9,0–13,0
Чорнозем опідзолений	4,0–6,0
Чорнозем типовий малогумусний	6,0–7,5
Темно-сірий лісовий	від 3,2 до 5,0
Чорнозем типовий середньогумусний	8,0–12,0
<i>Степ північний</i>	
Чорнозем звичайний	від 6,0 до 9,0
Чорнозем звичайний карбонатний	7,0–13,0
<i>Степ південний</i>	
Чорнозем південний	від 5,5 до 12,5
Темно-каштановий залишково солонцюватий	10,5–12,5
Темно-каштановий середньосолонцюватий	7,0–8,0
Темно-каштановий сильносолонцюватий	5,5–6,5
Каштановий слабосолонцюватий	10,5–12,5
Каштановий середньосолонцюватий	7,0–8,0
Каштановий сильносолонцюватий	5,0–6,0

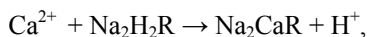
Протисолонцювальна буферність ґрунтів

Буферність ґрунту	Вміст CaCO_3 , %	$\text{C}(\text{Ca}^{2+})$, ммоль-екв/100 г ґрунту
Низькобуферні	< 2	> 7
Середньобуферні	2–5	7–11
Високобуферні	> 5	> 11

Дослід 1. Методика визначення сумарного вмісту обмінного Кальцію та Магнію у ґрунті

Кальцій найчастіше визначають титриметричним методом, а саме – комплексонометричним. Цей метод ґрунтується на титруванні витяжки ґрунту розчином комплексону III, у присутності спеціального індикатора класу хромогенів.

Комплексон III – етилдіамінтетраоцтова кислота, H_4R . Трилон Б (динатрієва сіль етилдіамінтетраоцтової кислоти, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{R} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) частіше використовують у практиці, оскільки сіль краще розчиняється у воді і є безбарвною речовиною. З іонами Ca^{2+} або Mg^{2+} трилон Б утворює міцні безбарвні сполуки складу (1 : 1). Стійкість таких комплексонів висока і визначається за величиною pK ($\text{pK}(\text{CaNa}_2\text{R}) = 10,96$). Оскільки у кислому середовищі такі комплексні сполуки нестійкі, то титрування цих іонів трилоном Б провадять у лужному середовищі. При $\text{pH} = 10$ визначають сумарний вміст кальцію та магнію, при $\text{pH} = 12,5$ – іони Ca^{2+} у присутності Mg^{2+} . Схематично взаємодію трилону Б з іонами Ca^{2+} або Mg^{2+} можна представити таким рівнянням реакції:



де R – радикал етилендіамінтетраоцтової кислоти.

Для точного визначення вмісту обмінних іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в титриметрії використовують індикатори-хромогени. Це органічні речовини, які у своєму складі мають групи атомів ($-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{NO}$), які здатні надати сполучі те чи інше забарвлення залежно від присутності в розчині або відсутності іонів Ca^{2+} або Mg^{2+} . У нашій праці використовуватимемо один з індикаторів: еріохром чорний Т, кислотний хром темно-синій.

Шварценбах та Бідерман запропонували визначати суму іонів Кальцію і Магнію комплексонометричним методом з індикатором еріохром чорним Т (хромоген чорний ET-00, солохром чорний Т, алізарин чорний Т), що представляє собою натрієву сіль (1-окси-2-нафтилазо)-6'-нітро-2'-нафтол-4'-сульфокислоти. При $\text{pH} = 6$ еріохром чорний Т забарвлений у вишнево-червоний колір. За дещо вищого

значення рН забарвлення переходить у синє і при рН = 12 стає жовто-оранжевим ($pK_r = 6,3$). Чутливість взаємодії еріохром чорного Т з іонами Ca^{2+} ($1,4 \times 10^{-6}$ г/мл) значно нижча, ніж з Mg^{2+} ($8,4 \times 10^{-5}$ г/мл). При визначенні кальцію у відсутності магнію або при низьких його вмістах не спостерігається чіткого переходу кольору еріохром чорного Т. Однак цей недолік усувається введенням до титрованого розчину незначних кількостей комплексонату магнію, комплексонату цинку або солі магнію.

Кислотний хром темно-синій у лужному середовищі утворює з іонами металів забарвлені сполуки червоного кольору. Молярне співвідношення катіона до реагенту в комплексі з кислотним хром темно-синім рівне 1:2. pK магнієвого комплексу рівне 8,51, кальцієвого – 9,28. У відсутності цих іонів при рН = 10 кислотний хром темно-синій забарвлений у синьо-фіолетовий колір. Перевагою цього індикатора є дещо вища чутливість взаємодії з іонами Mg^{2+} , Ca^{2+} , а також стійкість до окиснення та відновлення.

Комплексонометричному визначенню Mg^{2+} , Ca^{2+} заважають Zn, Mn, Cd, Pb, Ba, Sr, In, які утворюють з індикаторами (еріохром чорним Т, кислотний хром темно-синім, мурексидом) стійкіші комплекси, ніж з трилоном Б. Їхні комплекси з індикатором не руйнуються при титруванні, тому за наявності цих елементів у розчині немає зміни забарвлення індикатора. Усунути вплив металів, у том числі Fe, Cu, Mn, Zn, необхідно, використовуючи сульфід-іони або діетилдитіокарбамінат.

У титриметричному методі значну увагу приділяють створенню точного значення кислотності середовища, за якого відбувається реакція. З цією метою для створення лужного середовища (рН = 10–11) при визначенні сумарного вмісту іонів кальцію та магнію застосовують амонійний буферний розчин, рідше – боратний.

Порядок виконання:

До 2,00 г дрібнозему, поміщеного в конічну колбу об'ємом 500 мл, додають 200 мл 1,0 н розчину хлориду натрію. Розчин струшують впродовж 5 хв та залишають на добу. Після відстоювання вміст колби ще раз перемішують та фільтрують через складчастий фільтр так, щоб весь розчин з ґрунтом перейшов на фільтр. Фільтрат – це ґрунтова витяжка об'ємом 100 мл, який використовуємо в аналізі.

Для аліквоти відбирають 20 мл ґрунтової витяжки за допомогою піпетки (20 мл), поміщають у хімічну склянку місткістю 100 мл. До досліджуваного розчину вносять 5 мл аміачного буферного розчину (рН 10–11), 4–5 крапель індикатора та титрують 0,01 М розчином трилону Б до переходу забарвлення з винно-червоного до блакитного

(кольору морської хвилі), яке залишається стійким упродовж 1 хв. Сумарний вміст Кальцію та Магнію знаходять за формулою:

$$C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{C_{\text{р.розч}} \cdot V_{\text{р.розч}}^1 \cdot V_{\text{вит}} \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot m_{\text{гр}}},$$

де $C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ – концентрація Кальцію та Магнію в ґрунті, ммоль-екв/100 г ґрунту;

$C_{\text{р.розч}}$ – концентрація робочого розчину (трилону Б), моль-екв/л;

$V_{\text{р.розч}}^1$ – об'єм робочого розчину, використаний при титруванні 20 мл ґрунтової витяжки, мл;

$V_{\text{вит}}$ – об'єм приготовленої ґрунтової витяжки, мл;

$V_{\text{ал}}$ – об'єм ґрунтової витяжки, взятої для титрування, мл;

$m_{\text{гр}}$ – маса ґрунту, використана для приготування ґрунтової витяжки, г;

100 – перевідний коефіцієнт на 100 г ґрунту.

Дослід 2. Визначення обмінного Кальцію в ґрунті

Іони кальцію визначають комплексонометричним методом за рН = 12 у присутності індикатора – мурексиду. За цих умов повністю усувається вплив Mg^{2+} , оскільки мурексид взаємодіє лише з іонами Ca^{2+} . На практиці для відокремлення впливу магнію частіше використовують діетилдітіо карбамінат, ніж окиснення бромною водою або персульфатом амонію.

Порядок виконання:

У хімічну склянку або колбу відбирають 20 мл ґрунтової витяжки. До досліджуваного розчину додають 5 мл 2,0 н розчину гідроксиду натрію (рН = 12), 4–5 крапель мурексиду та титрують 0,01 М розчином трилону Б до переходу забарвлення з рожевого до фіолетового, яке залишається стійким упродовж 1 хв. Концентрації іонів кальцію та магнію в ґрунті розраховують за формулою:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \frac{C_{\text{р.розч}} \cdot V_{\text{р.розч}}^2 \cdot V_{\text{вит}} \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot m_{\text{гр}}},$$

$$C(\text{Mg}^{2+}) = C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - C(\text{Ca}^{2+}),$$

де $C(\text{Ca}^{2+})$ – концентрація Ca^{2+} у ґрунті, ммоль-екв/100 г ґрунту;

$C(\text{Mg}^{2+})$ – концентрація Mg^{2+} у ґрунті, моль-екв/100 г ґрунту;

$C_{\text{р2.розч}}$ – концентрація робочого розчину (трилону Б), моль-екв/л;

$V_{\text{р.розч}}$ – об'єм робочого розчину, використаний при титруванні 20 мл ґрунтової витяжки, мл;

$V_{\text{вит.}}$ – об'єм приготовленої ґрунтової витяжки, мл;

$V_{\text{ал}}$ – об'єм ґрунтової витяжки, взятої для титрування, мл;

$m_{\text{гр}}$ – маса ґрунту, використана для приготування ґрунтової витяжки, г;

100 – перевідний коефіцієнт на 100 г ґрунту.

Результати (дослідів 1, 2) оформляють у вигляді таблиці 11.

Оформлення результатів:

Таблиця 11

Наважка повітряно- сухого ґрунту, г	Об'єм 1н NaCl	Аліквота витяжки, мл	Трилон Б			C(Ca ²⁺), ммоль-екв / 100 г ґрунту	C(Mg ²⁺), ммоль-екв / 100г ґрунту
			$C_{\text{р.розч}}$ н	$V_{\text{р.розч}}$ мл	$V^2_{\text{р.розч}}$ мл		
2,00	200	25	0,01				

Обладнання: бюретка, 25 мл; піпетка, 10–20 мл; хімічна склянка, 100 мл; конічна колба, 250 мл; фільтр; лійка; технічні терези; шпатель.

Реактиви:

- Натрій гідроксид, 2,0 н: 8 г NaOH розчиняють у 100 мл дистильованої води.
- Мурексид, 0,5 %: 0,5 г індикатора розчиняють в 100 мл дистильованої води.
- Аміачний буферний розчин, pH = 10–11: 20 г NH₄Cl розчиняють у воді, додають 100 мл 25%-го розчину NH₄OH та розводять до 1 л водою.
- Еріохром чорний Т: 0,5 г індикатора розчиняють в 20 мл аміачного буферного розчину та розводять до 100 мл.
- Хром темно-синій: змішують 10 г індикатора з 100 г хлориду натрію.
- Натрій хлорид, 1,0 н: 58,5 г хлориду натрію розчиняють в 1 л дистильованої води.
- Трилон Б, 0,01 н: готують розчин з фіксаналу, вміст якого переносять у мірну колбу об'ємом 1 л, розчиняють дистильованою водою до позначки.

Контрольні запитання:

1. Які мінерали Кальцію та Магнію найпоширеніші в ґрунтах?
2. Форми сполук кальцію та магнію у ґрунтах.
3. Приготування ґрунтової витяжки при визначенні обмінного Кальцію та Магнію. Рівняння реакцій.
4. Комплексонометричний метод – один зі способів титрування. Принцип методу, характеристики методу. Трилон Б (комплексон III), його властивості.
5. Точка еквівалентності (т. е.) в комплексонометрії. Індикатори. Формула для розрахунку концентрації Кальцію та Магнію в ґрунтах у т. е.
6. Катіонний обмін. Інтенсивність катіонного обміну залежно від дисперсності ґрунту, валентності елемента.

Задачі

1. Визначте кількість оксиду магнію в ммоль-екв на 100 г ґрунту, якщо вміст магнію в ґрунті становить 5 мг на 100 г ґрунту.
2. Яка концентрація кальцію в ммоль на 100 г ґрунту, якщо в результаті аналізу встановлено 4 мг Кальцію. Наважка ґрунту становила – 5 г.
3. На титрування Кальцію після розкладу наважки ґрунту масою 0,1321 г використано 1,56 мл 0,012 М розчину трилону Б. Розрахуйте масову частку Кальцію (%) у ґрунті.
4. З ґрунту масою 1,00 г приготували витяжку об'ємом 150 мл. На титрування 20 мл аліквоти використали 6,5 мл 0,01 н комплексону III. Розрахуйте вміст Кальцію в ммоль-екв на 100 г ґрунту.
5. Встановлено, що в підзолистому ґрунті міститься 4600 мг/кг СаО. Визначте вміст Кальцію та оксиду кальцію в ммоль на 100 г ґрунту.
6. Скільки обмінного Кальцію та Магнію (ммоль-екв/100 г ґрунту) міститься в ґрунті, якщо після титрування 50 мл витяжки з мурексидом витратили 5 мл 0,1 н розчину комплексну III, з еріохром чорним Т – 8 мл. З 2 г ґрунту одержали 100 мл об'єму ґрунтової витяжки.
7. Визначення обмінних основ здійснили з наважки ґрунтів масою 5,82 г при загальному об'ємі витісненого розчину 500 мл. Скільки ммоль-екв обмінних Кальцію та Магнію міститься в 100 г ґрунту, якщо їхня сума становить 20,00 ммоль/100 г ґрунту, а на титрування 50,00 мл фільтрату з індикатором мурексидом витрачено 3,2 мл 0,020 М розчину трилону Б.
Відповідь: $C(\text{Ca}^{2+})=22,0$ ммоль-екв/100г ґрунту; $C(\text{Mg}^{2+}) = 18,0$ ммоль-екв/100 г ґрунту.
8. Розрахуйте вміст у ґрунті обмінних Кальцію та Магнію в ммоль-екв на 100 г ґрунту, якщо на титрування 50,0 мл фільтрату з індикатором мурексидом витрачено 1,5 мл 0,010 М розчину комплексону III, а при подальшому визначенні магнію у тій же аліквоті з індикатором еріохром чорним пішло 2,3 мл розчину комплексону III тієї ж полярності. Маса наважки ґрунту становить 4,57 г, загальний об'єм фільтрату – 500 мл.

Лабораторна робота № 6

Визначення обмінного Алюмінію та Гідрогену у ґрунті за методом Соколова

Мета: визначити вміст обмінного Алюмінію та Гідрогену в ґрунті методом титрування; пояснити вплив іонів Алюмінію та Гідрогену на властивості ґрунтів.

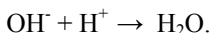
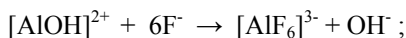
Метод: кислотно-основне титрування.

Алюміній – один з найрозповсюдженіших хімічних елементів у ґрунті, його середній вміст становить 7,13%. Алюміній у ґрунті перебуває у трьох формах: необмінний Алюміній міститься у кристалічних ґратках мінералів, порід; обмінний Алюміній перебуває в компенсальному шарі ґрунтового колоїду; рухомий алюміній міститься в розчинному стані у ґрунтовому розчині. Сполуки алюмінію, як і гідроген-іони, належать до компонентів, що зумовлюють рН-залежну кислотність. Алюміній у ґрунті існує не лише у вигляді вільного катіона, але й у вигляді різних гідроксокомплексів загальної формули $[\text{Al}(\text{OH})_n]^{+3-n}$. До обмінних сполук Алюмінію належать також АІОН-полімери, алофаноподібні речовини, закріплені на зовнішній та внутрішній поверхні ґрунтових мінералів.

Загальний вміст Алюмінію можна визначити після розкладу мінеральних та органічних частинок ґрунту. При цьому всі елементи переходять в оксиди, а Алюміній обчислюють за різницею між процентним вмістом півтораоксидів та суми Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 . Обмінний та рухомий вміст Алюмінію визначають фотометричним або титриметричним методом. Фотометричні методи ґрунтуються на використанні органічних або неорганічних речовин, які при взаємодії з алюмінієм утворюють забарвлені сполуки. Такі сполуки характеризуються хромоформними властивостями і здатні поглинати світло у видимій та УФ-областях. З цією метою використовують трифенілметанові барвники (алюмінон, ксиленоловий оранжевий, хромазурол S) та азобарвники (стілбазо). Фотометричні реакції доволі чутливі, проте недосконалі. Інтенсивність забарвлення розчину залежить від величини рН, температури, тривалості нагрівання розчину, надлишку реактиву. Титриметричні методи не володіють високою точністю, але вони прості у використанні, експресні. Вони ґрунтуються на здатності Алюмінію утворювати стійкий комплекс з трилоном Б у кислому середовищі (рН = 4–4,5).

Визначення обмінного Алюмінію за методом О. В. Соколова ґрунтується на титруванні лугом обмінної кислотності ґрунтів, яка спричинена іонами H^+ і Al^{3+} до та після зв'язування Алюмінію у стійкий

комплекс за допомогою фторид-іонів. Якщо Алюміній у ґрунті міститься у вигляді гідроксокомплексу, то при взаємодії Алюмінію з фторид-іоном з комплексу виділяються гідроксил-іони, які частково нейтралізуюватимуть іони Гідрогену у витяжці. За цих умов у системі відбудуться такі реакції:



Отже, методом О. В. Соколова можна одержати завищені результати визначення обмінного Алюмінію та занижені результати визначення обмінного Гідрогену.

Порядок виконання:

У суху колбу об'ємом 500 мл поміщають 100,0 г дрібнозему, доливають 250 мл 1 М розчину хлориду калію та збовтують упродовж 1 год на ротаторі або 3 хв, а потім залишають у спокої на добу. Вміст колби фільтрують через складчастий фільтр у суху колбу, перші 10 мл фільтрату викидають через небезпеку підкислення витяжки компонентами, що вимиваються з фільтру.

У дві конічні колби місткістю 100 мл поміщають по 25 мл ґрунтової витяжки. В одну з колб додають 2–3 краплі розчину бромтимолового синього та титрують 0,02 М розчином гідроксиду натрію до переходу забарвлення з жовтого на синє. При цьому визначають сумарний вміст обмінних іонів H^+ і Al^{3+} .

В іншу колбу додають 1,5 мл 3,5 % розчину NaF, вміст колби перемішують та титрують 0,02 М розчином NaOH з бромтимоловим синім (рис. 4). У другому титруванні визначають обмінний гідроген.

Вміст обмінного Алюмінію знаходимо за різницею першого та другого титрування, використовуючи такі формули:

$$H_{\text{обм}}, \text{ ммоль-екв/100 г ґрунту} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}^1 \cdot V_{\text{виг}} \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot m_{\text{гр}}},$$

$$H_{\text{H}^+}, \text{ ммоль-екв/100 г ґрунту} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}^2 \cdot V_{\text{виг}} \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot m_{\text{гр}}},$$

$$H_{\text{Al}^{3+}}, \text{ ммоль-екв/100 г ґрунту} = H_{\text{обм}} - H_{\text{H}^+},$$

де $H_{\text{обм}}$ – обмінна кислотність ґрунту, зумовлена іонами Гідрогену та алюмінієм, ммоль-екв/ 100 г ґрунту;

H_{H^+} – кількість обмінного гідрогену в ґрунті, ммоль-екв/100 г ґрунту;
 $H_{\text{Al}^{3+}}$ – кількість обмінного Алюмінію в ґрунті, ммоль-екв/100 г ґрунту;
 C_{NaOH} – концентрація титранту – гідроксиду натрію, моль-екв/л (н);
 V_{NaOH}^1 – об'єм натрій гідроксиду, використаний у першому титруванні, мл;
 V_{NaOH}^2 – об'єм натрій гідроксиду, використаний у другому титруванні, мл;
 $V_{\text{ал}}$ – об'єм аліквоти, взятої з ґрунтової витяжки для титрування, мл;
 $V_{\text{вит}}$ – об'єм витяжки, мл;
 $m_{\text{гр}}$ – наважка ґрунту, взята для приготування ґрунтової витяжки,
 100 – перевідний коефіцієнт на 100 г ґрунту, г.

Індикатором може слугувати бромтимоловий синій або фенолфталеїн. Обидва індикатори належать до кислотно-основних, їхнє забарвлення наведено на рис. 4 та 5. При титруванні з фенолфталеїном необхідно розчин попередньо нагріти на водяній бані або електричній плитці, використовуючи термостійкі колби.



Рис. 4. Розчини бромтимолового синього за різних значень рН:

- жовтий колір розчину – кисла реакція (рН<7);
- зелений колір розчину – нейтральна реакція (рН=7);
- синій колір розчину – лужна реакція (рН>7)



Рис. 5. Розчини фенолфталеїну за різних значень рН:

- червоний колір розчину – кисла реакція (рН<1);
- прозорий розчин – кисла (рН =1-6,9), нейтральна реакції (рН=7);
- малиновий колір розчину – лужна реакція (рН>7)

Результати аналізу вносимо у таблицю 12.

Оформлення результатів

Таблиця 12

Наважка повітряно-сухого ґрунту, г	Об'єм 1н КСІ	Аліквота витяжки, мл	NaOH			$H_{\text{свбк}}$ ммоль-екв / 100 г ґрунту	H_{H^+} ммоль-екв / 100 г ґрунту	$H_{\text{Al}^{3+}}$ ммоль-екв / 100 г ґрунту
			C_{NaOH} н	V_{NaOH}^1 мл	V_{NaOH}^2 мл			
100,0	250	25	0,02	3	1,5			

Обладнання: *електрична плитка; бюретка, 25 мл; піпетка, 5–20 мл; технікохімічні терези; ротатор; конічні колби об'ємом 100 мл, хімічна склянка.*

Реактиви:

- *Натрій гідроксид, 0,02 н:* з фіксаналу готують розчин у мірну колбу об'ємом 0,5 л. Для цього вміст фіксаналу переносять у колбу, розчиняють дистильованою водою до позначки та перемішують.
- *Калій хлорид, 1 н:* 74,5 г хлориду калію переносять у колбу об'ємом 1,0 л та розчиняють у дистильованій воді, доводячи об'єм у колбі до позначки дистильованою водою.
- *Натрій фторид, 3,5 %:* 3,5 г фториду натрію розчиняють у 100 мл дистильованої води.
- *Фенолфталеїн:* 1,00 г індикатора розчиняють у 100 мл дистильованої води.
- *Бромтимоловий синій:* 1,00 г індикатора розчиняють у 100 мл дистильованої води.

Контрольні запитання:

1. Сполуки Алюмінію у ґрунті.
2. Вплив Алюмінію на кислотно-основні властивості ґрунтів.
3. Методи визначення Алюмінію у ґрунті. Суть методів, їхня чутливість, точність.
4. Принцип визначення Алюмінію за методом О. В. Соколова. Недоліки методу.
5. Які властивості виявляє фторид-іон та його комплекс з Алюмінієм? Які ще іони здатний осаджувати фторид?

Задачі

1. Розрахуйте вміст обмінного Гідрогену та обмінного Алюмінію в ґрунті. Відомо, що на титрування 25,0 мл 1М КСІ – витяжки, одержаної за співвідношення ґрунт-розчин 1:2,5, використано 1,75 мл 0,02 М розчину гідроксиду натрію. На титрування 25,0 мл витяжки після додавання фториду натрію витрачено 0,5 мл 0,02 М розчину гідроксиду натрію.

Лабораторна робота №7

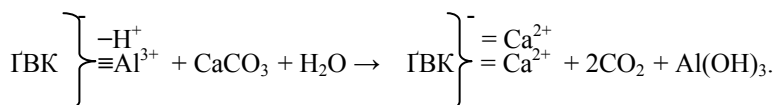
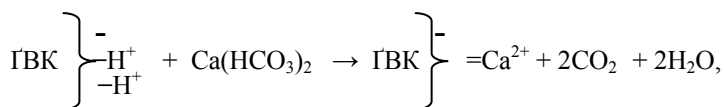
Визначення гідролітичної кислотності ґрунту за Каппеном

Мета: порівняти гідролітичну кислотність у ґрунті за титриметричним і потенціометричним визначенням та оцінити потребу ґрунту в кількості вапна за гідролітичною кислотністю.

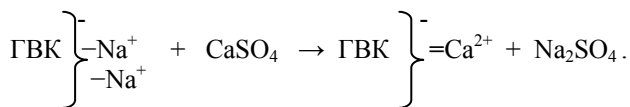
Метод: потенціометричний, титриметричний.

Гідролітична кислотність – це здатність твердої фази ґрунту взаємодіяти з гідролітично лужною сіллю, яка складається з сильної основи та слабкої кислоти (CH_3COONa , ацетат натрію). Цей вид кислотності характеризує загальний вміст кислотних компонентів, які проявляються під час обробки ґрунту розчинами, що мають лужну реакцію. Отже, гідролітичну кислотність визначають у чорноземах ($\text{pH} = 6,5\text{--}7,0$), болотних ($\text{pH} < 4,5$), дерново-підзолистих ($\text{pH} = 4,5\text{--}6,5$), сірих лісових ($\text{pH} = 5,5\text{--}6,5$) ґрунтах, які характеризуються слабо- чи сильнокислою реакцією.

Сильнокисла та лужна реакції ґрунту здебільшого несприятливі для культурних рослин та корисних мікроорганізмів. Для покращення фізичних властивостей ґрунтів, підвищення їхньої родючості застосовують меліорацію. Кисле середовище ґрунтів зумовлене наявністю у ґрунтовому розчині гідроген-іонів, мінеральних і органічних кислот (фульвокислот) та іонів алюмінію у ГВК. Для нейтралізації надлишкової кислотності проводять *вапнування ґрунтів* за схемою:



Лужність ґрунтів пов'язана різними сполуками, а саме: гідрогенкарбонатами, карбонатами, хлоридами, сульфатами лужних та лужноземельних металів, гуматами натрію та силікатами. Меліорація лужних ґрунтів передбачає *внесення гіпсу* ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$):



Дослід 1. Визначення гідролітичної кислотності в ґрунті

Для визначення гідролітичної кислотності ґрунт обробляють 1,0 н розчином ацетату натрію при співвідношенні ґрунт : розчин = 1 : 2,5. Результат аналізу фіксують потенціометричним або титриметричним методами. Гідролітичну кислотність вимірюють у ммоль-екв/100 г ґрунту.

Порядок виконання:

Наважку 20,0 г повітряно-сухого ґрунту (дрібнозему) зважують на технікохімічних терезах, заливають 50 мл розчину CH_3COONa (рН 8,3–8,4), збовтують упродовж 3 хв і залишають у спокої на 18–20 год. Після відстоювання розчин знову перемішують та визначають гідролітичну кислотність за величиною рН або титриметричним методом з гідроксидом натрію.

Визначення за величиною рН. Перед початком роботи налагоджують рН-метр (рис. 6) за буферними розчинами з рН 4,01; 6,86; 9,18. Справність приладу періодично контролюють за буферним розчином з рН 6,86. Електроди опускають у ґрунтову витяжку, вимірюють значення рН. Після визначення електроди виймають з розчину, витирають фільтрувальним папером, споліскують та опускають у дистильовану воду. Гідролітичну кислотність ґрунту за величиною рН визначають з даних таблиці 13.

Таблиця 13

Коефіцієнти переведення рН ацетатної витяжки в одиниці гідролітичної кислотності

рН (цілі числа і десяти частки)	рН (соті частки)									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
	Гідролітична кислотність, ммоль-екв./100 г ґрунту									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
6,0	17,3	16,9	16,6	16,2	15,8	15,5	15,2	14,9	14,5	14,2
6,1	13,8	13,6	13,3	13,1	12,5	12,2	12,0	12,0	11,7	11,5
6,2	11,2	11,0	10,8	10,5	10,3	10,1	9,84	9,64	9,44	9,23
6,3	9,04	8,83	8,65	8,45	8,25	8,11	7,92	7,76	7,59	7,41
6,4	7,28	7,11	6,97	6,81	6,69	6,53	6,38	6,26	6,11	5,98
6,5	5,85	5,73	5,61	5,48	5,37	5,25	5,14	5,03	4,92	4,82
6,6	4,71	4,61	4,52	4,42	4,32	4,23	4,14	4,05	3,96	3,82
6,7	3,79	3,71	3,63	3,56	3,48	3,40	3,33	3,26	3,19	3,13

Закінчення табл. 13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
6,8	3,05	2,99	2,92	2,86	2,80	2,74	2,68	2,62	2,57	2,52
6,9	2,46	2,41	2,35	2,32	2,25	2,21	2,16	2,11	2,07	2,02
7,0	1,98	1,94	1,90	1,86	1,82	1,78	1,74	1,70	1,76	1,63
7,1	1,60	1,56	1,53	1,50	1,46	1,43	1,40	1,37	1,34	1,31
7,2	1,28	1,26	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,10	1,08	1,06
7,3	1,03	1,01	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91	0,89	0,87	0,85
7,4	0,83	0,81	0,80	0,78	0,76	0,75	0,73	0,72	0,70	0,68
7,5	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59	0,58	0,56	0,55
7,6	0,54	0,53	0,52	0,51	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
7,7	0,43	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36
7,8	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,30	0,29	0,29	0,29
7,9	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
8,0	<0,23									



Рис. 6. Потенціометр (рН-метр марки рН-150М)

Визначення гідролітичної кислотності титриметричним методом:
Після відстоювання розчин збовтують та фільтрують через сухий складчастий фільтр. Перші порції фільтрату 10 мл викидають. Якщо при фільтруванні одержують каламутний розчин, його фільтрують. Аліквоту фільтрату 20 мл поміщають у конічну колбу ємністю 250 мл, додають 2–3 краплі фенолфталеїну та титрують 0,1 н розчином гідроксиду натрію до слабкомалиного забарвлення, яке не зникає впродовж 1 хв. Розрахунки проводять за формулою:

$$H, \text{ ммоль-екв/100 г ґрунту} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{виг}} \cdot 1,75 \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot m_{\text{гр}}},$$

де C_{NaOH} – концентрація робочого розчину (натрій гідроксиду), моль-екв/л;

V_{NaOH} – об'єм натрій гідроксиду, використаний при титруванні 20 мл ґрунтової витяжки, мл;

$V_{\text{внт}}$ – об'єм приготовленої ґрунтової витяжки, мл;

$V_{\text{ал}}$ – об'єм ґрунтової витяжки, взятої для титрування, мл;

$m_{\text{гр}}$ – маса ґрунту, використана для приготування ґрунтової витяжки, г;

100 – перевідний коефіцієнт на 100 г ґрунту;

1,75 – перевідний коефіцієнт для компенсації неповного витіснення з ґрунту кислотних компонентів при однократній обробці ґрунту екстрагуювальним розчином.

Результати записують у таблицю 14.

Оформлення результатів

Таблиця 14

Наважка повітряно-сухого ґрунту (дрібнозему), г	Об'єм 1н CH_3COONa	Аліквота витяжки, мл	NaOH		Н, ммоль- екв/100 г ґрунту
			C_{NaOH} , моль- екв/л	V_{NaOH} , мл	
20,0	50	20	0,1	7,85	13,74

Обладнання: рН-метр марки рН-150М; *технохімічні терези марки А-250; конічна колба, 250 мл; хімічна склянка, 50 мл; бюретка, 25 мл; скляна паличка; лійка; фільтр.*

Реактиви:

- *Ацетат натрію, 1,0 н з рН 8,3:* наважку ацетату натрію 82,0 г CH_3COONa або 136,0 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм у колбі до 1 л та вимірюють рН. Величину рН доводять до 8,3 розчинами CH_3COOH або NaOH з $\omega = 10\%$.
- *Фенолфталеїн, 0,1%:* 0,1 г фенолфталеїну розводять у 100 мл 95% розчині етанолу.
- *Натрій гідроксид, 0,1 н:* приготування розчину відбувається з фіксаналу, вміст якого переносять у мірну колбу об'ємом 1 л і доводять об'єм у колбі до позначки дистильованою водою.

Дослід 2. Оцінка потреб ґрунту у вапні за гідролітичною кислотністю

Порядок виконання:

Потребу ґрунту у вапні (ПВ) розраховують, враховуючи потужність орного шару ґрунту, його щільність та величину гідролітичної кислотності. Дозу вапна визначають за рівнянням

$$ПВ, \text{ т/га} = \frac{H \cdot 10^8 \cdot h \cdot d_v \cdot 50}{100 \cdot 10^6 \cdot 1000} = H \cdot h \cdot d_v \cdot 0,05,$$

де H – гідролітична кислотність, ммоль-екв/100 г ґрунту;

h – потужність шару, см;

d_v – щільність будови ґрунту, г/см³;

50 – молярна маса еквівалента карбонату кальцію (1/2 CaCO₃), тобто 50 г/моль або 50/1000 г/ммоль;

10⁸ – площа 1 га, см²;

10⁶ – перехід грамів у тонни;

100 – перевідний коефіцієнт гідролітичної кислотності з ммоль-екв/100 г ґрунту в ммоль-екв/ 1 г ґрунту.

Контрольні запитання:

1. Кислотно-основні властивості ґрунту. Види кислотності. Класифікація ґрунтів за кислотністю. Які ґрунтові компоненти виявляють властивості кислот, які властивості основ? У яких ґрунтах переважають іони алюмінію?
2. Придатність рослин до кислих, лужних та нейтральних ґрунтів.
3. Гідролітична кислотність. Методи визначення та їхні обмеження. Крива титрування при визначенні гідролітичної кислотності.
4. Способи усунення кислотності та лужності в ґрунтах. Реакції гіпсування, вапнування. Потреби ґрунту у вапнуванні за гідролітичною кислотністю.

Задачі

1. Розрахуйте кислотність ґрунтового розчину (ммоль/100 г ґрунту), якщо на титрування 25,0 мл ґрунтового розчину витратили 2,1 мл 0,0140 н розчину гідроксиду натрію.
Відповідь: 5,88 ммоль-екв/100 г ґрунту.
2. Розрахуйте дозу CaCO₃ в т/га для вапнування 25 см шару ґрунту з щільністю ґрунту 1,2 г/см³ та гідролітичною кислотністю – 8,45 ммоль-екв / 100 г ґрунту.
Відповідь: 12,68 т/га.

3. До 25 см шару кислого ґрунту зі щільністю $1,2 \text{ г/см}^3$ внесли 7 т/га CaCO_3 . Припустимо, що весь кальцій став обмінним. На скільки при цьому збільшиться вміст обмінного кальцію (ммоль-екв /кг)?
Відповідь: $C(\text{Ca}^{2+}) = 46,5 \text{ ммоль/кг}$.
4. Скільки карбонату кальцію в т/га потрібно внести у ґрунт, якщо гідролітична кислотність ґрунту становить $H = 0,3 \text{ ммоль-екв/100 г ґрунту}$, щільність – $1,15 \text{ г/см}^3$.
5. У буроземі з $\text{pH} = 3,0$ концентрація іонів алюмінію становить $0,0005 \text{ моль/л}$. Розрахуйте відношення концентрації іонів алюмінію та гідроген-іонів у ґрунті.
6. Який вміст обмінного алюмінію у ммоль-екв на 100 г ґрунту , якщо на титрування $25,0 \text{ мл}$ витяжки витрачено $2,80 \text{ мл } 0,0546 \text{ н розчину натрій гідроксиду}$, а на титрування 50 мл витяжки після додавання фториду натрію використано $4,30 \text{ мл } 0,0206 \text{ н розчину гідроксиду натрію}$? Ґрунтову витяжку готували при співвідношенні ґрунту до $1,0 \text{ н розчину хлориду калію } 1: 2,5$.

Лабораторна робота №8

Визначення стандартної ємності катіонного обміну в ґрунтах

Мета: дослідити залежність інтенсивності катіонного обміну від концентрації катіона-витискувача, кількості обробки наважки ґрунту цим розчином. Визначити *стандартну ємність катіонного обміну* (CKO_{CT}) в ґрунті та ступінь насичення ґрунтів основами.

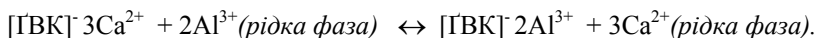
Метод: гравіметричний, титриметричний.

Ємністю вбирання (катіонного обміну) називають загальну кількість усіх обмінних катіонів, які можуть бути витіснені з ґрунту (за К. К. Гедройцем), і виражають у ммоль-екв/100 г ґрунту, ммоль-екв/кг ґрунту. В англійській літературі цей показник позначають аббревіатурою CEC (the cation exchange capacity).

Обмінними катіонами ґрунту є всі катіони, які здатні до обміну з іншими катіонами. До них належать іони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , H^{+} та інші. Катіонообмінні процеси в ґрунтах відбуваються на негативно заряджених позиціях ґрунтового-вбирного комплексу (ГВК).

ГВК – це сукупність мінеральних, органічних та органо-мінеральних компонентів твердої фази ґрунту, які здатні до іонного обміну. Негативні заряди ГВК компенсуються позитивно зарядженими протиіонами – обмінними катіонами. Ці іони утворюють на поверхні ГВК два шари: перший – нерухомий шар протиіонів (шар компенсувальних іонів), другий – дифузійний шар протиіонів (компенсувальних іонів).

Обмінні катіони витісняються з ГВК катіонами рідкої фази (дисперсного середовища), які контактують з ГВК. Цей процес називають катіонним обміном, обернений і здійснюється в еквівалентних співвідношеннях. Рівняння катіонного обміну схематично можна представити таким рівнянням:



Рівняння ілюструє, що іони Ca^{2+} заміщуються іонами Al^{3+} в еквівалентному співвідношенні $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+} = 3:2$. Кожен іон при цьому утворює по два, три зв'язки з ГВК, а для компенсування його негативного заряду необхідно 6 позитивних зарядів протиіонів (три Ca^{2+} та два Al^{3+}).

Будь-яке рівняння, включаючи це, за М. В. Ломоносовим відповідає закону діючих мас – маса речовин, що вступають у хімічну реакцію, дорівнює масі речовин, які утворюються. Цей закон можна описати математично через константу рівноваги реакції катіонного обміну так:

$$K = \frac{[C(\text{Ca}^{2+})]^3 \cdot [C(\text{Al}^{3+})]^2}{[C(\text{Al}^{3+})]^2 \cdot [C(\text{Ca}^{2+})]^3},$$

де $C(\text{Ca}^{2+})$ та $C(\text{Al}^{3+})$ – концентрація обмінних катіонів в ГВК;

$C(\text{Ca}^{2+})$ та $C(\text{Al}^{3+})$ – концентрація іонів у рідкій фазі.

Зробивши деякі перетворення, одержимо:

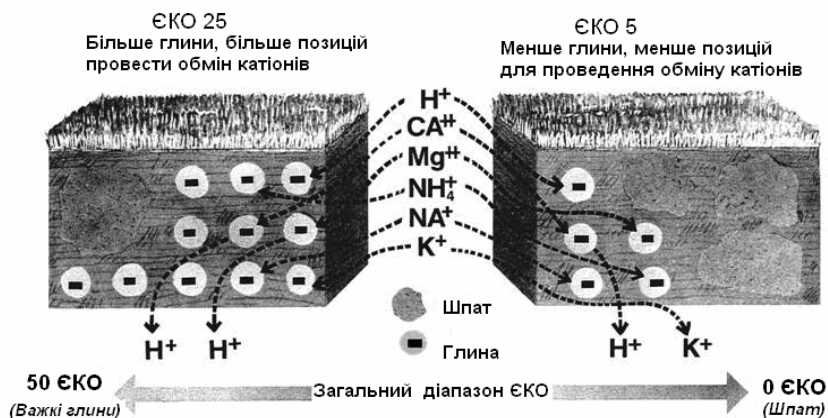
$$\frac{[C(\text{Al}^{3+})]^2}{[C(\text{Ca}^{2+})]^3} = K \cdot \frac{[C(\text{Ca}^{2+})]^3}{[C(\text{Al}^{3+})]^2}.$$

З рівняння випливає, що при обміні катіонів в умовах рівноваги відношення катіонів у ГВК еквівалентне відношенню цих катіонів в розчині незалежно від концентрації. Це означає, що одноразовою обробкою наважки ґрунту розчином не можна витіснити всі катіони з ГВК. Частина катіонів залишиться зв'язаною з ГВК відповідно до співвідношення катіонів, що встановиться в розчині. З кожною наступною обробкою ґрунту концентрація обмінних катіонів, що витісняється, зменшуватиметься в рідкій фазі ґрунту і приведе майже до повного витіснення. У зв'язку з цим не можна витісняти катіони з ґрунту одноразовою його обробкою.

Для витіснення обмінних катіонів ґрунту найчастіше використовують розчини з концентрацією від 0,1 до 1,0 моль-екв/л. Зі збільшенням концентрації катіона в розчині, що витісняє обмінні катіони, кількість витіснених іонів зростає. Проте при вищій концентрації (>1,0 ммоль-екв/л) не спостерігається подальшого зростання кількості витіснених обмінних катіонів.

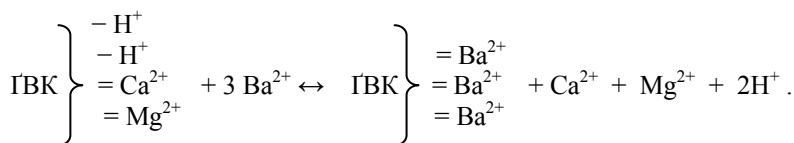
Ємність катіонного обміну ґрунтів залежить від співвідношення складових компонентів ГВК (схема катіонного обміну). Наприкінці, ЄКО гумінових кислот сягає сотні моль-екв на 100 г препарату, ЄКО глинистих мінералів змінюється в широких межах – від декількох (каолініт) до 150 ммоль-екв на 100 г мінералу (монтморилоніту, вермикуліту). Загалом ЄКО ґрунтів змінюється від декількох моль-екв (піщані ґрунти, елювіальні горизонти диференційованих ґрунтів, розвинуті на супіщаних та легкосуглинкових породах) до 50–75 ммоль-екв/100 г ґрунту (гумусові горизонти суглинкових та глинистих чорноземів). Зміни ЄКО в профілі ґрунту відображає процеси ґрунтоутворення та корелює з профільними змінами питомої поверхні ґрунту, вмістом мулу, фізичної глини, гумусу.

СХЕМА КАТІОНООБМІННОЇ ЗДАТНОСТІ



Стандартну ємність катіонного обміну ($\text{ЄКО}_{\text{ст}}$) визначають при заданому значенні рН. В країнах СНД (Україна, Росія) ЄКО визначають при рН 6,5, в інших країнах (США) – при рН 7,0 або 8,2. В останньому випадку зручно проводити аналіз карбонатних ґрунтів, оскільки за цих умов низька розчинність кальциту. Визначення ЄКО складається з двох стадій. Перша полягає в багаторазовій обробці ґрунту розчином солі, що витісняє обмінні катіони. Найбільш широко використовують в якості катіона-витискувача – розчини Барію (рН 6,5). Американські ґрунтознавці з цією метою обробляють наважку ґрунту розчином ацетату амонію (рН 7,0). На другій стадії проводять кількісне визначення введеного в ГВК катіона-витискувача.

В Україні широко використовують варіанти методу, запропонованого Є. В. Бобко, Д. Л. Аскіназі. В основі цього методу є обмінна реакція, що базується на витісненні обмінних катіонів розчином BaCl_2 за схемою:



Барій використовують як катіон, який витісняє всі вбирні (обмінні) катіони з ГВК. Крім того, його вміст у ґрунтах, зазвичай, незначний, він

володіє значною енергією вбирання і легко визначається при подальшому його витісненні з ґрунту хлоридною кислотою HCl .

Метод для визначення ємності вбирання ненасичених основами ґрунтів розробили Є. В. Бобко і Д. Л. Аскіназі. Доповнили цей метод П. Г. Грабаров і З. А. Уварова попереднім руйнуванням карбонатів у карбонатних ґрунтах, знизили концентрацію BaCl_2 до 0,1н і для витіснення вбирних катіонів застосували буферну суміш барієвих солей з рН 6,5. Застосування буферної суміші полегшує визначення ємності вбирання, оскільки для витіснення вбирних катіонів витрачають порівняно незначну кількість іонів Барію. У цій модифікації метод широко застосовують при дослідженні не тільки карбонатних, але й некарбонатних гіпсовмісних та засолених ґрунтів.

Кількість барію, поглинутого ГВК, фіксують гравіметричним або титриметричним методами. Для ґрунтів з малим вмістом обмінних катіонів рекомендують гравіметричний метод. Титриметрію використовують для будь-яких ґрунтів незалежно від їхніх властивостей.

Дослід 1. Визначення $\text{ЄКО}_{\text{СТ}}$ ґрунтів методом Є. В. Бобко і Д. Л. Аскіназі у модифікації П. Г. Грабарова та З. А. Уварової

ЄКО визначають гравіметричним методом. Кількість введенного у ГВК катіона-витискувача визначають за масою осаду BaSO_4 , одержаного після осадження іонів Ba^{2+} у кислому середовищі сульфатною кислотою та прожарювання за $T = 600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$.

Порядок виконання:

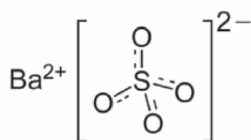
1. Наважку 5-10 г ґрунту (дрібнозему) насипають у фарфорову чашку або склянку і обробляють 1% розчином HCl до повного руйнування карбонатів. Розчин декантують через щільний беззолний фільтр, затрачаючи на руйнування карбонатів приблизно 150–200 мл вказаного розчину хлоридної кислоти. Повне руйнування карбонатів перевіряють пробою на Ca^{2+} у фільтраті, що стікає безпосередньо з лійки (проба з оксалатом амонію).
2. Після руйнування карбонатів ґрунт обробляють буферним розчином BaCl_2 (рН 6,5), поступово насичуючи його Барієм безпосередньо на фільтрі. Насичення здійснюють доти, доки колір проби фільтрату від додавання бромтимолового синього не буде відрізнятися від кольору цього ж індикатора у пробі вихідного розчину BaCl_2 , тобто до рН 6,5–6,6. Зазвичай, для повного насичення Барієм 5 г ґрунту необхідно витратити 300–400 мл буферного розчину BaCl_2 . Після введення кожної порції 20–25 мл

буферного розчину BaCl_2 вміст склянки перемішують скляною паличкою упродовж 5 хв.

3. Після насичення дистильованою водою відмивають надлишок BaCl_2 , механічно затриманий ґрунтом. Відмивання здійснюють до втрати реакції на Cl^- (проба на Cl^- – з 10% AgNO_3). Якщо під час промивання водою фільтрат починає мутніти (від ґрунтових колоїдів), ґрунт промивають 88–96 % розчином етилового спирту ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).
4. Увібраний Барій витісняють з ґрунту підігрітим (до 40°C) 0,1 н розчином HCl до втрати реакції на Ba^{2+} (проба з 10% розчином H_2SO_4).
5. Фільтрат збирають у склянку ємністю 400–500 мл. Якщо кількість фільтрату значно перевищує 200 мл, то його випарюють до вказаного об'єму на водяній бані. Надлишок HCl нейтралізують 10% розчином аміаку, виключаючи повну нейтралізацію, і в кислому розчині осаджують Ba^{2+} сульфатною кислотою (H_2SO_4). Для цього розчин доводять до кипіння і доливають при помішуванні 5–20 мл гарячого 10% H_2SO_4 . Після чого розчин необхідно прокип'ятити протягом 1–2 хв. Осад дають відстоятися на водяній бані (залишають на 8–10 год або на добу), відфільтровують осад через щільний беззольний фільтр, відмивають від надлишку H_2SO_4 гарячою дистильованою водою, підкислюють 10% розчином HCl , підсушують і прожарюють BaSO_4 за температури не вище $700\text{--}750^\circ \text{C}$ (рис. 7). Тривалість першого прожарювання 30 хв, другого – 20 хв.



a



б

Рис. 7. Барій сульфат:

a – білий осад, *б* – структурна формула барій сульфату

6. Масу прожареного осаду BaSO_4 множать на 0,588 (для перерахунку на Ba^{2+}), перераховують на 100 г сухого ґрунту і множать на коефіцієнт 14,495, щоб виразити вміст Ba^{2+} в м-екв.

Результати записують у таблицю 15.

Оформлення результатів:

Таблиця 15

Наважка повітряно-сухого ґрунту (дрібнозему), г	Коефіцієнт перерахунку осаду BaSO_4 на Ba^{2+}	Коефіцієнт перерахунку вмісту Ba^{2+} в м-екв.	Коефіцієнт перерахунку %-го вмісту Ba^{2+} на сухий ґрунт	Вага прожареного осаду BaSO_4 після другого прожарювання, г
5,0	0,588	14,495	$K = \frac{100}{100 - W, \%}$	m_{BaSO_4}

Ємність вбирання (катіонного обміну) обчислюють за формулою:

$$\text{ЄКО}_{\text{ст}}, \text{ м-екв /100 г ґрунту} = \frac{m_{\text{BaSO}_4} \cdot 0,588 \cdot 100 \cdot K \cdot 14,495}{m_{\text{гр}}},$$

де m_{BaSO_4} – маса прожареного осаду BaSO_4 після другого прожарювання, г;

$m_{\text{гр}}$ – наважка повітряно-сухого ґрунту, г;

0,588 – коефіцієнт перерахунку осаду BaSO_4 на Ba^{2+} ;

100 – коефіцієнт перерахунку на 100 г ґрунту;

14,495 – коефіцієнт перерахунку вмісту Ba^{2+} в м-екв;

K – коефіцієнт гігроскопічності.

Приклад розрахунків:

Для визначення ємності вбирання взяли наважку 5,4236 г ґрунту (дрібнозему). Вміст гігроскопічної вологи в ґрунті становить 5,2 %. Коефіцієнт перерахунку відсоткового вмісту Ba^{2+} на сухий ґрунт:

$$K = \frac{100}{100 - 5,2} = 1,05.$$

Маса осаду BaSO_4 – 0,3560 г.

Ємність вбирання в м-екв на 100 г сухого ґрунту становить:

$$\text{ЄКО}_{\text{ст}}, \text{ м-екв /100 г ґрунту} = \frac{0,356 \cdot 0,588 \cdot 100 \cdot 1,05 \cdot 14,495}{5,4336} = 58,97.$$

Зазначимо, що величина ємності вбирання за Ba^{2+} дещо більша від суми обмінних катіонів, ймовірно, за рахунок тих катіонів, які не завжди або зовсім не визначаються при дослідженні ґрунтів.

Дослід 2. Визначення $ЄКО_{ст}$ ґрунтів методом Є. В. Бобко і Д. Л. Аскіназі у модифікації ЦІНАО

$ЄКО$ визначають титриметричним методом. Кількість введенного у ГВК катіона-витискувача визначають за різницею між кількістю мілімоль еквівалентів доданої до ґрунту H_2SO_4 і кількістю мілімоль еквівалентів цієї кислоти, що залишилась після взаємодії з ґрунтом.

Порядок виконання:

Перед аналізом ґрунту необхідно провести попередні дослідження на вміст карбонатів за допомогою 10% розчину хлоридної кислоти. При потребі їх зруйнувати – 0,05 н HCl до повного витіснення з ґрунту кальцію. З цією метою провести контрольні заміри фільтрату в присутності оксалату амонію. Потім ґрунт наситити буферною сумішшю $BaCl_2 - Ba(CH_3COO)_2$, залишки іонів барію вимити дистильованою водою як вказано вище (див. дослід 1).

Фільтрат з ґрунтом після промивання дистильованою водою залишити на ніч для підсихання, щоб вміст води в ґрунті не вплинув на концентрацію H_2SO_4 , яку вносять. Потім фільтр з ґрунтом поміщують в мірну колбу і доливають 100 мл титрованого 0,05 н розчину сульфатної кислоти. Упродовж 5 хв вміст колби збовтують і фільтрують через щільний сухий складчастий фільтр у склянку або колбу.

З одержаного фільтрату відбирають 20 мл аліквоти, переносять у хімічну склянку об'ємом 100 мл та титрують 0,1 н розчином гідроксиду натрію до слабкомалинового забарвлення, яке не зникає впродовж 1 хв.

Результати оформляють у вигляді таблиці 16.

Оформлення результатів:

Таблиця 16

Наважка повітряно-сухого ґрунту (дрібнозему), г	Об'єм 0,05 н H_2SO_4		Об'єм 0,1 н $NaOH$, використаний на титрування аліквоти фільтрату	$ЄКО_{ст}$, ммоль-екв / 100 г ґрунту
	введений до ґрунту	взятий для титрування		
5,0	100	20	8	

Ємність катіонного обміну розраховують за формулою:

$$\text{ЄКО}_{\text{ст}}, \text{ ммоль-екв/100 г ґрунту} = \frac{(V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4} - V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}) \cdot V_{\text{вит}} \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot m_{\text{гр}}},$$

де $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – об'єм 0,05 н H_2SO_4 , введений до ґрунту, мл;

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – концентрація сульфатної кислоти, моль-екв/л;

V_{NaOH} – об'єм 0,1 н NaOH , використаний на титрування аліквоти фільтрату, мл;

C_{NaOH} – концентрація натрій гідроксиду, моль-екв/л;

$V_{\text{вит}}$ – об'єм кислотної витяжки, приготовленої з 0,05 н H_2SO_4 , мл;

$V_{\text{ал}}$ – об'єм аліквоти кислотної витяжки, взятої для титрування, мл;

100 – коефіцієнт перерахунку на 100 г ґрунту;

$m_{\text{гр}}$ – маса ґрунту, взятого для дослідження, г.

Обладнання: *фільтр; піпетка, 5–10 мл; конічні колби, 250–500 мл; хімічна склянка, 100 мл; технохімічні ваги; фарфоровий тигель.*

Реактиви:

- *Буферна суміш $\text{BaCl}_2 - \text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ з $\text{pH}=6,5$: 6,1 г $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ та 6,8 г $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ поміщають у мірну колбу об'ємом 1 л, розчиняють у дистильованій воді. Об'єм рідини доводять до позначки і доводять pH розчину до 6,5 за допомогою HCl або NaOH ;*
- *Розчин HCl , 1 %: у мірну колбу об'ємом 1 л поміщають 22,6 мл концентрованої хлоридної кислоти ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), доливають до позначки дистильованою водою та перемішують;*
- *Розчин HCl , 1,0 н: ампулу фіксаналу розбивають на лійці, встановленій у мірну колбу місткістю 0,5 л, та доливають до позначки дистильованою водою, ретельно промиваючи при цьому ампулу. Закривають колбу корком і добре перемішують;*
- *Розчин HCl 10 %: у мірну колбу, заповнену на $\frac{1}{2}$ об'єму дистильованою водою, додають 236,4 мл концентрованої хлоридної кислоти ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) та доводять об'єм колби до позначки дистильованою водою;*
- *Розчин H_2SO_4 , 10 %: у мірну колбу, заповнену на $\frac{1}{2}$ об'єму дистильованою водою, додають 60,6 мл концентрованої сульфатної кислоти ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Після охолодження доводять об'єм колби до позначки дистильованою водою;*
- *Розчин $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 10 %: 10 г солі розчиняють у мірній колбі об'ємом 100 мл дистильованою водою;*

- Розчин C_2H_5OH , 88–96%;
- Розчин $AgNO_3$, 10%: 10 г солі розчиняють у мірній колбі об'ємом 100 мл дистильованою водою.

Дослід 3. Розрахунок суми обмінних основ ступеня насиченості ґрунтів основами та катіонами Кальцію.

Катіонообміну здатність ґрунтів визначають за вмістом ЄКО, суми обмінних катіонів та суми обмінних основ. Ці показники використовують для характеристики ступеня вираженості ґрунтових процесів. Від складу обмінних катіонів залежать хімічні та фізичні властивості ґрунтів, їхні фільтраційні властивості, здатність до агрегації або дезагрегації, набухання та інших екологічних фізичних параметрів ґрунту. Найбільш сприятливими фізичними властивостями володіють ґрунти, до складу катіонів яких належать іони Кальцію. Найменш сприятливими властивостями володіють ґрунти, що містять іони магнію і особливо натрій, що спричинює солонцюватість. Іонообмінні процеси сприяють імобілізації в ґрунтах токсичних речовин, наприклад, важких металів.

В даній роботі пропонуємо розрахувати суму обмінних основ і ступінь насиченості ґрунтів основами та катіонами Кальцію, використовуючи для цього наступні формули:

$$S, \text{ ммоль-екв/100 г ґрунту} = \text{ЄКО}_{\text{ст}} - (C(\text{Al}^{3+}) + C(\text{H}^{+}));$$

$$V, \% = \frac{S}{\text{ЄКО}_{\text{ст}}} \cdot 100 \%;$$

$$\omega(\text{Ca}^{2+}), \% = \frac{C(\text{Ca}^{2+})}{\text{ЄКО}_{\text{ст}}} \cdot 100 \%,$$

де S – сума обмінних основ, ммоль-екв/100 г ґрунту;

ЄКО – ємність катіонного обміну, ммоль-екв/100 г ґрунту;

$C(\text{Al}^{3+})$ – концентрація іонів алюмінію в ґрунті, ммоль-екв/100 г ґрунту;

$C(\text{H}^{+})$ – концентрація іонів гідрогену в ґрунті, ммоль-екв/100 г ґрунту;

H – ступінь насиченості ґрунтів основами, %;

ω – частка іонів Кальцію в ґрунті, %;

$C(\text{Ca}^{2+})$ – концентрація іонів кальцію в ґрунті, ммоль-екв/100 г ґрунту.

Контрольні запитання:

1. У чому полягає здатність ґрунтів до катіонного обміну? Чому витіснення обмінних катіонів з ГВК треба виконувати при багаторазовій обробці наважки ґрунту катіоном – замісником?
2. Які обмінні катіони ґрунтознавці зачислюють до обмінних катіонів, а які – до обмінних основ?
3. Що характеризує величина ємності катіонного обміну?
4. Які ґрунти розглядають як насичені основами і які – ненасичені?
5. З яких етапів складається визначення катіонного обміну в карбонатних та некарбонатних ґрунтах?
6. Наведіть схему ґрунтового колоїду до введення хлориду барію та після його обробки.

Лабораторна робота № 9

Визначення обмінного Калію і Натрію у ґрунтах методом емісійної полуменевої фотометрії

Мета: визначити вміст іонів Калію та Натрію в ґрунтах методами емісійної полуменевої фотометрії для подальшого застосування під час агрохімічного, меліоративного дослідження угідь, контролю за станом сольового режиму ґрунтів, а також при інших дослідницьких роботах.

Метод: емісійна полуменева фотометрія.

Серед ареалів поширення чорноземів і каштанових ґрунтів України часто трапляються солонці та солонцюваті ґрунти, які мають лужну реакцію. Вміст обмінного Натрію у цих ґрунтах сягає 2–9 ммоль/100 г ґрунту. Солонці, що не піддавалися меліорації, неродючі, на них погано розвиваються навіть дикі рослини. Мала придатність цих ґрунтів визначається високим вмістом у них обмінного Натрію. Здатність ґрунту вбирати з водних розчинів деякі сполуки та солі (кальцій, магній, калій) і потім передавати їх рослинам дуже важлива. Проте іони Натрію потрібні рослинам у незначній кількості, для деяких він шкідливий. Присутність Натрію в дрібних колоїдних частинках ґрунту змушує їх поводитись не так як інших. В результаті цього ґрунти стають безструктурними і неродючими, в ґрунтового розчині підвищується концентрація соди, що робить його лужним та шкідливим для більшості рослин. Видалити із солонця Натрій можна введенням у верхній шар ґрунту корисної для рослини солі кальцію. Тоді іон Кальцію витіснить іон Натрію з ґрунтового-вбирного комплексу, і ґрунт набуде розсипчастої структури. З цією метою краще використовувати сульфат кальцію і гіпс тощо.

Калій, на відміну від Натрію, міститься у понад трьохсот мінералах і утримується ґрунтами, сприяє розвитку рослин. Майже всі ґрунти (за винятком торф'яних) у 5–50 разів багатші за валовим вмістом Калію, порівняно з Нітрогеном, і в 8–40 разів – з Фосфором. Калію в різних ґрунтах міститься від 0,5 до 2,5 %, а запаси в орному шарі становлять 15–90 т/га. Незважаючи на високий валовий вміст і запаси Калію в ґрунті, значна його частка (98–99%) перебуває в нерозчиненій і недоступній для рослин формі. Вміст у ґрунтах обмінного Калію, що є основною формою харчування рослин, становить тільки 0,5–2,0% його валових запасів. Більше іонів Калію втримується важкими за гранулометричним складом ґрунтами. Отже, калій у ґрунті міститься в різних формах, що пов'язано з трансформацією калієвмісних сполук (рис. 8). Це підтримує рівновагу в системі *тверда фаза ґрунту – ґрунтовий розчин* і спричинює їхній сталий склад.

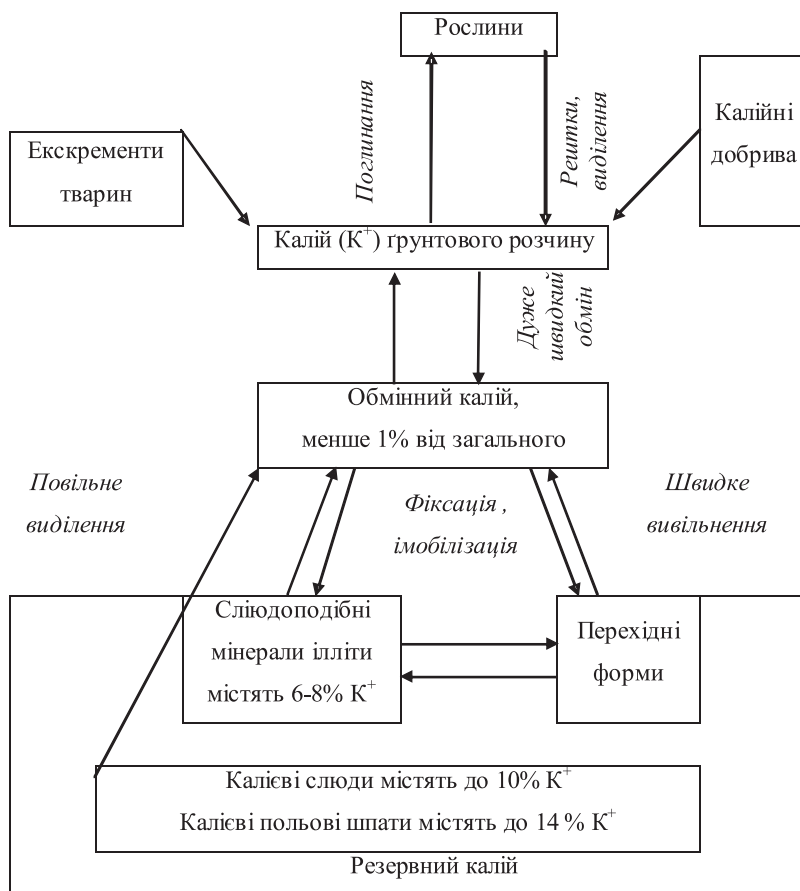


Рис. 8. Форми сполук Калію у ґрунтах і їхня трансформація

Ступінь забезпеченості ґрунтів Калієм та Натрієм для живлення рослин, у засолених ґрунтах, визначають за вмістом їхніх обмінних форм, стандартними методами для різних типів ґрунтів (табл. 17). У дерново-підзолистих та сірих лісових ґрунтах визначення відбувається за методом Кірсанова, у некарбонатних чорноземах – за методом Чирікова, у карбонатних чорноземах – за методом Мачигіна, а у дерново-підзолистих, сірих лісових і некарбонатних чорноземних ґрунтах – за методом Маслової.

Градація ґрунтів за вмістом обмінного Калію

Вміст обмінного Калію	Вміст Калію, мг/100г ґрунту, за методом			
	Кірсанова	Чирікова	Мачигіна	Маслової
Дуже низький	<4,0	<2,0	<5,0	<5,0
Низький	4,1–8,0	2,1–4,0	5,1–10,0	5,1–10,0
Середній	8,1–12,0	4,1–8,0	10,1–20,0	10,1–15,0
Підвищений	12,1–17,0	8,1–12,0	20,1–30,0	15,1–20,0
Високий	17,1–25,0	12,1–18,0	30,1–40,0	20,1–30,0
Дуже високий	>25,0	>18,0	>40,0	>30,0

Дослід 1. Побудова калібрувального графіка за робочими розчинами на Калій та Натрій

Порядок виконання:

Роботу виконують на полуменевому фотометрі (рис. 9):

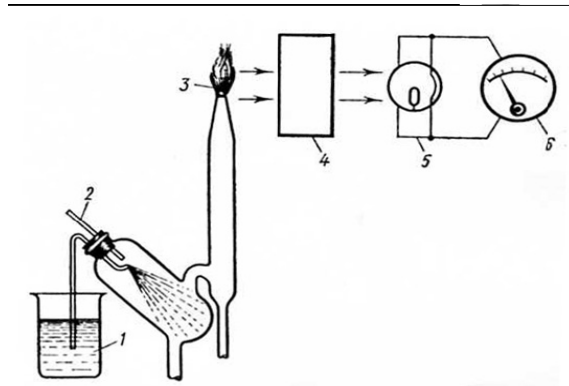


Рис. 9. Принципова схема полуменевого фотометра:

1 – аналізований розчин; 2 – розпилювач; 3 – пальник; 4 – монохроматор;
5 – фотоеlement (фотопомножувач); 6 – детектор (гальванометр)

- Вмикають прилад у мережу змінного струму, прогрівують у холостому режимі 30 хвилин.

- Вмикають компресор, тиск повітря не повинен перевищувати 0,8–1,0 Па.
- Відкривають кран газопроводу, запалюють газовий пальник, регулюючи тиск газу за манометром; домагаються рівномірного горіння пальника (полум'я без конуса).
- Встановлюють механічний „0” на шкалі мікроамперметра, підставляючи під розпилювач дистильовану воду.
- Підставляють під розпилювач еталонних робочі розчини. Ручку на світлофільтрі ставлять у таке положення, щоб покази на шкалі мікроамперметра відповідали: т.10 – 14-16; т.20 – 25-27; т.30 – 36; т.40 – 45-47; т.50 – 50-52; т.80 – 72-74; т.100 – 84.

За результатами фотометрування серії еталонних розчинів будують на міліметровому папері калібрувальний графік на Калій та Натрій, використовуючи дані таблиць 18–19. На осі абсцис відкладають значення концентрацій розчинів у мг/л; на осі ординат – інтенсивність випромінювання, яка відповідає показам приладу (рис. 10). Отримані точки з'єднують прямою лінією. В кінці кривої, що відповідає високій концентрації спостерігається відхилення від прямолінійної залежності.

Таблиця 18

Інтенсивність розчинів Натрію залежно від концентрації

Показник	№ колби						
	1	2	3	4	5	6	7
	т. 10	т. 20	т. 30	т. 40	т. 50	т. 80	т. 100
Об'єм еталонного розчину (0,1н Cl)	2,18	4,35	6,59	8,70	10,88	17,40	21,75
Показник приладу	14-16	25-27	36	45-47	50-52	72-74	84

Таблиця 19

Залежність інтенсивності розчинів від концентрації іонів Калію

Показник	№ колби						
	1	2	3	4	5	6	7
	т. 10	т. 20	т. 30	т. 40	т. 50	т. 80	т. 100
Об'єм еталонного розчину (0,1 н Cl)	1,28	2,55	3,84	5,12	6,40	10,24	12,80
Показник приладу	14-15	20-25	39	44	51-52	68	80-81

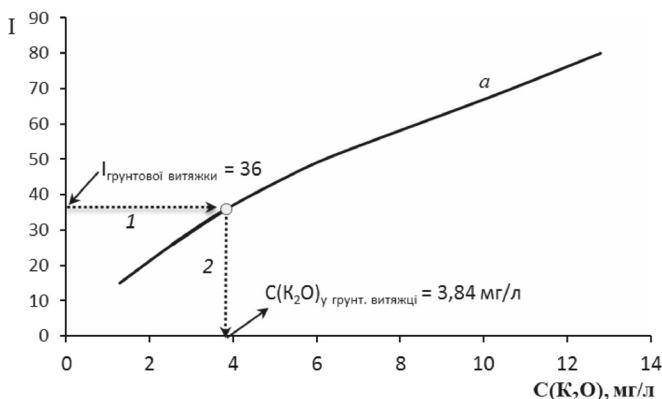


Рис. 10. Калібрувальний (градувальний) графік на Калій:

a – графік, одержаний при фотометруванні еталонних розчинів;
 лінія 1, 2 – порядок нанесення даних, одержаних при фотометруванні ґрунтових витяжок, з визначенням у них концентрації K_2O в мг/л

Методом калібрувального графіка або розрахунковим методом за рівнянням графіка можна визначити концентрацію іонів Натрію та Калію в ґрунті.

Дослід 2. Емісійне полуменеве фотометричне визначення обмінного Калію і Натрію

Емісійна фотометрія полум'я ґрунтується на визначенні інтенсивності випромінювання збуджених атомів елементів з допомогою полуменевого фотометра. Натрій визначають за аналітичними лініями 589,0 та 589,9 нм, Калій – за аналітичними лініями 766,5 та 769,9 нм. Відносна похибка методу становить 7,5 % при визначенні Натрію, 10% – при визначенні калію.

Ґрунтові витяжки для визначення Калію та Натрію готують методом Мачигіна (для карбонатних ґрунтів) або методом Чирікова (для некарбонатних ґрунтів).

Порядок виконання:

За методом Чирікова: наважку ґрунту вагою 4,00 г (для некарбонатних ґрунтів) пересипають у конічну колбу об'ємом 250 мл та додають 100 мл 0,5 н розчину оцтової кислоти, CH_3COOH . Розчин збовтують на ротаторі впродовж 1 год і залишають у спокої на добу.

У випадку карбонатних ґрунтів вміст обмінного Калію і Натрію в ґрунті визначають методом Мачигіна. Для цього зважують 5,00 г ґрунту на терезах марки А-250, переносять у колбу та додають 100 мл 1% розчину амонію карбонату, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Вміст колби перемішують впродовж 10 хв та залишають у спокої на добу.

На наступний день приготувану витяжку ще раз збовтують та фільтрують через складчастий фільтр. Одержаний фільтрат фотометрують, дані наносять на попередньо підготовлений калібрувальний графік (рис. 10, лінія 1) та знаходять вміст калію в мг/л по осі абсцис (рис. 10, лінія 2). Для цього необхідно на осі ординат відкласти дані приладу, одержані після фотометрування ґрунтової витяжки, та провести лінію, паралельну осі абсцис до перетину з графіком (рис. 10, лінія 1). Потім опустити лінію вниз, щоб вона була паралельна осі ординат (рис. 10, лінія 2). Значення, одержане при перетині з віссю абсцис, відповідає вмісту Натрію, Калію в мг/л.

Концентрацію іонів Натрію і Калію у ґрунтах розраховують за формулами:

$$T (\text{Na}_2\text{O}), \text{ мг/100 г ґрунту} = \frac{C \cdot V_1 \cdot 100 \cdot K}{m_{\text{гр}}},$$

$$T (\text{K}_2\text{O}), \text{ мг/100 г ґрунту} = \frac{C \cdot V_1 \cdot 100 \cdot K}{m_{\text{гр}}},$$

де C – вміст Na_2O або K_2O , знайдений за калібрувальним графіком, мг/л;

V_1 – об'єм ґрунтової витяжки, мл;

$m_{\text{гр}}$ – наважка ґрунту, взята для одержання витяжки, г;

K – коефіцієнт гігроскопічності;

1000 – коефіцієнт перерахунку кількості мг K_2O на 1 мл розчину;

100 – коефіцієнт перерахунку наважки ґрунту на 100 г ґрунту.

Обладнання: *полуменевий фотометр з монохроматором або інтерференційними світлофільтрами з максимумом пропускання в області 588-590 нм для визначення натрію та 766-770 нм для визначення калію (допускається використання газової суміші складу пропан-бутан-повітря та світільний газ - повітря); терези марки А-250; хімічні склянки, 50 мл; мірні колби; піпетки, 5-10 мл; промивалки.*

Реактиви:

- Натрію хлорид (вихідний зразковий (еталонний)): фіксанал з натрію хлориду розчиняють дистильованою водою у мірній колбі на 1 л та доводять об'єм до позначки. Отриманий

зразковий розчин – 0,1 н за хлоридом натрію. В 1 л розчину міститься 2300 мг натрію.

- *Калію хлорид*: фіксанал з калію хлориду розчиняють дистильованою водою у мірній колбі на 1 л та доводять об'єм до позначки. Отриманий зразковий розчин – 0,1 н за хлоридом калію. В 1 л розчину міститься 3900 мг калію.

Серія зразкових робочих розчинів (для приготування використовують мірні колби об'ємом 0,5 л).

- *Амоній карбонат*, 1%: 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ розчиняють в 1 л дистильованої води.
- *Оцтова кислота*, 0,5 н: 30 мл концентрованої льодяної оцтової кислоти вливають у дистильовану воду і доливають водою до 1 л.

Контрольні запитання:

1. Які форми калію визначають у ґрунті? Які форми калію доступні рослинам?
2. Чим визначається вміст калію у ґрунті?
3. Назвіть методи визначення рухомих форм калію в ґрунті. Суть методів Мачигіна та Чирікова.
4. Основні положення полуменевої фотометрії. Закон Ломакіна-Шейбе. Принцип роботи полуменевого фотометра.

Лабораторна робота № 10
Визначення вмісту загального гумусу
в ґрунті за методом Тюріна у модифікації Нікітіна

Мета: ознайомитися з принципами спектрофотометричного методу та визначити вміст гумусу в ґрунті методом Тюріна у модифікації Нікітіна.

Метод: спектрофотометричний.

Порядок виконання:

Залежно від вмісту гумусу на торсійних терезах беруть наважку ґрунту 0,1–1 г. За рекомендацією Тюріна наближений вміст гумусу у ґрунті можна оцінити за його забарвленням. Якщо ґрунт має чорне, темно-буре забарвлення, то вміст гумусу у ньому може становити 7–10%, відтак беруть наважку 0,1 г. Для ґрунту, забарвленого у темно-сірий колір (4–7% гумусу) наважка становить 0,2 г, у сірий колір (2–4% гумусу) – 0,3 г, у ясно-сірий (1–2% гумусу) – 0,4 г і, зрештою, у брудно-білий, жовто-палевий (0,5–1% гумусу) – 0,5–1 г.

Для приготування наважки аналітичну пробу ґрунту, підготовлену для визначення Карбону (C), рівномірним шаром розміщують на аркуші паперу, після чого з різних місць скляною лопаткою відбирають необхідну кількість ґрунту і зважують.

Пробу ґрунту обережно висипають на дно склянки місткістю 50–100 мл і приливають із бюретки 20 мл 0,4 н розчину калію біхромату ($K_2Cr_2O_7$) і концентрованої сульфатної кислоти (H_2SO_4) (у співвідношенні 1:1). Вміст склянки обережно перемішують скляною паличкою, переносять у попередньо нагріту сушильну шафу і витримують там упродовж 20 хв при температурі **140–150° С**. Водночас у сушильну шафу ставлять „холосту пробу” (без ґрунту). Необхідно неухильно дотримуватися зазначеного температурного режиму, оскільки підвищення $t > 156\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить до істотного завищення результатів аналізу.

Після нагрівання вміст колби охолоджують і розбавляють дистильованою водою до об'єму 50 мл (до позначки). Суміш ретельно перемішують і залишають на 24 години.

Після відстоювання розчин над осадом обережно зливають у кювету довжиною 1 см, у якій визначають оптичну щільність розчину на спектрофотометрі (рис. 11) за довжини хвилі 590 нм. За оптичний нуль беруть „холосту пробу”.

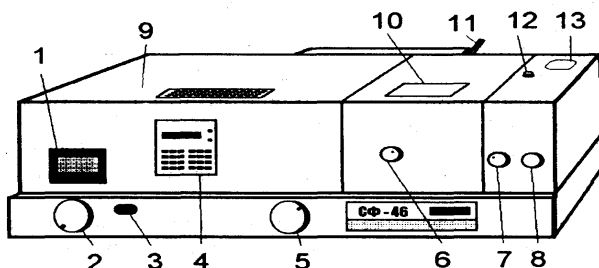


Рис. 11. Спектрофотометр, СФ-46:

а – зовнішній вигляд, *б* – схема

- (1 – пристрій для виставлення довжини хвилі; 2 – ручка обертання дифракційної решітки; 3 – «вмикач»; 4 – клавіатура управління мікропроцесорною системою приладу; 5 – перемикач щільності; 6 – ручка для переведення зразків; 7 – ручка переведення шторки; 8 – ручка встановлення „нуль”; 9 – кришка монохроматора; 10 – кришка кюветного відділення; 11 – важіль зміни джерела випромінювання; 12 – важіль перемикання фотоелементів; 13 – відсік камери фотоелементів)

Вміст Карбону (С) визначають за допомогою калібрувального графіка, для побудови якого виготовляють стандартний розчин глюкози чи сахарози з концентрацією Карбону 1 мг/1 мл. Для цього у літровій колбі розчиняють дистильованою водою 2,5022 г глюкози або 2,3771 г сахарози. Потім у п'ять колб вливають, відповідно, по 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 і 20,0 мл стандартного розчину глюкози чи сахарози, вміст колб випарюють до сухого стану на водяній бані, приливають 20 мл 0,4 н розчину калію дихромовокислого $K_2Cr_2O_7$ і концентрованої сульфатної кислоти (у співвідношенні 1:1), додають пемзу, витримують 20 хв у сушильній шафі при температурі 140–150° С, розводять дистильованою водою до об'єму 50 мл і залишають відстоюватися. Через добу розчини фотометрують.

За знайденими значеннями оптичної щільності й відомим вмістом Карбону (мг/мл) будують калібрувальний графік (рис. 12).

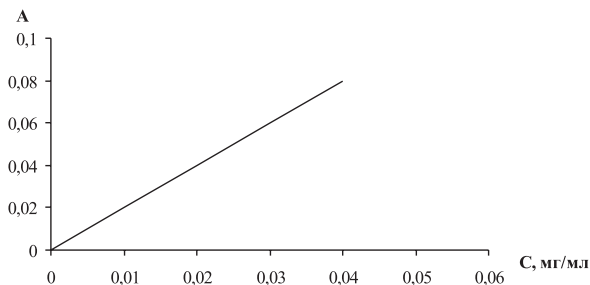


Рис. 12. Калібрувальний графік залежності значень оптичної щільності розчину від вмісту Карбону (C) у розчині, мг/мл

За калібрувальним графіком і визначають вміст Карбону (C_1 , мг/мл) у досліджуваному розчині. Після цього обчислюють вміст Карбону (C) у відсотках у досліджуваній пробі ґрунту за формулою:

$$C, \% = \frac{C_1 \cdot 50 \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

де C, % – вміст Карбону у досліджуваній пробі ґрунту %;

C_1 – вміст Карбону (C), знайдений за калібрувальним графіком, мг/мл;

50 – об'єм розчину при визначенні Карбону, мл;

100 – для перерахунку у відсотки;

1000 – для перерахунку міліграмів у грами;

m – наважка повітряно-сухого ґрунту, г.

Свого часу Д. С. Орлов та ін. запропонували обчислювати вміст Карбону без використання калібрувального графіка за формулою:

$$C, \% = \frac{A \cdot 0,003 \cdot 100}{k_\lambda \cdot l \cdot m},$$

де C – вміст Карбону у досліджуваній пробі ґрунту, %;

A – оптична щільність досліджуваного розчину;

0,003 – коефіцієнт перерахунку міліграм-еквівалентів у грами Карбону;

100 – для перерахунку у відсотки;

l – довжина кювети, см;

k_λ – показник вбирання, який дорівнює оптичній щільності розчину за довжини хвилі λ , товщини шару 1 см і молярної концентрації еквівалентів Карбону (1/4 C), яка, у свою чергу, дорівнює 1 ммоль/100 мл розчину;

m – наважка повітряно-сухого ґрунту, г.

Загальний вміст гумусу у ґрунті X (%) обчислюють як добуток вмісту Карбону (C) у відсотках і емпіричного коефіцієнта 1,724 за формулою:

$$X, \% = C, \% \times 1,724.$$

Результати лабораторної роботи оформляють у таблицю 20.

Оформлення результатів:

Таблиця 20

Форма запису результатів визначення вмісту загального гумусу

№ розрізу	Глибина відбору проби, см	Наважка повітряно-сухого ґрунту, г	Оптична щільність розчину, А	Вміст Карбону (C), %	Вміст гумусу, %
1С	0 – 20	0,2	0,120	1,409	2,43

Обладнання: торсійні терези; конічні колби місткістю 100, 150 і 1000 мл; сушильна шафа, що забезпечує підтримання заданого температурного режиму з похибкою $\pm 2^\circ\text{C}$; спектрофотометр або фотоелектроколориметр, які дають змогу працювати в інтервалі довжини хвиль 560–600 нм; кювета з товщиною шару, що просвічується 10 мм; водяна баня з терморегулятором; бюретка 25 см³; шпатель; скляна паличка.

Реактиви:

- *Калію біхромат*, 0,4 н: розчин калію біхромату готують на основі дистильованої води та концентрованої сульфатної кислоти у співвідношенні 1:1. До 500 мл дистильованої води додають 40 г солі, розмішують до повного розчинення та доводять об'єм в колбі до 1 л дистильованою водою. Потім вносять невеликими порціями 1 л концентрованої сульфатної кислоти.
- *Д-глюкоза або сахароза.*

Контрольні запитання:

1. Фотометричний метод: чутливість, точність, селективність. Що таке інтенсивність світлопоглинання? Сформулюйте основний закон світлопоглинання. Перелічіть способи визначення концентрації.
2. Органічні речовини ґрунту. Класифікація органічних речовин в ґрунті. Властивості гумінових кислот.
3. Яку інформацію дає співвідношення C:N?
4. Методи оцінки вмісту гумусу в ґрунтах. Основні принципи визначення гумусу.
5. Суть фотометричного методу визначення гумусу. Переваги та недоліки.

Задачі

1. Знайдіть мольне співвідношення C:N в підзолистому ґрунті, якщо вміст у ньому органічного Карбону становить 1,83 %, а Нітрогену – 0,22%.
Відповідь: 9,7.
2. Розрахуйте мольне співвідношення C:N в червоноземі, якщо вміст у ньому органічного Карбону становить 2,1 %, а Нітрогену – 0,12%.
3. Карбон у ґрунті визначали методом Тюріна. Для аналізу використали ґрунт масою 0,124 г. Встановили, що на титрування надлишку біхромату калію витрачено 3,32 ммоль-екв солі Мора. Для окислення Карбону до ґрунту додали 10,0 мл 0,4812 н розчину дихромату калію. Скільки C міститься в 1 г ґрунту? Яка масова частка (%) гумусу в ґрунті?
Відповідь: C = 0,0361 г/1 г ґрунту; 6,22 % гумусу.
4. У наважці ґрунту масою 1,25 г міститься 5,00 ммоль органічного Карбону. Скільки грамів карбону міститься в 1 г ґрунту і яка масова частка (%) гумусу в ґрунті?
Відповідь: 0,05 г/ 1 г ґрунту, 8,28 % гумусу.
5. Яка масова частка Карбону органічних сполук у сухому ґрунті, якщо на окиснення гумусу в 0,25 г повітряно-сухого ґрунту було витрачено 3,20 ммоль-екв біхромату калію, а гігроскопічна вологість дорівнює 2,32%.
Відповідь: 3,93% C.
6. Вважатимемо, що вміст гумусу в буроземі становить 3,46%. Скільки ммоль-екв Карбону органічних сполук міститься в 10 г ґрунту і яка його масова частка?
Відповідь: 66,9 ммоль-екв/ 10 г ґрунту, 2,01 %C.

Лабораторна робота № 11

Визначення групового і фракційного складу гумусу за методом Тюріна у модифікації Пономарьової – Плотнікової, спалювання за Нікітіним

Мета: використовуючи властивості гумусових кислот, вилучити їх з ґрунту методом Тюріна у модифікації Пономарьової – Плотнікової, спалювання за Нікітіним; порівняти оптичні властивості кислот та визначити тип гумусу ґрунту.

Методи: спектрофотометричний, декальцинація.

Гумусові речовини ґрунтів – це не індивідуальні хімічні сполуки, а гетерогенна система органічних речовин комплексного складу і будови. Тому будь-яка методика поділу гумусу на групи і фракції є певною мірою умовною. Порівняння ґрунтів за складом гумусу можливе тільки у тому випадку, коли дані одержано за допомогою уніфікованої схеми аналізу.

Вагомий внесок у розвиток методів вивчення якісного складу гумусу і застосування одержаних результатів для вирішення питань походження, складу, властивостей і родючості ґрунтів зробив академік І.В. Тюрін. Сьогодні схема І. В. Тюріна для фракціонування ґрунтового гумусу відома у декількох авторських варіантах (І. В. Тюрін, 1940, 1951) та пізніших модифікаціях (В. В. Пономарьова, 1957; В. В. Пономарьова і Т. А. Плотнікова, 1968, 1972).

Модифікація схеми І. В. Тюріна, запропонована В. В. Пономарьовою і Т. А. Плотніковою (1972), рекомендована як найбільш раціональна. В її основу покладено принцип одноразової обробки ґрунту різними розчинниками гумусу. Модифікація налічує такі операції:

- з першою наважкою ґрунту: безпосередня 0,1н NaOH витяжка (залишок ґрунту викидають);
- з другою наважкою того ж ґрунту: декальцинація 0,1 н H₂SO₄; 0,1 н NaOH витяжка; 0,02 н NaOH витяжка за умови 6-годинного нагрівання на водяній бані, визначення нерозчинного залишку гумусу.

Визначення вмісту загального гумусу або органічного Карбону (С) здійснюють перед визначенням його якісного складу, оскільки величину наважки ґрунту для визначення якісного складу гумусу встановлюють за відсотковим вмістом загального гумусу в ґрунті.

Дослід 1. Визначення фракції воскосмол і бітумів

Порядок виконання:

З метою визначення фракції воскосмол і бітумів наважку повітряно-сухого ґрунту (дрібнозему) у кількості 10–20 г екстрагують у апараті Сокслета за допомогою суміші спирту і бензолу (співвідношення 1:1) до повного виділення фракції воскосмол і бітумів. Фракцію визначають за масою після відгонки органічного розчинника на водяній бані і висушування залишку до постійної маси при температурі 70–80° С. Середня величина масової частки Карбону у цій фракції становить 72%.

На міжнародній конференції 1960 р. визначення цієї фракції визнано не обов'язковим для значної кількості мінеральних ґрунтів. Його рекомендовано у випадку вивчення органічної речовини торфових ґрунтів (В. В. Пономарьова, 1961), а також за умови аналізу лісових підстилок.

Подальший перебіг аналізу органічної речовини ґрунту поділяють на дві паралельні гілки: перша – безпосередня лужна витяжка із окремо відібраної наважки ґрунту; друга – послідовне виділення різних фракцій органічної речовини із другої наважки того ж ґрунту.

Дослід 2. Лужна витяжка № 1 (0,1 н NaOH)

Порядок виконання:

У цю витяжку переходить фракція *бурих гумінових* (за старою термінологією – ульмінових) кислот, вільних і зв'язаних з рухомими півтораоксидами.

Із середньої лабораторної проби ґрунту, розтертої і просіяної через сито з діаметром отворів 1 мм, у конічну колбу місткістю 250–400 мл беруть наважку від 2,5 до 20 г залежно від загального вмісту гумусу у ґрунті. Рекомендовано такі наважки ґрунту у грамах:

- 2,5 г – якщо вміст гумусу у ґрунті >10 %;
- 5–10 г – якщо вміст гумусу у ґрунті >10–3 %;
- 10–15 г – якщо вміст гумусу у ґрунті >3–0,5 %;
- 20 г – якщо вміст гумусу у ґрунті <0,5%.

До наважки доливають із мірної колби (циліндра) 200 мл 0,1н NaOH, ретельно розмішують і залишають на 20–24 години. Упродовж цього часу суспензію у колбі декілька разів перемішують. Для того, щоб ізолювати розчин NaOH від CO₂ атмосферного повітря (можливе утворення соди і розчинення гуматів Кальцію), колбу необхідно закрити добре припасованим корком.

Наступного дня у колбу додають насичений розчин Na₂SO₄ у кількості ¼ від об'єму рідини (точно піпеткою 50 мл) для коагуляції мулистих частинок і прискорення фільтрації, добре перемішують розчин,

залишають колбу на 10–15 хв у спокої; знову перемішують безпосередньо перед фільтрацією і фільтрують через паперовий, простий, не складчастий фільтр діаметром 15–17 см. Під час фільтрації, особливо на початку, необхідно на фільтр перенести розчин разом з ґрунтом, щоб заповнити шпари фільтра ґрунтовими частинками. Якщо перші порції фільтра будуть каламутними, їх фільтрують повторно. Залишок ґрунту на фільтрі і у колбі не промивають, а викидають, оскільки для подальшого аналізу він не потрібний.

В окремих порціях безпосередньої 0,1 н NaOH витяжки № 1 здійснюють такі визначення:

1. Вміст органічного Карбону (С) за І. В. Тюріним. Для цього у конічну колбу на 100 мл беруть від 10 до 50 мл витяжки залежно від густоти її забарвлення, додають за допомогою шпателя прожареної пемзи і випарюють вміст колби на водяній бані. Випаровування здійснюють не до кінця, щоб уникнути небезпеки руйнування деяких органічних речовин за умови високої температури. Досушують залишок у колбі у сушильній шафі за температури 80–90 °С. Визначення органічного С у сухих залишках здійснюють за методом І. В. Тюріна. Для підвищення точності результатів визначення необхідно виконати двічі.

2. Вміст Карбону (С) бурих гумінових кислот. Для цього визначення у конічну колбу місткістю 100–200 мл відбирають піпеткою 50–100 мл лужної витяжки №1 і додають до неї подвійну еквівалентну кількість 1,0 н розчину H_2SO_4 , тобто, відповідно, 10 або 20 мл, з таким розрахунком, щоб концентрація вільної сульфатної кислоти у підкисленій витяжці була наближеною до 0,05 н і рН розчину $\approx 1,3$ –1,5. Вміст колби нагрівають до 70–80°C (не доводити до кипіння) і фільтрують у нагрітому або охолодженому стані через беззольний фільтр – біла або синя смужка. Осад гумінових кислот у колбі і на фільтрі промивають 2–3 рази слабким розчином сульфатної кислоти (0,05–0,1 н), після чого промивати осад не потрібно, оскільки існує можливість часткового розчинення гумінових кислот. Лійки з осадом гумінових кислот після того, як їх відмили слабким розчином H_2SO_4 , вставляють у ту ж колбу, у якій відбулося осадження, і розчиняють гумінові кислоти незначними порціями гарячого розчину 0,1 н NaOH. Лужний розчин доводять до об'єму 100 мл у мірній колбі і звідси беруть проби для визначення С гумінових кислот. Визначення виконують так, як і визначення загального С лужної витяжки № 1.

3. Карбон (С) фульвокислот розраховують за різницею між загальним С лужної витяжки і С гумінових кислот.

Дослід 3. Послідовне виділення різних фракцій гумусу. Декальцинація ґрунту

Порядок виконання:

Для декальцинації беруть таку ж наважку ґрунту, яку відбирали для безпосередньої лужної витяжки № 1, і переносять її у конічну колбу місткістю 250 мл. До наважки доливають по 200 мл 0,1 н розчину H_2SO_4 за допомогою мірного циліндра. Вивчаючи склад гумусу ґрунтів гумідних областей (підзолистих, бурих лісових та ін.), для декальцинації беруть 0,5 н розчин H_2SO_4 з метою визначення у цій витяжці рухомих форм півтораоксидів. Після додавання 0,1 (0,5) н розчину H_2SO_4 до наважки одержану суспензію добре розмішують (до 5 хв) і залишають до наступного дня (20–24 год). Колбу необхідно закрити добре припасованим корком і впродовж робочого дня декілька разів перемішати її вміст. На наступний день сірчаноокислу витяжку фільтрують у колбу місткістю 500–1000 мл через гладкий паперовий фільтр середньої щільності, на який переносять і ґрунт (наважку). Кальцій витісняють із ґрунту спочатку декантацією, після чого продовжують промивати на фільтрі. Промивання проводять 0,1н розчином H_2SO_4 до повного витіснення іонів кальцію (*Пробу на Ca^{2+} у фільтраті здійснюють так: у склянку на 20–25 мл збирають свіжу порцію фільтрату, нейтралізують його аміаком (якщо випадає осад півтораоксидів, його відфільтровують), додають 1–2 мл насиченого розчину оксалату амонію і залишають пробу у теплому місці на 10–15 хв. Відсутність білого осаду оксалату кальцію вказує на повноту відмивання від іонів кальцію.* Після чого ґрунт на фільтрі промивають 2–3 рази водою, слабо-підкисленою сульфатною кислотою для видалення надлишку сульфатної кислоти з наважки ґрунту.

Після повного відмивання Кальцію сірчаноокислу витяжку переносять у мірну колбу, доводять до об'єму 500–1000 мл дистильованою водою і добре перемішують. Необхідно пам'ятати, що органічні речовини кислих витяжок із ґрунтів нестійкі до мікробіологічного розкладу, тому їхній аналіз не можна відкладати більше, ніж на 2–3 дні.

У витяжках визначають:

1. Вміст органічного С (за І. В. Тюріним) у сухому залишку після випарювання 10–100 мл витяжки залежно від її зафарбування. Відомо, що деякі органічні речовини можуть руйнуватися при випарюванні кислих розчинів, отож необхідно перед початком випарювання відібрану порцію витяжки нейтралізувати сухою содою до початку виділення півтораоксидів.

2. Залежно від завдань конкретних досліджень, у сірчаноокислій витяжці можна визначити вміст іонів кальцію (він наближено дорівнює вмісту увібраного Ca^{2+}) та рухомих півтораоксидів – Fe і Al.

У випадку наявності в ґрунті карбонатів для декальцинації наважки ґрунту використовують хлоридну кислоту.

До наважки ґрунту додають невеликими порціями 1,0 н розчин HCl , ретельно перемішуючи отриману суспензію до того моменту, коли кипання повністю припиниться. Після цього одноразово додають 200–250 мл 1,0 н розчином HCl . На наступний день розчин відфільтровують від ґрунту через гладкий (не складчастий) фільтр і промивають ґрунт у колбі і на лійці спочатку 1,0 н розчином HCl до видалення Ca^{2+} , а після цього – 0,1 н розчином H_2SO_4 для видалення Cl^- (*Проба на наявність Cl^- у фільтраті за допомогою AgNO_3*).

Наявність у солянокислій витяжці значної кількості Хлору, який окисляється у дихроматі калію, перешкоджає визначенню у ній С. Тому для наближеного врахування кислотно-розчинної фракції органічної речовини у пробі ґрунту, з певним вмістом карбонатів, необхідно до окремої наважки ґрунту прилити 0,1 н розчин H_2SO_4 (200 мл), як це відзначено вище для некарбонатних ґрунтів, і визначати у ній органічний С. Обчислення вмісту у витяжці органічного С здійснюють на об'єм H_2SO_4 , який приливають до ґрунту (200 мл).

Дослід 4. Лужна витяжка № 2 (0,1 н NaOH) після декальцинації ґрунту

Порядок виконання:

У цю витяжку переходять *бурі гумінові кислоти і фульвокислоти*, які витісняють безпосередньою лужною витяжкою, описаною вище, а також *гумінові кислоти (чорні) і фульвокислоти, зв'язані з Ca^{2+}* та розчинні у лугах тільки після декальцинації ґрунту.

Відразу після операції декальцинації вологу наважку ґрунту змивають з паперового фільтра у колбу, де відбулась декальцинація. Необхідно пам'ятати, що змивання наважки ґрунту проводять кількісно (втрати неприпустимі). У колбу вставляють лійку $d = 10\text{--}15$ см з короткою і широкою горловиною, після чого наважку змивають 200 мл 0,1 н розчину NaOH . Якщо цієї кількості лугу не вистачає, додатково використовують не більше 50–100 мл 0,1 н розчину NaOH . Проте цього бажано не робити, оскільки порушується прийняте відношення ґрунту і розчинника.

Після того, як наважку ґрунту повністю змили з фільтра у колбу, останню закривають добре припасованим корком і залишають одержану суспензію на 20–24 години. Упродовж робочого дня вміст колби декілька разів ретельно перемішують.

Наступного дня у колбу додають 50 мл насиченого розчину Na_2SO_4 для коагуляції тонких мулистих суспензій і прискорення фільтрації, вміст колби добре перемішують та залишають у спокої на 10–15хв. Перед

фільтруванням розчин ще раз перемішують і відразу фільтрують через щільний паперовий фільтр, на який переносять разом із розчином і ґрунт.

Залишки ґрунту у колбі і на лійці змивають слабким (близько 1–2%) розчином Na_2SO_4 до повного або майже повного знебарвлення фільтрату. Лужну витяжку разом із фільтратом доводять до об'єму 400–500 мл і добре перемішують.

В окремих порціях цієї витяжки визначають:

- 1) вміст органічного С (за І. В. Тюрніном), визначають аналогічно, як описано вище для лужної витяжки № 1;
- 2) вміст С гумінових кислот (за І. В. Тюрніном), аналогічно, як описано вище для лужної витяжки № 1;
- 3) вміст С фульвокислот за різницею між вмістом загального С у витяжці і С гумінових кислот;
- 4) оптичну щільність гумусових речовин (у тому числі гумінових кислот).

Оптична щільність є додатковою характеристикою ступеня конденсованості ароматичного ядра гумусових речовин. Визначення нескладне. Його здійснюють у тих самих розчинах, які одержують під час фракціонування гумусу.

Загалом оптичну щільність речовин можна визначити у кожному одержаному розчині, як при груповому, так і при фракційному аналізі після доведення його до рН 12–13, що дуже важливо, передусім для фульвокислот. Найчастіше визначення індексу оптичної щільності і, зокрема гумінових кислот рекомендують здійснювати у лужній 0,1 н NaOH витяжці з рН 12–13.

Величину оптичної щільності визначають на фотоелектроколориметрі або спектрофотометрі за двох довжин хвиль – 465 нм і 665 нм – з використанням необхідного набору світлофільтрів. Найточніші вимірювання можна досягти у межах 0,9–1,15 показань шкали приладу за умови довжини кювети 1 см. Якщо показники більші, розчин гумусових речовин розбавляють дистильованою водою і доводять рН до вказаних вище меж. Розбавлення обов'язково враховують для обчислення вмісту Карбону гумусових речовин у дослідних розчинах, які використовують для визначення екстинкції.

Для визначення оптичної щільності використовують розчин гумусових речовин з відомим вмістом Карбону, який визначають упродовж фракціонування гумусу.

Розчин гумусових речовин приливають у кювету довжиною 1 см та проглядають на приладі послідовно за двох довжин хвиль – 465 нм і 665 нм. Водночас за шкалою приладу фіксують показники оптичної щільності гумусових речовин.

Результати оптичної щільності виражають величиною екстинкції за певної довжини хвиль і обчислюють за формулою:

$$E = \frac{A}{C_1 \cdot l},$$

де E – екстинкція, мг/мл;

A – показник оптичної щільності за шкалою приладу;

l – довжина кювети, см;

C_1 – вміст Карбону у розчині мг/мл.

Відношення екстинкцій за цими довжинами хвиль називають коефіцієнтом колірності: $K = E_{465} : E_{665}$ або його виражають як $K = E_4 : E_6$.

Якщо величину показника екстинкції поділити на вміст у розчині органічного Карбону (мг/мл), то одержуємо величину $EC_{ГК}^{\text{мг/мл}}$.

Дослід 5. Лужна 0,02 н NaOH витяжка № 3 за умови 6-годинного нагрівання на водяній бані

Порядок виконання:

У цю витяжку переходять гумінові кислоти і фульвокислоти, міцно зв'язані з глинистою фракцією і стійкими формами півтораоксидів. Залишок ґрунту після попередньої лужної витяжки № 2 у мокрому стані змивають у колбу за допомогою 200 мл 0,02 н розчину NaOH. Змивання відбувається швидше, якщо розчин лугу попередньо підігріти до 70–80°C. Після цього колбу накривають годинниковим склом для зменшення випаровування розчину і ставлять на киплячу водяну баню на 6 годин (відлік часу починають з моменту, коли вміст колби починає закипати).

Фільтрацію витяжки та відмивання залишків ґрунту на фільтрі здійснюють через 20–24 год, після того, як до неї додають 50 мл насиченого розчину Na_2SO_4 . Витяжку разом із фільтратом доводять до об'єму 400–500 мл і аналізують окремими порціями, як описано вище для попередніх лужних витяжок.

Визначення залишку гумусу, нерозчинного за даної схеми аналізу.

Здебільшого залишок гумусу нерозчинного за такої схеми аналізу рекомендують визначати за різницею між загальним вмістом органічного С у ґрунті і $\sum \text{C}$ всіх виділених фракцій гумусових речовин, включаючи С безпосередньої лужної витяжки № 1.

Приведена уніфікована схема (рис. 13) аналізу і методика дають змогу фракціонувати гумус ґрунту на три фракції гумінових кислот і чотири фракції фульвокислот. Зокрема:

Гумінові кислоти:

- фракція 1 (ГК-1) – розчинна безпосередньо у 0,1 н NaOH – вільна і зв'язана із рухомими півтораоксидами;
- фракція 2 (ГК-2) – розчинна у 0,1 н NaOH, тільки після декальцинації ґрунту і зв'язана передусім з Ca^{2+} ;
- фракція 3 (ГК-3) – розчинна у 0,02 н NaOH за умови 6-годинного нагрівання на водяній бані і зв'язана з глинистою фракцією та стійкими півтораоксидами.

Фульвокислоти:

- фракція 1а (ФК-1а) – розчинна у 0,1 н H_2SO_4 у процесі декальцинації ґрунту, вільна і зв'язана із рухомими півтораоксидами (так звана агресивна фракція);
- фракція 1 (ФК-1) – розчинна у 0,1 н NaOH перед декальцинацією ґрунту і зв'язана із фракцією 1 (ГК-1) гумінових кислот;
- фракція 2 (ФК-2) – розчинна у 0,1 н NaOH тільки після декальцинації і зв'язана із фракцією 2 (ГК-2) гумінових кислот;
- фракція 3 (ФК-3) – розчинна у 0,02 н NaOH за умови 6-годинного нагрівання на водяній бані і зв'язана з фракцією 3 (ГК-3) гумінових кислот.

Результати визначення групового і фракційного складу гумусу виражають у відсотках до загального вмісту органічного Карбону (С) у ґрунті. Загальний вміст органічного Карбону (С) від маси ґрунту обчислюють за формулою:

$$C, \% = \frac{C_1 \cdot V_1 \cdot 50 \cdot 100}{m_{\text{гр}} \cdot V_2 \cdot 1000},$$

де С, % – загальний вміст органічного Карбону від маси ґрунту, %;

C_1 – вміст органічного Карбону, знайдений за калібрувальним графіком, мг/мл;

V_1 – загальний об'єм 0,1 н NaOH витяжки № 1 із ґрунту, мл;

50 – об'єм розчину при визначенні Карбону, мл;

100 – коефіцієнт перерахунку, %;

$m_{\text{гр}}$ – наважка повітряно-сухого ґрунту, г;

V_2 – об'єм 0,1 н NaOH витяжки № 1, взятої для випарювання, мл;

1000 – коефіцієнт перерахунку, г.

Для запису результатів обчислення даних вмісту Карбону (С) органічних речовин та масової частки гумусу застосовують дві форми таблиць – робочу і кінцеву (табл. 21, 22).

Оформлення результатів:

Таблиця 21

Форма № 1 (робоча)

Масова частка органічного С, % у витяжках із ґрунту

Масова частка органічного Карбону витяжок, %	C _{заг} ґрунт у, %	0,1 н NaOH витяжка, № 1			0,1 н H ₂ SO ₄ витяжка	0,1 н NaOH витяжка після декальцинації, № 2			0,02 н NaOH витяжка, № 3		
		C _{заг}	C _{ГК}	C _{ФК}		C _{заг}	C _{ГК}	C _{ФК}	C _{заг}	C _{ГК}	C _{ФК}
До маси ґрунту											
До C _{заг} ґрунту											

Таблиця 22

Форма № 2 (складається на основі даних форми № 1)

С фракцій гумусу, % до C_{заг} ґрунту

C _{заг} , %	C _{ГК}				C _{ФК}					C _{ГК} + C _{ФК}	$\frac{C_{ГК}}{C_{ФК}}$	EC _{ГК} мг/мл
	1	2	3	Σ	1a	1	2	3	Σ			

Обладнання: фотоелектроколориметр чи спектрофотометр, які дозволяють працювати в інтервалі довжини хвиль 560–600 нм; кювета з товщиною шару, що просвічується, 10 мм; аналітичні терези ВЛР–200; сушильна шафа, що забезпечує підтримання заданого температурного режиму від 0°С до 200°С з похибкою ±2°С; водяна баня електрична з терморегулятором, діапазон температурного режиму від 0° С до 100° С; апарат Сокслета; колби мірні 50 мл, 100 мл, 250 мл, 500 м, 1000 мл; піпетки мірні з однією позначкою; бюретки 25 мл; циліндри 10; 50; 100; 200; 1000 мл; колби конічні скляні 100; 200; 250; 300; 400; 500; 1000 мл; лійки діаметром 4 см або корки-холодильники; фільтри обеззолені прості і з синьою смужкою; алюмінієве сито з діаметром отворів 1 мм; фарфорова ступка і дерев'яний товкачик з гумовим наконечником; збільшувальне скло; скляні палички і шматки вовняного матеріалу.

Реактиви: аміак, 25%; насичений розчин сульфату натрію; оксалат амонію; нітрат аргентуму; суміш спирту і бензолу (співвідношення 1:1); дистильована вода, слабопідкислена сульфатною кислотою.

- *Калію біхромат*, 0,4 н: розчин біхромату калію готують на основі дистильованої води та концентрованої сульфатної кислоти у співвідношенні 1:1. До 500 мл дистильованої води додають 40 г солі, розмішують до повного розчинення та доводять об'єм у колбі до 1 л дистильованою водою. Потім вносять невеликими порціями 1 л концентрованої сульфатної кислоти.
- *Сульфатна кислота*, 0,1 н: ампулу фіксаналу розбивають на лійці, встановленій у мірну колбу місткістю 1 л, та доливають до позначки дистильованою водою, ретельно промиваючи при цьому ампулу. Закривають колбу корком і добре перемішують;
- *Сульфатна кислота*, 0,5 н: 14 мл концентрованої сульфатної кислоти ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) доливають до дистильованої води в колбу об'ємом 1 л.
- *Гідроксид натрію*, 0,1 н: ампулу фіксаналу розбивають на лійці, встановленій у мірну колбу місткістю 1 л, та доливають до позначки дистильованою водою, ретельно промиваючи при цьому ампулу. Закривають колбу корком і добре перемішують;
- *Гідроксид натрію*, 0,02 н: 0,8 г гідроксиду натрію розчиняють дистильованою водою у мірній колбі об'ємом 1 л. Вміст колби доводять до позначки, закривають колбу корком і добре перемішують;
- *Хлоридна кислота*, 1,0 н: 82 мл концентрованої хлоридної кислоти ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) доливають до дистильованої води в колбу об'ємом 1 л. Вміст колби доводять до позначки, закривають колбу корком і добре перемішують.

Контрольні запитання:

1. Груповий склад гумусу. Фракційний склад гумусу. Тип гумусу ґрунту за відношенням $C_{ГК} : C_{ФК}$. Ступінь гуміфікації органічних речовин.
2. Етапи визначення групового та фракційного складу гумусу в ґрунті.
3. Оптичні властивості гумінових та фульвокислот. Як змінюється оптичну щільність залежно від концентрації гумінових та фульвокислот?

Лабораторна робота № 12

Визначення загального вмісту Нітрогену та доступних форм Нітрогену в ґрунті

Мета: визначити загальний вміст Нітрогену в ґрунті методом К'ельдаля, легкогідролізовані форми Нітрогену методом Корнфілда та оцінити забезпеченість ґрунту Нітрогеном для вирощування сільсько-господарських культур.

Метод: відгонка, озолення, титриметричний.

Нітроген – один з найважливіших елементів живлення рослин. Білки, нуклеїнові кислоти (рибонуклеїнова, дезоксирибонуклеїнова), хлорофіл, фосфатиди, алкалоїди, ферменти та інші органічні речовини містять нітроген і входять до складу рослинних клітин. Внаслідок їхнього гниття, трансформації перетворюються в органічні сполуки неспецифічної або специфічної природи, які складають резерв нітрогену в ґрунті для живлення рослин. Зокрема, в гумусі міститься близько 93–97% Нітрогену, що становить 5% його вмісту в ґрунті. Такий показник характерний для всіх ґрунтів, окрім каштанових, сіроземів та червоноземів.

Найдоступніші для рослин є мінеральні форми Нітрогену (амонійний, нітратний, нітритний). Їхній вміст у ґрунті є незначним, сягає 1–7%. Вони представлені переважно водорозчинними солями, тому легко перемішуються по профілю. Вміст амонійного та нітратного Нітрогену в ґрунті залежить від мікробіологічної діяльності. Високий динамізм цих форм нітрогену унеможливорює розробки градації ґрунтів за ступенем забезпеченості ними ґрунтів. Показником забезпеченості ґрунтів Нітрогеном є вміст Нітрогену легкогідролізованих органічних сполук ґрунту. Такі сполуки Нітрогену – органічні, мінеральні – легко піддаються гідролізу, тому стають доступні рослинам після мобілізації органічних речовин та переходу в мінеральні форми. Ступінь мобілізації залежить від багатьох чинників: температури, вологості ґрунтів, обробки, виду культури та інше.

Загальний вміст Нітрогену визначають за кількістю мінеральних та органічних його форм. У верхніх гумусових горизонтах ґрунтів загальний вміст Нітрогену становить від 0,03% у бідних піщаних ґрунтах до 2,5–3,0% у торфї, в багатих гумусом чорноземах величина загального нітрогену сягає 0,4–0,6%.

Загальний вміст Нітрогену в ґрунті визначають методом К'ельдаля, затверджений 1984 року ГОСТом 26107-84. Цей стандарт розповсюджується для ґрунтів з масовою часткою органічних речовин менше 25 %. Метод К'ельдаля ґрунтується на врахуванні амонію, який утворюється при озоленні органічної частини ґрунту концентрованою

сульфатною кислотою. Визначення Нітрогену передбачає: розклад органічної частини ґрунту, відгонку аміаку та кількісне визначення Нітрогену.

Легкогідролізовані форми Нітрогену в ґрунті визначають методом кислотного гідролізу І. В. Тюріна та М. М. Кононової або в лужній витяжці за методом Корнфілда. Останній метод характеризується високою відтворюваністю і його широко використовують і в Україні, і за кордоном. Принцип цього методу полягає в тому, що наважку ґрунту піддають гідролізу 1 н розчином лугу у чашці Конвея з герметичною кришкою в термостаті за 28° С. У результаті гідролізу Нітроген переходить в аміак, який вбирається борною кислотою, та кількісно титрують розчином сульфатної кислоти.

Дослід 1. Визначення загального вмісту Нітрогену в ґрунті за методом К'ельдаля

Озолення органічної речовини ґрунту. Результатом взаємодії органічної речовини ґрунту з киплячою сульфатною кислотою є окиснення карбону і гідрогену органічної речовини до CO₂ та H₂O, відповідно, а також відновлення і перетворення Нітрогену у сульфат амонію. У процесі мокрого озолення органічної речовини ґрунту побічно утворюється діоксид сульфуру (SO₂), який заважає подальшому окисненню Нітрогену. Тому колби К'ельдаля, у яких проводять озолення, необхідно закривати скляними затворами. Ці ж затвори сприяють конденсації парів сульфатної кислоти та поверненню її у колбу. Для прискорення процесу розкладання органічної речовини ґрунтів аналіз виконують у присутності каталізаторів. Найчастіше в якості каталізаторів використовують CuSO₄, HgO, Se або їхню суміш. Ще одним каталізатором реакції є висока температура.

Для підвищення температури кипіння у колбу К'ельдаля додають сульфат калію (K₂SO₄). За даними Бакера, температура кипіння концентрованої сульфатної кислоти – 329 °С, водночас температура кипіння H₂SO₄ з 1 мг/мл K₂SO₄ – 365 °С, а з 2 мг/мл K₂SO₄ – 410 °С. Розкладання органічної речовини відбувається повільно і може бути неповним, якщо аналіз здійснюють при температурі нижче 360 °С, при температурі 410 °С можливі втрати Нітрогену (Jackson, 1962). Упродовж аналізу необхідно стежити за тим, щоб та частина колби, яка не заповнена розчином, не перегрівалась, оскільки це зумовлює до термічного розкладання (NH₄)₂SO₄ і втрати Нітрогену.

Розклад органічної речовини ґрунту можна представити реакцією сульфатної кислоти з аланіном, одним з компонентів гумусу ґрунту:



Порядок виконання:

На аналітичних терезах беруть наважку ґрунту 1–5 г (залежно від можливого вмісту Нітрогену), відібрану зі спеціально підготовленої аналітичної проби, і переносять у колбу К'ельдаля місткістю 250 мм (рис. 14). Для того, щоб уникнути забруднення горловини колби, наважку ґрунту беруть у пробірку, а з пробірки переносять у колбу К'ельдаля за допомогою гумової трубки. Трубку одягають на запаяний кінець пробірки і, утримуючи її вертикально, переміщують майже на дно колби. Після цього колбу з пробіркою перевертають догори дном та обережно висипають наважку на дно колби. У колбу додають 0,1 г порошку металічного селену і 8 г суміші сульфату калію та сульфату міді. Сюди ж, за допомогою мірного циліндра, приливають 10 мл концентрованої H_2SO_4 (питома вага 1,83–1,84 г/см³).

Вміст колби обережно перемішують коловими рухами доти, доки весь ґрунт не буде рівномірно змочений кислотою. Колбу закривають скляним затвором і ставлять у нахиленому положенні на нагрівальний пристрій для озолення органічної речовини. **Озолення сульфатною кислотою відбувається у витяжній шафі.** Суміш у колбі нагрівають неквапливо та обов'язково часто перемішують, аж до початку її закипання.

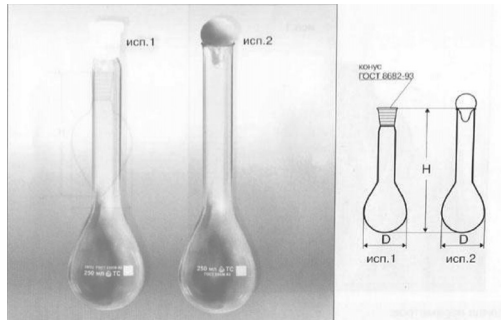
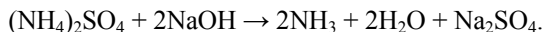


Рис. 14. Колба К'ельдаля, ГОСТ 25336-82

Після закипання і знебарвлення розчину озолення продовжують декілька годин (переважно – 3–5 год, інколи більше). Завершують озолення тоді, коли охолоджений до кімнатної температури розчин над осадом буде безбарвним або зафарбованим у блакитний колір від наявності Купруму. Водночас проводять контрольний дослід, для врахування Нітрогену, наявного у вигляді домішок у реактивах.

Відгонка і титриметричне визначення аміаку. Нітроген, що міститься у сульфаті амонію, після його виділення у вигляді NH_3

визначають титриметричним методом. Аміак утворюється унаслідок взаємодії сульфату амонію з NaOH за реакцією:



Для відгонки аміаку використовують дистиляційні апарати різних модифікацій. Одну із найпростіших дослідних установок зображено на рис. 15. Досліджуваний розчин переносять у дистиляційну колбу і сюди ж приливають розчин NaOH. Вміст колби нагрівають до кипіння з метою відгонки аміаку в приймач. Аналізуючи ґрунт, для вбирання аміаку найчастіше використовують титровані розчини сульфатної або борної кислот.

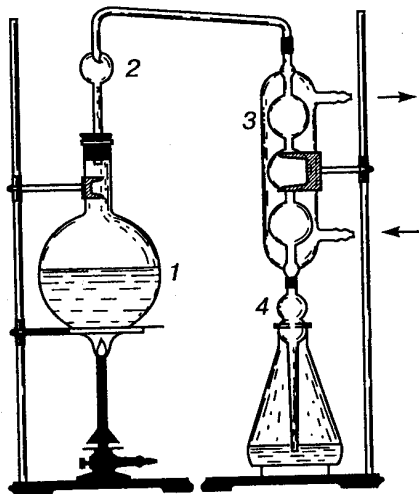
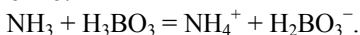


Рис. 15. Дослідна установка для відгонки аміаку:

- 1 – дистиляційна колба; 2 – уловлювач крапель; 3 – холодильник;
4 – трубка з двома кулеподібними розширеннями

За умови використання титрованого розчину сульфатної кислоти для вбирання аміаку застосовують метод зворотнього титрування. Сутність методу полягає у тому, що кількість кислоти, еквівалентну вмісту утвореного при розкладанні наважки ґрунту аміаку (NH_3), обчислюють за різницею між кількістю мілімолей еквівалентів H_2SO_4 , взятою для вбирання аміаку, і кількістю мілімолей еквівалентів H_2SO_4 , визначеною у процесі титрування після вбирання аміаку.

Для вбирання аміаку використовують також титрований розчин борної кислоти. Унаслідок взаємодії аміаку з борною кислотою утворюється борат амонію:



Після відгонки аміаку у розчині для вбирання присутні H_3BO_3 , NH_4^+ і H_2BO_3^- . Іон амонію і H_3BO_3 проявляють властивості слабких кислот. Оскільки константи кислотності цих компонентів доволі малі, їх не можна визначити прямим титруванням з використанням лугу. Водночас константа основності борат-іона дає змогу визначати його за умови використання розчину сульфатної кислоти:



За кількістю сульфатної кислоти, витраченої на титрування, обчислюють вміст $\text{N} - \text{NH}_4^+$ у досліджуваному розчині (1 мл 0,02 H_2SO_4 відповідає 0,28 мг N).

Порядок виконання:

В охолоджений до кімнатної температури розчин у колбі К'ельдаля обережно (по стінках), невеликими порціями, приливають 10–15 мл дистильованої води і ретельно перемішують його. Розчин разом із осадам, за винятком мінеральних частинок (наприклад, піску), кількісно переносять у термостійку колбу для дистиляції. Колбу К'ельдаля і скляний затвор декілька разів промивають дистильованою водою. Загальний об'єм розчину в колбі для дистиляції повинен становити близько 400 мл.

Після цього необхідно приготувати конічну колбу-приймач для вбирання аміаку місткістю 250 мл, у яку за допомогою бюретки приливають 20,00 мл 0,02 н розчину H_2SO_4 та додають декілька крапель індикатора Гроака або метилового червоного. Колбу-приймач встановлюють на підставку так, щоб кінець скляної трубки з кулеподібним розширенням був зануреним у рідину (див. рис. 15).

У колбу з досліджуванним розчином, яку обов'язково тримають у нахиленому положенні, обережно (по стінці) приливають 40 мл 40% розчину NaOH, не допускаючи швидкого перемішування. Після цього до досліджуваного розчину додають 4–5 крапель спиртового розчину фенолфталеїну, кладуть невеликий шматок скла, гранульованого цинку або скляні капіляри для рівномірного кипіння рідини. Колбу приєднують до дослідної установки, щільно закриваючи корком. Вміст колби ретельно перемішують швидкими коловими рухами до суцільного (на всю товщину) фіолетового забарвлення розчину, що вказує на встановлення у ньому лужної реакції. *Недостатньо повне перемішування може зумовити до локального перегрівання рідини на дні колби, бурхливого закипання і навіть вибуху.*

Відразу після перемішування колбу нагрівають і доводять досліджуваний розчин до кипіння. Кип'ятіння рідини у колбі має бути рівномірним і не бурхливим. Пара, що виділяється впродовж кип'ятіння

рідини, містить NH_3 , надходить у холодильник і конденсується. Далі конденсат за температури 25°C надходить у колбу-приймач, де NH_3 вбирається 0,02 н розчином H_2SO_4 . Коли об'єм розчину у колбі-приймачі збільшиться до 100–150 мл, дистиляцію продовжують, тримаючи скляну трубку з кулеподібним розширенням на 1–2 см вище рівня розчину. Закінчують відгонку NH_3 тоді, коли об'єм дистиляту у колбі-приймачі сягатиме 300–400 мл. Повноту відгонки аміаку перевіряють за допомогою додавання однієї краплі реактиву Неслера до 2–3 мл розчину дистиляту і дистильованої води, одержаного унаслідок ополіскування скляної трубки холодильника. Якщо забарвлення дистиляту не змінюється, відгонку припиняють.

Титрування розчину у колбі-приймачі проводять 0,02 н розчином NaOH . За кількістю зв'язаної з аміаком сульфатної кислоти визначають вміст Нітрогену у ґрунті. Обчислення здійснюють за формулою:

$$\text{N, \%} = \frac{(V_1 \cdot C_1 - (V_2 - V_3) \cdot C_2) \cdot 0,014 \cdot 100}{m_{\text{гр}} \cdot K_w},$$

де V_1 – об'єм 0,02 н розчину сульфатної кислоти, використаної для вбирання аміаку, мл;

C_1 – молярна концентрація еквівалентів сульфатної кислоти ($1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$), ммоль/мл;

V_2 – об'єм 0,02 н розчину NaOH , витрачений на титрування сульфатної кислоти, що не прореагувала з аміаком, мл;

V_3 – об'єм 0,02 н розчину NaOH , витрачений на титрування контрольного дослід, мл;

C_2 – молярна концентрація NaOH , ммоль/мл;

$m_{\text{гр}}$ – наважка ґрунту, г;

0,014 – молярна маса Нітрогену, г/ммоль;

K_w – коефіцієнт перерахунку на масу сухого ґрунту.

Якщо для вбирання аміаку використовують титрований розчин борної кислоти, у колбу-приймач приливають 10 мл 4%-го розчину H_3BO_3 і 10 мл дистильованої води та додають 2 краплі індикатора Гроака або метилового червоного.

Колбу-приймач з розчином борної кислоти приєднують до дослідної установки для відгонки аміаку і проводять аналіз аналогічно, як у випадку використання для вбирання аміаку сульфатної кислоти.

Обчислюють вміст Нітрогену за формулою:

$$\text{N, \%} = \frac{(V - V_1) \cdot C \cdot 0,014 \cdot 100}{m_{\text{гр}} \cdot K_w},$$

де V – об'єм 0,02 н розчину сульфатної кислоти, витрачений на титрування борат-йонів, мл;

V_1 – об'єм 0,02 н розчину сульфатної кислоти, витрачений на титрування борат-йонів у контрольному досліді, мл;

C – молярна концентрація еквівалентів сульфатної кислоти, ммоль/л;

$m_{\text{гр}}$ – наважка ґрунту, г;

0,014 – молярна маса Нітрогену, г/ммоль.

Результати лабораторної роботи оформляють у таблицю 23.

Оформлення результатів:

Таблиця 23

Форма запису результатів визначення загального вмісту Нітрогену

№ проби	Наважка ґрунту, г	Об'єм H_2SO_4 , узятий для озолення, мл	H_2SO_4		NaOH		N, % на сухий ґрунт

Дослід 2. Визначення легкогідролізованого Нітрогену в ґрунті методом Корнфілда

Легкогідролізовані сполуки Нітрогену здатні гідролізувати при обробці ґрунтів слабкими розчинами кислот (кислотний гідроліз), лугів (лужний гідроліз), окисників (лужний розчин перманганату калію) і розчинами солей. При цьому ґрунт поповнюється мінеральними сполуками нітрогену, які використовують рослини. Доступними для рослин є іони амонію, нітриту та нітрату. Іони амонію легко фіксуються вторинними мінералами ґрунту; нітрати і нітриту мають високу рухливість, легко мігрують в ґрунті та не поглинаються негативно зарядженими ґрунтовими колоїдами. Хоч останні не вказують негативної дії на ріст та розвиток рослин, проте є токсичними для організму тварин і людини. У зв'язку з цим у всіх країнах для нітратів у продуктах харчування людини встановлюють гранично-допустимі концентрації (ГДК). Для деяких продуктів встановлені такі ГДК, мг $\text{NO}_3^-/\text{кг}$: томати – 60, картопля – 80, морква – 300, буряк – 1400, цибуля – 400, огірки – 150, капуста – 300, кавун – 45, диня – 45 мг $\text{NO}_3^-/\text{кг}$.

Порядок виконання:

Зважують 2,00 г повітряно-сухого ґрунту на технічних терезах. Наважку ґрунту поміщають у периферійну частину Конвея (рис. 16). У центральну її частину наливають 2 мл 2 % розчину борної кислоти та доливають 2 краплі індикатора Гроака. У зовнішню частину чашки вносять

5 мл 1 н розчину натрію гідроксиду, не допускаючи змочування ґрунту до моменту закриття кришкою. Для цього чашку дещо нахилиють в протилежний бік (у бік перегородки). Не змінюючи положення, чашку накривають кришкою, краї якої для кращого прилягання змащують вазеліном.

Коловими обертами чашки впродовж хвилини ґрунт обережно змішують з розчином натрію гідроксиду. Потім чашку Конвея разом з ґрунтом поміщають в термостат і витримують 48 годин при 28° С.

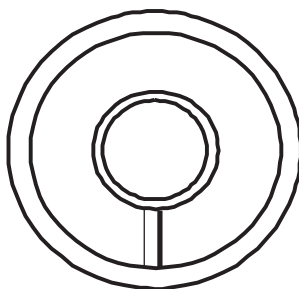


Рис. 16. Чашка Конвея

Після закінчення вказаного терміну чашку виймають з термостата, знімають кришку і визначають аміак, зв'язаний борною кислотою. Для цього розчин титрують 0,02 н розчином сульфатної кислоти до зміни зеленого забарвлення у фіолетово-червоне. Одночасно проводять холосте титрування на чистому реактиві (без наважки ґрунту). Результати аналізів виражають в мг N на 100 г сухого ґрунту:

$$N, \text{ мг / 100 г ґрунту} = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 0,014 \cdot 1000 \cdot 100 \cdot K_w}{m_{\text{гр}}},$$

де $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – об'єм сульфатної кислоти, використаної на титрування, мл;

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – концентрація сульфатної кислоти, використаної на титрування;

0,014 – величина мг-екв нітрогену;

1000 – коефіцієнт перерахунку;

100 – перерахунок на 100 г ґрунту;

K_w – коефіцієнт гігроскопічності;

$m_{\text{гр}}$ – маса ґрунту, взята для аналізу, г.

Результати лабораторної роботи оформляють у таблицю 24.

Оформлення результатів:

Таблиця 24

Форма запису результатів визначення легкогідролізованих форм Нітрогену

№ проби	$m_{гр}$, г	H_2SO_4		N, мг /100 г ґрунту
		Концентрація, моль-екв./л (н)	Об'єм, використаний при титруванні, мл	

Забезпеченість ґрунту нітрогеном легкогідролізованих сполук, визначених методом Корнфілда в мг N на 100 г ґрунту, характеризується показниками, вказаними в таблиці 25.

Таблиця 25

Градація ґрунтів за вмістом легкогідролізованих форм Нітрогену

Градація ґрунту	Вміст N, мг /100 г ґрунту
Низька	< 2,0
Середня	2,0–4,0
Висока	4,0–6,0
Дуже висока	> 6,0

Обладнання: аналітичні терези ВЛР–200; чашка Конвея; термостат; колби К'ельдаля місткістю 250 мл; гумова трубка; пробірка місткістю 10 мл; дослідна установка для відгонки аміаку; скляні затвори; нагрівальний пристрій; термостійка колба для дистиляції місткістю 1000 мл; конічні колби місткістю 250 мл; бюретка 25 мл; крапельниця; скло, гранульований цинк або скляні капіляри; фарфорова чашка.

Реактиви:

- Концентрована сульфатна кислота (H_2SO_4).
- Суміш каталізаторів (K_2SO_4 , $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, Se): каталізатори змішують у співвідношенні 100:10:1. Для цього наважки речовин поміщають у фарфорову ступку, ретельно перемішують і розтирають.
- Натрію гідроксид (10 н розчин NaOH): 400 г NaOH переносять у мірну колбу об'ємом 1 л, розводять дистильованою водою до позначки.
- Борна кислота (2% розчин H_3BO_3): 2,00 г борної кислоти поміщають у термостійку колбу об'ємом 100 мл і розводять дистильованою водою до позначки, ретельно перемішуючи розчин.
- Індикатор Гроака: 1 об'єм 0,4% спиртового розчину метилового червоного змішують з 1 об'ємом 0,2% спиртового розчину метилового голубого. Цей індикатор змінює забарвлення у вузькому інтервалі pH = 5,2–5,6 з зеленого у червоно-фіолетове.

- *Сульфатна кислота (0,01 н розчин H_2SO_4): розчин готують з 0,1 н розчину сульфатної кислоти, приготовленого з фіксанала, десятикратним його розведенням.*
- *Натрію гідроксид (0,1 н розчин NaOH): розчин готують з фіксаналу, вміст якого переносять кількісно в мірну колбу об'ємом 1 л та розводять дистильованою водою до позначки.*

Контрольні запитання:

1. Які методи використовують для кількісного визначення Нітрогену?
2. Яким способом озольють органічну речовину ґрунту при визначенні Нітрогену методом К'ельдаля? Яка роль каталі-заторів?
3. У вигляді яких сполук Нітроген присутній в продуктах розкладу ґрунтів при використанні методу К'ельдаля? Які сполуки Нітрогену не визначають цим методом?
4. У чому суть методу Корнфілда? Градація ґрунтів за ступенем забезпечення Нітрогеном.
5. Які хімічні сполуки представляють азотний фонд ґрунту і в якому випадку вони стають доступними рослинам?
6. Потреби картоплі, капусти, пшениці та інших сільсько-господарських культур у нітрогені.

Задачі:

1. У чорноземі міститься 1% Нітрогену. Який вміст ммоль Нітрогену в 100 г ґрунту?
2. У дерново-підзолистому ґрунті міститься 0,05% Нітрогену. Скільки калійної селітри треба внести на 1 га ґрунту, щоб одержати 5 ц картоплі. Коефіцієнт використання Нітрогену культурою становить 40%.
3. При визначенні Нітрогену органічних сполук в ґрунті за методом К'ельдаля аміак, що відганяється поглинали 12,0 мл 0,15 н розчином сульфатної кислоти. На титрування надлишку сульфатної кислоти пішло 0,25 ммоль-екв натрію гідроксиду. Розрахуйте масову частку Нітрогену, якщо наважка ґрунту – 8,50 г.
Відповідь: 0,26% N.
4. При визначенні Нітрогену ґрунту виділений аміак увібраний боратною кислотою. Яка масова частка Нітрогену в сухій наважці ґрунту, якщо на титрування утвореного борату амонію було витрачено 14,5 мл 0,02 н розчину сульфатної кислоти? Наважка повітряно-сухого ґрунту – 3,2005 г, гігроскопічна вологість – 3,25 %.
Відповідь: 0,13% N.

Лабораторна робота № 13

Визначення кислотно-основної буферності ґрунту (рН-буферності) методом потенціометричного титрування

Мета: визначити кислотно-основну буферність ґрунту (рН-буферність) методом потенціометричного титрування та провести оцінити буферність ґрунту за екстенсивним та інтенсивним показниками.

Метод: потенціометричне титрування.

Кислотно-основна буферність – важливий ґрунтово-хімічний показник. Це здатність ґрунту протидіяти зміні рН при додаванні до нього кислоти або лугу. Для нормального розвитку рослин істотне значення має не лише величина рН ґрунтового розчину в той чи інший момент, але й мінливість цієї величини, її динаміка. Біологічні процеси, які відбуваються в ґрунті та зв'язані з утворенням і нейтралізацією кислот, хімічні та фізико-хімічні процеси, а також зміна вологості ґрунту зумовлюють до постійних та різких зсувів рН. Якщо би ґрунтовий розчин не визначався буферністю, тобто здатністю протидіяти зовнішнім чинникам, то, можливо, екосистеми не були б такими стійкими, а реакції в навколишньому середовищі спричинили б ланцюгову реакцію.

Буферність ґрунту переважно визначають за властивостями його твердої фази і, передусім, ґрунтових колоїдів. Кислота чи основа, яка утворюється в ґрунтовому розчині, миттєво вступає у взаємодію з ґрунтовими колоїдами – найактивнішою частиною твердої фази ґрунту. У результаті цієї взаємодії частина кислоти або основи зникає з розчину, нейтралізується і зсув реакції послаблюється.

Чорноземи, дернові ґрунти, солонці, що містять на поверхні багато катіонів (основ), дуже стійкі до підкислення. Підзолисті та червоноземи, навпаки, легко підкислюються. Ці властивості необхідно враховувати при застосуванні мінеральних добрив та хімічних меліорантів у сільсько-господарському виробництві. Необхідно пам'ятати, що тверда фаза ґрунту, окрім ґрунтових колоїдів, може містити і деякі інші чинники буферності: малорозчинні прості солі основного або кислого характеру; ці солі доволі легко взаємодіють з розчинами та послаблюють зсув реакції. Серед таких солей найбільшого значення набули CaCO_3 і MgCO_3 , наявність яких унеможливає зсуви реакції у бік підкислення. Своєрідним чинником формування кислотності ґрунтів та його буферності є потенційна кислотність як наслідок іонообмінної здатності ґрунтового вбирного комплексу.

Отже, буферні властивості ґрунтів за відношенням до кислоти чи лугу відіграють важливу роль у підтримці екологічної рівноваги як у профілі ґрунту, так і в ландшафті. Саме від цих властивостей залежить кількість кислотних та основних реагентів, які затримуються у ґрунті.

Буферність ґрунтів, як і кислотність оцінюють за екстенсивним та інтенсивним показниками. Екстенсивний показник (загальна буферність або ємність буферності) – це загальна кількість кислоти або основи, які потрібно додати до суспензії ґрунту або до витяжки з ґрунту для того, щоб змістити значення рН від *початкового відліку титрування* (рН ПВТ) до деякого заданого кінцевого значення, яке визначають метою та завданнями дослідження. Загальну буферність визначають у моль-екв кислоти або основи на одиницю маси ґрунту.

Інтенсивний показник (інтенсивність буферності) розраховують за рівнянням:

$$\beta = \frac{dC_i}{dpH},$$

де β – інтенсивність буферності;

dC_i – кількість доданої кислоти (C_A) або основи (C_B);

dpH – зміна рН, яка при цьому відбувається.

В експериментальних умовах інтенсивність буферності розраховують за формулою:

$$\beta = \frac{\Delta C_i}{\Delta pH},$$

де ΔC_i – кількість доданого в умовах дослідження реагента,

ΔpH – реальна зміна рН у системі, яка відбулася після додавання кислоти або основи.

Інтенсивність буферності зі зміною рН не залишається постійною величиною, отож будують графіки залежності інтенсивності буферності від рН. Обчислюють інтенсивність буферності у молях еквівалентів на одиницю маси ґрунту рН.

Вперше метод визначення рН-буферності для ґрунтів запропонував 1922 р. Аскіназі. Згодом цей метод було удосконалено і модифіковано багатьма дослідниками (Возбуцька, 1964; Губарева, 1967; Зайцева, 1987; Надточій, 1993 та ін.). Для визначення буферності найчастіше використовують метод О. Арреніуса і його три модифікації – Йенсена, Ремезова та Антипова-Каратаєва, Фірсової. Базуються вони на потенціометричному методі визначення рН ґрунтової суспензії або витяжки. Потенціометричне титрування полягає в тому, що до відомого об'єму витяжки або суспензії додають певну кількість титранту – кислоти або основи, після чого реєструють зміни в системі рН.

Дослід. Методика визначення кислотно-основної буферності ґрунтів потенціометричним титруванням за Арреніусом

Принцип методу: потенціометричне визначення кислотно-основної буферності ґрунтів базується на здатності ґрунтів протидіяти зміні рН

грунтової суспензії при дії зростаючої кількості 0,1 н розчину HCl і $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Величину протидії визначають за допомогою обчислення площі між кривою зміни рН ґрунтової суспензії та кривою буферності прожареного піску, до якого додають такі ж кількості розчину кислоти та основи.

Порядок виконання:

У декілька хімічних склянок об'ємом 50 мл вносять по 10 г ґрунту (дрібнозему). Потім у частину склянок додають певну кількість 0,1 н розчину HCl , а в інші – 0,1 н розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у зростаючому порядку. Об'єм рідини у склянці доводять до 20 мл дистильованою водою. Одержані розчини відповідають даним, наведеним у таблиці 26.

Суспензію у склянці перемішують і залишають у спокої на 1 годину. Після відстоювання суспензію відфільтровують і у фільтраті визначають рН потенціометричним методом. Такі ж операції виконують з прожареним піском або дистильованою водою.

Таблиця 26

Схема приготування зразків для аналізу

№ склянки	0,1 н $\text{Ca}(\text{OH})_2$, мл	0,1 н HCl , мл	Дист. вода, мл
1	10	-	10
2	8	-	12
3	6	-	14
4	4	-	16
5	2	-	18
6	0	-	20
7	-	2	18
8	-	4	16
9	-	6	14
10	-	8	12
11	-	10	10

Результати визначення заносять у таблиці 27, 28 та будують за даними криві буферності ґрунту та прожареного піску, як на рис. 17. Чим більша буферність ґрунту, тим наочніше крива буферності відставатиме від кривої буферності прожареного піску. Для оцінки буферності визначають буферну площу – площу між кривою буферності для певного ґрунту та кривою для піску. Цю площу розбивають на дві частини: для кислотної та лужної області. Чим більша буферна площа, тим сильніше ґрунт виявляє буферні властивості за відношенням до дії кислоти чи основи.

Оформлення результатів:

Таблиця 27

Результати визначення буферності _____
(назва ґрунту)

0,1 н HCl, мл	0	2	4	6	8	10
pH						
0,1 н Ca(OH) ₂ , мл	-	2	4	6	8	10
pH						

Таблиця 28

Результати визначення буферності прожареного піску

0,1 н HCl, мл	0	2	4	6	8	10
pH						
0,1 н Ca(OH) ₂ , мл	-	2	4	6	8	10
pH						

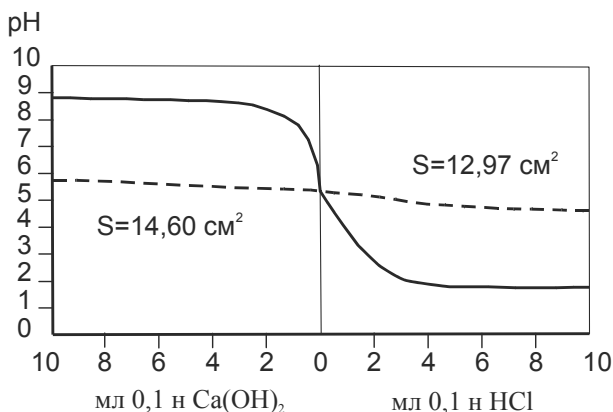


Рис. 17. Крива буферності чорнозему; - - - - ґрунт, - - - - - пісок

Обладнання: хімічна склянка, 50 мл; годинникове скло; технохімічні терези з точністю до 0,01 г; рН-метр; фільтр.

Реактиви: прожарений пісок; дистильована вода.

– Хлоридна кислота, 0,1 н: у мірну колбу об'ємом 1л помістити ліжку і фіксанал з хлоридною кислотою розбити, потім промити дистильованою водою 2–3 рази; об'єм у колбі довести до позначки за нижнім меніском;

– Гідроксид кальцію, 0,1 н: приготування розчину провести у мірній колбі об'ємом 1 л з фіксаналу.

Контрольні запитання:

1. Кислотно-основна буферність як ґрунтово-хімічний показник.
2. Які типи ґрунтів є стійкими до підкислення?
3. Які типи ґрунтів є стійкими до підлужнення?
4. Екстенсивний показник буферності ґрунтів?
5. Інтенсивний показник буферності ґрунтів?
6. Які речовини виявляють буферність?
7. Від чого залежить буферність ґрунтів?
8. Оцінка буферності ґрунту. Крива буферності ґрунту.
9. Принцип визначення буферності ґрунтів за Арреніусом.

Лабораторна робота № 14

Визначення вмісту рухомих форм важких металів у ґрунтах атомно-абсорбційним методом

Мета роботи: ознайомитися з атомно-абсорбційним методом аналізу на прикладі визначення вмісту рухомих форм важких металів у ґрунті та оцінити ступінь забруднення ґрунту важкими металами.

Метод: атомно-абсорбційний метод.

Важкі метали – це елементи з металічними властивостями, атомна маса яких – > 50 г/моль, а густина – > 5 г/см³. Це найтоксичніша група хімічних елементів. Вони володіють високою біологічною активністю, здатні акумулюватись у природних об'єктах.

Важкі метали, які потрапляють у ґрунт у складі різних хімічних сполук, можуть накопичуватись у ньому до високих рівнів, що небезпечно для нормального функціонування ґрунтової біоти. У малих концентраціях метали, як мікроелементи, необхідні для нормальної життєдіяльності мікроорганізмів. У високих концентраціях важкі метали негативно впливають на структуру і функції природних екосистем, змінюють біоценотичні угруповання ґрунту, функціонування яких забезпечує родючість ґрунту. Під впливом важких металів відбуваються порушення в структурі комплексу ґрунтових мікроорганізмів, пригнічення їхньої біохімічної діяльності, інгібування активності багатьох ферментів — фосфатаз, протеаз, дегідрогеназ, інвертаз та ін. Унаслідок зниження різноманітності і чисельності ґрунтових організмів зменшується швидкість деструкції органічної речовини та кругообігу біогенних елементів. Одним з небезпечних проявів негативного впливу важких металів на ґрунтову біоту є їхня здатність впливати на мутаційний процес у клітині. Генетична небезпека забруднень зумовлена дією власне важких металів, а також продуктів їхньої трансформації.

У ґрунтах визначають валовий вміст та рухомі форми мікроелементів. Методи підготовки проб для визначення валового вмісту мікроелементів ґрунтуються на повному розкладанні ґрунту, що полягає у спалюванні його органічної частини та руйнуванні мінеральної частини до утворення легкорозчинних солей, з подальшим їхнім переведенням у розчин. Для розкладання ґрунту використовують два способи: сплавлення та кислотну обробку.

Кислото-розчинні форми сполук важких металів видаляють з ґрунту екстракцією. Свого часу Я. В. Пейве, Г. Я. Рінкіс запропонували методику для визначення доступних форм сполук Кобальту та Купруму в ґрунтах нечорноземної зони. Сьогодні таку методику успішно застосовують для видалення елементів з ґрунту, які піддаються

техногенному впливу і забруднені сполуками Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Pb, Cd та ін. елементами.

Найінформативнішим показником стану мікроелементів у ґрунті є вміст їхніх рухомих форм. За цим показником визначають забезпеченість ґрунту мікроелементами. Рухомі форми металів видаляють з ґрунту найчастіше за допомогою буферних розчинів. У сильнозабруднених ґрунтах, деякі важкі метали можна визначити безпосередньо у водній витяжці, застосування атомно-абсорбційного методу передбачає їхнє попереднє концентрування. Результати визначення водорозчинних металів, одержані у такий спосіб, можуть бути завищеними, оскільки при фільтруванні ґрунтові колоїди ($d = 0,002$ мм) проходять через фільтр та викликають опалесценцію.

Дослід 1. Підготовка проби ґрунту для екстракції кислотнорозчинних форм сполук важких металів

Методика ґрунтується на екстракції сполук металів 1 М хлоридною або нітратною кислотами з подальшим їхнім кількісним визначенням.

Порядок виконання:

Повітряно-сухий ґрунт, просіяний через сито з діаметром отворів 1 мм, зважують на техніхімічних терезах та поміщають у конічну колбу об'ємом 250 мл. Ґрунт заливають 1,0 М розчином хлоридної кислоти при співвідношенні ґрунту до розчину 1:10. Вміст колби з ґрунтом збовтують упродовж 1 год на ротаторі або перемішують 5 хв та залишають на 24 год у спокої.

Одержану суспензію фільтрують через складчастий фільтр „біла стрічка”; перші порції фільтрату відкидають, у наступних визначають мікроелементи атомно-абсорбційним методом у полум'ї ацетилен-повітря, або будь-яким іншим методом.

Обладнання: терези; ротатор; колби конічні Ерленмейєра об'ємом 250 мл; лійки лабораторні; циліндри мірні об'ємом 50-100 мл; фільтри беззольні „біла стрічка”.

Реактиви: Хлоридна кислота, 1,0 М: 83,5 мл концентрованої кислоти ($\rho = 1,19$ г/см³) розвести дистильованою водою до 1 л.

Дослід 2. Підготовка проби ґрунту для екстракції рухомих форм сполук важких металів

Рухомі форми сполук Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Co у ґрунтах екстрагують ацетатно-буферним розчином з $\text{pH} = 4,8$. Метод використовують для некарбонатних та карбонатних ґрунтів.

Залежно від типу ґрунтів використовують чимало розроблених методів вивільнення рухомих форм. Деякі методи представлено у таблиці 29.

Порядок виконання:

Дрібнозем масою 5,0 г поміщають у колбу об'ємом 100 мл, доливають 50 мл ацетатно-амонійного буферного розчину з $\text{pH} = 4,8$. Суспензію збовтують упродовж 1 год на ротаторі або настоюють добу після 5-хвилинного перемішування. Одержану суспензію фільтрують через сухий складчастий беззольний фільтр „біла стрічка” в іншу колбу, споліскуючи першими порціями фільтрату посуд. В одержаному фільтраті визначають метали атомно-абсорбційним методом. Одночасно готують холосту пробу, виконуючи всі стадії аналізу.

При визначенні вмісту Cu, Ni, Cd, Pb, Co в ґрунтах унаслідок малого їхнього вмісту необхідно здійснити концентрування.

Концентрування проб здійснюють у випадку, якщо концентрація важких елементів у ґрунті наближена або нижча межі визначення. Концентрування здійснюють методом екстракції або методом випарювання.

Екстракційне концентрування полягає у переведенні іонних форм металів з водного розчину більшого об'єму в органічний розчин меншого об'єму.

Екстракційне концентрування проби: у склянку поміщають 100 мл аліквоти досліджуваних та стандартних розчинів (містить визначуваний іон вдвічі нижчий від рівня мінімального градуального розчину), доводять об'єм до 50 мл 1% розчином нітратної кислоти, додають по 10 мл лимонної кислоти, 2–3 краплі фенолфталеїну та приливають розчин аміаку до появи слабкорожевого забарвлення. Розчини переносять у ділильні лійки об'ємом 100 мл, доливають по 5 мл розчину диетилдитіокарбамату натрію і по 5 мл ефіру, збовтують суспензію упродовж 1 хв. Органічні екстракти збирають у колби й одразу закривають корком.

Концентрування випарюванням полягає у 5–10-кратному зменшенні об'єму розчину внаслідок повільного випарювання розчину на піщаній або водяній банях.

Концентрування проби випарюванням: у склянку об'ємом 50 мл поміщають аліквоти досліджуваних та стандартних розчинів (15–20 мл), додають по 1 мл нітратної кислоти (1:1) та нагрівають на піщаній бані до утворення вологих солей, які розчиняють у мінімальному об'ємі 1% розчином хлоридної кислоти та кількісно переносять тією ж кислотою у мірну колбу об'ємом 10–25 мл.

Методи вилучення рухомих форм мікроелементів з ґрунту

Елемент	Екстрагувальний розчин	Відношення ґрунт: розчин	Час взаємодії	Область використання	Автор методу
B	H ₂ O	1:5	5 хв при кип'ятінні	Усі ґрунти	Бергер та Труог
Mo	Оксалатний буферний розчин з pH = 3,3	1:10	1 год на ротаторі	Усі ґрунти	Грінг
Mn	0,1 н H ₂ SO ₄	1:10	1 год на ротаторі	ґрунти нечорноземної зони, червоноземи	Пейве та Рінкис
Cu	1 М HCl	1:10	1 год на ротаторі	ґрунти нечорноземної зони, червоноземи	Пейве та Рінкис
		1:20 для торф'яних ґрунтів			
Zn	1М KCl	1:10	1 год на ротаторі	ґрунти нечорноземної зони, червоноземи	Пейве та Рінкис
Co	1М HNO ₃	1:10	1 год на ротаторі	ґрунти нечорноземної зони, червоноземи	Пейве та Рінкис
		1:20 для торф'яних ґрунтів			
Mn, Zn, Cu, Co	1М ацетатно-амонійний буферний розчин з pH = 4,8	1:10	1 год на ротаторі	Карбонатні і некарбонатні ґрунти	Крупський та Александрова
Mn, Zn, Cu, Co	1М ацетатно-натрієвий буферний розчин з pH = 3,5	1:5	30 хв на ротаторі	Карбонатні ґрунти з вмістом CaCO ₃ < 25%	Круглова
	2М ацетатно-натрієвий буферний розчин з pH = 3,5	1:5		Карбонатні ґрунти з вмістом CaCO ₃ > 25%	
Mn, Zn, Cu, Co, Mo	1М ацетатно-амонійний буферний розчин з pH = 4,5	1:5	Перемішати і добувати	Дерново-підзолисті ґрунти	Соловйов
	1М ацетатно-амонійний буферний розчин з pH = 4,5 з ЕДТА				

Обладнання: терези; ротатор; колби конічні Ерленмейєра об'ємом 100 мл та 250 мл; лійки лабораторні; циліндри мірні об'ємом 50-100 мл; фільтри беззолні „біла стрічка”; лійки об'ємом 100 мл з поділками.

Реактиви:

- Аміак (25% розчин, $\rho = 0,91 \text{ г/см}^3$);
- Ацетатна кислота (льодяна, 98%, $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$);
- Ізоаміловий ефір оцтової кислоти або бутиловий ефір ацетатної кислоти (ч.).
- Буферний розчин ацетат-амонійний, 1 М з рН = 4,8: у колбу, заповнену дистильованою водою на $\frac{1}{2}$, додають 108 мл льодяної оцтової кислоти та 75 мл концентрованого водного розчину аміаку. Після охолодження розчин доводять до позначки дистильованою водою. Вимірюють рН і при необхідності доводять його до рН = 4,8 за допомогою хлоридної кислоти або гідроксиду натрію.
- Лимонна кислота, 0,5%, свіжоприготовлений: 0,5 г лимонної кислоти розчинити в 100 г дистильованої води.
- Натрій N,N-діетилдитіокарбамат, ч.д.а., 0,5%, свіжоприготовлений: 0,5 г натрій N,N-діетилдитіокарбамату розчинити в 100 г дистильованої води.

Дослід 3. Визначення вмісту металів атомно-абсорбційним методом

Метод ґрунтується на вимірюванні поглинання електромагнітного резонансного випромінювання вільними атомами металу.

Атомно-абсорбційна спектрофотометрія (ААС) ґрунтується на явищі селективного вбирання (абсорбції) резонансного випромінювання визначуваного елемента атомною парою досліджуваної сполуки. Цей метод відрізняється від традиційних простотою у виконанні та високою відтворюваністю, а також відзначається низьким порогом визначення (0,1–0,01 мкг/мл). Принципову схему атомно-абсорбційного спектрофотометра наведено на рис. 18, зовнішній вигляд спектрофотометрів – на рис. 19. Перетворення аналізованої проби з рідкого стану в атомну пару відбувається в атомізаторі (полум'ї). Пару вводять в аналітичну зону атомізатора, просвічують джерелом випромінювання з лінійним спектром випромінюваного атома.

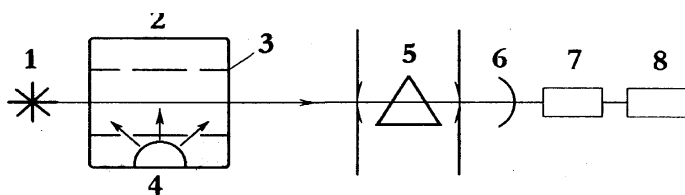
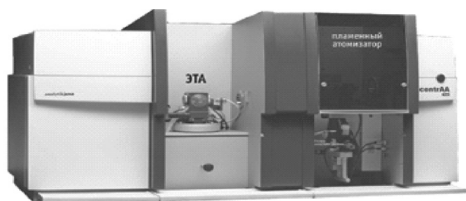


Рис. 18. Принципова схема атомно-абсорбційного спектрофотометра:

- 1 – джерело резонансного випромінювання; 2 – атомізатор;
 3 – аналітична зона; 4 – монохроматор; 5 – фотопомножувач;
 6 – підсилювач; 7 – реєстратор; 8 – проба



a



б

Рис. 19. Атомно-абсорбційні спектрофотометри різної серії

Найрозповсюдженішим джерелом резонансного випромінювання для ААС є лампа з порожнистим катодом, виготовлена з необхідного металу. Спектр лампи містить лінії металу катода та газ (наприклад, неон), яким заповнено лампу. Точність та чутливість аналізу залежить від стабільності випромінювання лампи. Визначення таких елементів, як Арсен, Сурма, Вісмут, Селен та Телур, не можна здійснити з лампою з порожнистим катодом, оскільки лампа не відповідає високій стабільності та надійності. У цьому випадку використовують височастотні

безелектродні лампи, що мають форму кварцового або скляного балона, в який введено відповідний метал чи його сполуку та інертний газ, що підтримує розряд на лампі.

Атомізатором в ААС є полум'я або електротермічний атомізатор. У практиці найчастіше застосовують полуменевий атомізатор, який одержують спалюванням горючого газу (ацетилену) та газу-окисника (кисню повітря, кисню, оксиду нітрогену(I)). Аналітичною зоною в ньому є ділянка над газовим пальником, через який проходить промінь від джерела випромінювання. Атомізатор використовують для одержання атома речовини. Для цього розчин розпилюють потоком газу та рівномірно вводять у полум'я у вигляді аерозолі. Залежно від складу та температури полум'я речовина піддається ряду перетворень, що супроводжується процесами атомізації, іонізації, утворенням термостійких хімічних оксидів або важкодисоційованих комплексів.

Монохроматор в ААС забезпечує високу селективність вбирання та визначення, оскільки відокремлює вибрану спектральну лінію атома від інших ліній (молекулярних спектрів та фону) у джерелі випромінювання. В атомно-абсорбційних спектрофотометрах використовують монохроматори, які виділяють спектральну смугу шириною 0,2 – 2,0 нм в інтервалі від 190 нм до 850 нм.

Детектором випромінювання слугує фотоелектронний помножувач. Фотострум з фотоелектронного помножувача після підсилення та логарифмування потрапляє на реєстратор.

Закон атомного поглинання характеризується експоненціальним послабленням інтенсивності випромінювання світла I , що проходить, залежно від довжини поглинального шару атомної пари (довжини атомізатора) l та концентрації атомів визначуваного елемента C . У певному інтервалі концентрацій визначуваної речовини, довжини поглинального шару та властивостей джерела резонансного випромінювання, поглинання випромінювання атомами відбувається за **законом Бугера-Ламберта-Бера**:

$$I = I_0 10^{-k \cdot C \cdot l};$$
$$\lg(I / I_0) = k \cdot C \cdot l,$$

де I_0 – інтенсивність випромінювання до взаємодії;

I – інтенсивність випромінювання після взаємодії з атомами (після проходження через атомізатор);

k – атомний коефіцієнт поглинання, що залежить від довжини хвилі та лінії поглинання;

C – концентрація визначуваної речовини, моль/л;

l – довжина поглинаючого шару атомної пари, см.

Величину $\lg(I/I_0)$ називають атомним поглинанням та позначають символом A ($A = k \cdot C \cdot l$).

Перешкоди, які виникають під час атомно-абсорбційного аналізу ґрунтів. Перешкоди – це процеси, що зумовлюють посилення або послаблення атомного поглинання і зумовлюють до збільшення або зменшення реальної концентрації визначуваного металу. При визначенні елементів ААС можна виокремити 5 груп перешкод: 1) спектральні перешкоди; 2) фонові перешкоди (неселективне вбирання); 3) іонізаційні перешкоди; 4) перешкоди, пов'язані з різними фізичними властивостями розчинів; 5) хімічні перешкоди.

Спектральні перешкоди зумовлені явищем вбирання випромінювання не лише резонансної лінії визначуваного елемента, але й атомами інших елементів з близькою довжиною хвилі. Такі перешкоди в ААС трапляються зрідка, оскільки лінії поглинання мають незначну ширину, а лампи з порожнистим катодом не випромінюють світла, яке б накладалось на ці лінії.

Неселективне поглинання випромінювання виникає в результаті світлорозсіювання, молекулярного поглинання, а також поглинання полум'ям. Світлорозсіювання та молекулярне поглинання виникає при неповній атомізації проби і спричинене присутністю в аналітичній зоні твердих часточок та молекул основної речовини проби. Наявність неселективного поглинання зменшує чутливість аналізу, отож його намагаються зменшити або усунути взагалі певними способами. З цією метою використовують коректор фона, наприклад, дейтерієву лампу.

Іонізаційні перешкоди спричинені зниженням кількості нейтральних атомів в аналітичній зоні атомізатора в результаті їхнього перетворення у позитивно заряджені іони під дією температури полум'я. В цьому випадку інтенсивність поглинання резонансного випромінювання зменшується. Такий вид перешкод виникає при визначенні елементів з низькими потенціалами іонізації (лужні та лужноземельні метали: $\text{Na}^0 - \text{Ie} \rightarrow \text{Na}^+$). Іонізаційним буфером слугують розчини солей цезію, літію та калію.

Перешкоди, що виникають внаслідок різних фізичних властивостей розчинів (в'язкості, поверхневого натягу), можна контролювати, якщо склад стандартних розчинів солей та досліджуваного розчину з певним вмістом елемента близькі.

Хімічні перешкоди виникають за наявності важкодисоційованих сполук визначуваного елемента в аналітичній зоні атомізації. Такі сполуки виникають у полум'ї при розпиленні розчину. Це зумовлює до зниження кількості вільних атомів визначуваного елемента. Типовим проявом хімічних перешкод є зниження сигналу при визначенні Алюмінію, Молібдену, Ванадію в результаті утворення стійких оксидів.

Для усунення використовують високотемпературне полум'я, енергія якого достатня для розщеплення цих сполук і атомізації проби; додають маскувальні речовини, які реагують зі сторонніми елементами. Прикладом при аналізі ґрунтів є введення до досліджуваного розчину лантану, який усуває депресивні властивості Фосфору, Силіцію та Алюмінію.

Дослід 4. Визначення концентрації важких металів у ґрунті

Визначення важких металів проводять за найбільш чутливою лінією атома елемента. Визначення металів у розчині ґрунтується на вимірюванні атомного поглинання атомної пари металу в полум'ї в процесі поглинання монохроматичного потоку світла з певною довжиною хвилі: для Цинку при 213,9 нм, Кадмію – 228,8 нм, Нікелю – 232,0 нм, Плюмбуму – 283,3 нм, Кобальту – 240,7 нм, Купруму – 324,8 нм.

Порядок виконання:

Готують п'ять стандартних розчинів визначуваного металу з концентрацією (C , мкг/мл): 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5. З цією метою у мірні колби місткістю 100 мл вносять, відповідно, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл робочого стандартного розчину металу.

Вмикають спектрофотометр і прогрівають електронну систему приладу 10–15 хв. Обирають аналітичну лінію визначуваного металу і домагаються максимального значення сигналу від джерела монохроматичного випромінювання. Запускають газорозпилювальну систему, запалюють полум'я і встановлюють покази приладу на „нуль” дистильованою водою. Потім у порядку зростання концентрації вимірюють абсорбцію стандартних розчинів порівняння, періодично перевіряючи „нуль”. Після завершення градування приладу в полум'я розпилюють ґрунтову витяжку та вимірюють атомне поглинання.

За одержаними значеннями A та відповідних концентрацій стандартних розчинів будують градувальний графік у координатах $A - C$, параметри якого обчислюють способом найменших квадратів. За рівнянням прямої графіка $A = a + b \cdot C$ обчислюють концентрацію досліджуваного металу:

$$C_1 \text{ (Me}^+ \text{ ґрунтовій витяжці), мкг/мл} = \frac{A - a}{b} ;$$

$$C \text{ (Me}^+ \text{ у ґрунті), мг/кг} = \frac{(C_1 - C_0) \cdot V}{m_{\text{гр}}} ,$$

де A – атомне поглинання ґрунтової витяжки;

a – параметр графіка, що перетинає вісь OX ;
 b – параметр графіка, який визначають за кутом нахилу кривої ($b = \operatorname{tg} \alpha$);
 V – об'єм ґрунтової витяжки, мл;
 $m_{\text{гр}}$ – наважка ґрунту, г;
 C_1 – концентрація елемента в ґрунтовій витяжці, мкг/мл;
 C_0 – концентрація елемента в холостій пробі, мкг/мл;
 $C(\text{Me}^+ \text{ у ґрунті})$ – масова частка елемента у ґрунті, мг/кг.

Обладнання: атомно-абсорбційний спектрофотометр; аналітичні терези або торсійні терези; хімічні склянки, 200–250 мл; мірні колби, 100 мл; годинникове скло; шпатель; піпетки, 5–10 мл.

Реактиви: Стандартні розчини металів містять 1000 мкг/см³ елемента. Зберігають стандартні розчини в герметично закритій скляній або поліетиленовій посудині впродовж 1 року.

- *Розчин Цинку*, 1000 мкг/см³: наважку 1,000 г металічного цинку поміщають у склянку об'ємом 100 мл та додають 20 мл розчину нітратної кислоти (1:1). Розчин нагрівають на піщаній бані до повного розчинення металу. Розчинений метал кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 1 л та доводять до позначки 1% розчином нітратної кислоти.
- *Розчин Плюмбуму*, 1000 мкг/см³: наважку 1,000 г металічного плюмбуму поміщають у склянку об'ємом 100 мл, розчиняють у 30 мл розчину нітратної кислоти (1:1) на піщаній бані. Розчинений плюмбум кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 1 л та доводять до позначки 1% розчином нітратної кислоти.
- *Розчин Купруму*, 1000 мкг/см³: 3,798 г нітрату купруму ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) поміщають у склянку об'ємом 100 мл, розчиняють у дистильованій воді та кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 1 л. У колбу додають 500 мл дистильованої води, 82 мл концентрованої хлоридної кислоти та доводять до позначки дистильованою водою.
- *Розчин Кадмію*, 1000 мкг/см³: наважку 1,142 г оксиду кадмію (CdO) поміщають у склянку місткістю 100 мл, розчиняють у 20 мл нітратної кислоти (1:1) та кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 1 л. Об'єм у колбі доводять до позначки 1% розчином нітратної кислоти.
- *Розчин Нікелю*, 1000 мкг/см³: наважку 4,953 г нітрату нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) поміщають у склянку місткістю 100 мл, розчиняють у дистильованій воді та кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 1 л, доводять об'єм до позначки 1% розчином нітратної кислоти.

- *Розчин Кобальту*, 1000 мкг/см³: наважку 4,769 г сульфату кобальту (CoSO₄·7H₂O) поміщають у склянку місткістю 100 мл, розчиняють у дистильованій воді та кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 1 л. Додають 50 мл нітратної кислоти (1:1) та доводять об'єм у колбі до позначки дистильованою водою.

Для приготування робочих стандартних розчинів з $C_m = 100$ мкг/мл стандартні розчини розводять в 10 разів 1% розчином нітратної кислоти. З них готують розчини порівняння так, щоб у кінцевому об'ємі концентрація металів не виходила за межі таких діапазонів визначуваних металів: для Цинку – (0,1 – 10); для Купруму – (0,05 – 5); для Нікелю та Плюмбуму – (0,1 – 5); для Кадмію – (0,02 – 1) мкг/см³.

Контрольні запитання:

1. Важкі метали, їхній вплив на ґрунтову біоту.
2. Форми існування важких металів у ґрунтах. Методи їхнього вилучення з ґрунту. Умови та способи консервування проби.
3. Принцип атомно-абсорбційної фотометрії. Основний закон атомного поглинання. Будова атомно-абсорбційного спектрофотометра.
4. Умови визначення важких металів ААС. Способи визначення концентрації елементів атомно-абсорбційним методом.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Агрохимические методы исследования почв. – М. : Изд-во МГУ, 1975. – 655 с.
2. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л.Н. Александрова. – Л. : Наука, 1980. – 288 с.
3. *Антипов-Каратаев И.Н.* К вопросу о генезисе глинистых материалов при выветривании первичных минералов / И.Н. Антипов-Каратаев., Г.М. Кадер. // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. – 1956. – Т. 51. – С. 98–157.
4. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 487 с.
5. *Аскинази Д.Л.* Фосфатный режим и известкование почв с кислой реакцией / Д.Л. Аскинази. – М.-Л. : Изд. СССР, 1949. – 215 с.
6. *Вернадский В.И.* Проблемы биогеохимии / В.И. Вернадский // Тр. биогеохим. лабор. Т. 16. – М. : 1980. – 320 с.
7. *Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения / В.И. Вернадский. – М. : Наука, 1987. – 339 с.
8. *Вильямс В.Р.* Почвоведение / В.Р. Вильямс. – М. : Сельхозгиз, 1947. – 456 с.
9. *Виноградов А.В.* Геохимия редких и рассеяных элементов / А.В. Виноградов. – М. : Сельхозгиз, 1950. – 228 с.
10. *Возбуцкая А.Е.* Химия почвы / А.Е. Возбуцкая. – М. : Высшая школа, 1964. – 380 с.
11. *Воробьева Л.А.* Теория и методы химического анализа почв / Л.А. Воробьева. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1995. – 134 с.
12. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв : учебник / Л.А. Воробьева. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1998. – 272 с.
13. *Воробьева Л.А.* Потенциальная кислотность почв: понятия, показатели / Л.А. Воробьева, А.А. Авдоськин // Почвоведение. – 2006. – №4. – С. 421–431.
14. *Воробьева Л.А.* Показатели химического состояния засоленных почв. / Л.А. Воробьева, Д.С. Орлов // Освоение засоленных земель в условиях орошения. – Новочеркасск, 1984. – С.23–33.
15. *Гагарина Э.И.* Опыт изучения выветривания обломков карбонатных пород в почве / Э.И. Гагарина // Почвоведение. – 1968. – № 9. – С. 117–126.
16. *Гедройц К.К.* Избранные сочинения / К.К. Гедройц. – Т. II. – М. : Сельхозгиз, 1955. – 562 с.
17. *Герасимов И.П.* Основы почвоведения и география почв / И.П. Герасимов, М.А. Глазовская. – М. : Географгиз, 1960. – 491 с.

18. *Глазовская М.А.* Общее почвоведение и география почв: Учебник для студентов географов вузов / М.А. Глазовская. – М. : Высшая школа, 1981. – 400 с.
19. *Глинка Н.Л.* Общая химия / Н.Л. Глинка. – М. : Госхимиздат, 1960. – 732 с.
20. *Гоголев И.Н.* Бурые горно-лесные почвы Советских Карпат / И.Н. Гоголев : автореф. дис.... д-ра с.-х. наук. Львов, 1965. – 48 с.
21. *Горбунов Н.И.* Высокодисперсные минералы и методы их изучения / Н.И. Горбунов. – М. : АН СССР, 1963. – 283 с.
22. *Гринченко Т.А.* Потенциальная буферная способность основных типов почв УССР относительно калия и ускоренный метод обработки результатов ее определения / Т.А. Гринченко // Агрохимия. – 1982. – № 1. – С. 115–120.
23. *Гришина Л.А.* Система показателей гумусного состояния почв / Л.А. Гришина, Д.С. Орлов // В кн. : Проблемы почвоведения. – М. : Наука, 1978. – С. 42–47.
24. *Ґрунтознавство : підручник / Д.Г. Тихоненко, М.О. Горін, М.І. Лактіонов та ін. ; за ред. Д.Г. Тихоненка.* – К. : Вища освіта, 2005. – 703 с. : іл.
25. *Дмитриев Е.А.* Математическая статистика в почвоведении / Е.А. Дмитриев. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1972. – 292 с.
26. *Добрицкая Ю.И.* Экспресс-метод полного валового анализа почв / Ю.И. Добрицкая. – М. : Почв. ин-т им. В. В. Докучаева ВАСХНИЛ, 1973. – 47 с.
27. *Добровольский В.В.* Основы биогеохимии / В.В. Добровольский. – М. : Высшая школа, 1998. – 413 с.
28. *Добровольский В.В.* Геохимия почв и ландшафтов / В.В. Добровольский // Изб. тр. Т. II. – М.: Научный мир, 2009. – С. 670–751.
29. *Добровольский Г.В.* Принципы и задачи почвенного мониторинга / Г.В. Добровольский, Д.С. Орлов, Л.А. Гришина // Почвоведение. – 1983. – №11. – С. 8-16.
30. *Докучаев В.В.* Русский чернозем / В.В. Докучаев. Избранные сочинения. – М., 1948. – Т.1. – С. 27, 334, 414, 424, 428.
31. *Доспехов Б.А.* Методика полевого опыта (С основами статистической обработки результатов исследований) / Б.А. Доспехов. – 4-е изд. перераб. и доп. – М. : Колос, 1979. – 416 с.
32. *Драчев С.М.* К изучению мобильности фосфатов почвы / С.М. Драчев // Научно-агрономический журнал. – 1928. – № 9. – С. 587–601.
33. *Дюшофур Ф.* Основы почвоведения. Эволюция почв / Ф. Дюшофур. – М. : Прогресс, 1970. – 591 с.

34. Зонн С.В. Железо в почвах (генетические и географические объекты) / С.В. Зонн. – М. : Наука, 1982. – 207 с.
35. Зонн С.В., Травлев А.П. Алюминий. Роль в почвообразовании и влияние на растения. Днепропетровск: Изд-во ДГУ, 1992. – 224 с.
36. Канунникова Н.А. Термодинамические потенциалы и показатели буферных свойств почв / Н.А. Канунникова. – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 102 с.
37. Карпачевский Л.О. Экологическое почвоведение / Л.О. Карпачевский. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1993. – 184 с.
38. Кауричев И.С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв / И.С. Кауричев, Д.С. Орлов. – М., 1982. – 234 с.
39. Кирильчук А.А. Дерново-карбонатні ґрунти (рендзини) Малого Полісся : монографія / А.А. Кирильчук, С.П. Позняк. – Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2004. – 180 с.
40. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова / В.А. Ковда. – М. : Наука, 1985. – 263 с.
41. Ковда В.А. Основы учения о почвах. Общая теория почвообразовательного процесса / В.А. Ковда. – М. : Наука, 1973. – Кн.1. – 446 с.
42. Кононова М.М. Органическое вещество почвы / М.М. Кононова. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – 314 с.
43. Кононова М.М. Изменение в содержании и составе органического вещества при окультуривании почв / М.М. Кононова, Н.А. Панова, Н.П. Бельчикова // Почвоведение. – 1949. – №1. – С. 25–32.
44. Коссович П.С. К вопросу о влиянии углекислого кальция на быстроту разложения органических веществ / П.С. Коссович, Н.К. Третьяков // Журн. Опытной Агрономии. – 1902. – Т.III. – С. 338.
45. Кудрин С.А. О методике определения в почвах карбонатов кальция и магния / С.А. Кудрин // Почвоведение. – 1938. – №9. – С. 1191–1194.
46. Кулаковская Т.Н. Оптимизация агрохимической системы почвенного питания растений / Т.Н. Кулаковская. – М. : Агропромиздат, 1990. – 219 с.
47. Лебедев В.И. О некоторых факторах, определяющих миграцию щелочных и щелочноземельных элементов в зоне гипергенеза / В.И. Лебедев // Геохимия. – 1957. – №6. – С. 78–84.
48. Лебедева И.И. Агрогенно-преобразованные почвы: эволюция и систематика / И.И. Лебедева, В.Д. Тонконогов, Л.Л. Шишов и др. // Почвоведение. – 1996. – №3. – С. 351–358.
49. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия, 1979. – 480 с.

50. Методы расчета аналитических данных с учетом физических свойств почв. – М., 1979. – 45 с.
51. *Минеев В.Г.* Агрохимия и биосфера / В.Г. Минеев. – М. : Колос, 1984. – 246 с.
52. *Минеев В.Г.* Агрохимия / В.Г. Минеев. – М. : Изд-во МГУ, 1990. – 560 с.
53. *Мякина Н.Б.* Методическое пособие для чтения результатов химических анализов почв / Н.Б. Мякина, Е.В. Аринушкина. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 62 с.
54. *Никитин Б.А.* Методы определения содержания гумуса в почве / Б.А. Никитин // Агрохимия. – 1972. – №3. – С. 123–125.
55. *Никитина А.П.* Минералого-геохимические закономерности формирования профилей и полезных ископаемых коры выветривания / А.П. Никитина, И.В. Витовская, К.К. Никитин. – М. : Наука, 1971. – С. 52–53.
56. *Носко Б.С.* Современные и перспективные задачи по управлению плодородием почв Украинской ССР / Б.С. Носко, В.В. Медведев, Р.С. Трускавецкий, Г.Я. Чесняк // Почвы Украины и повышение их плодородия. – К. : Урожай, 1988. – Т.2. – С. 161–173.
57. *Обухов А.И.* Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях / А.И. Обухов, И.О. Плеханова. – М. : Изд-во МГУ, 1991. – 184 с.
58. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д.С. Орлов. – М. : Изд-во МГУ, 1990. – 180 с.
59. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв / Д.С. Орлов. – М. : Изд-во МГУ, 1974. – 112 с.
60. *Орлов Д.С.* Химия почв / Д.С. Орлов. – М. : Изд-во МГУ, 1992. – 400 с.
61. *Орлов Д.С.* Химия почв: Учебник / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, Н.И. Суханова. – М. : Высшая школа, 2005. – 558 с.: ил.
62. *Орлов Д.С.* Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов / Д.С. Орлов, О.Н. Бирюкова, М.С. Розанова // Почвоведение. – 2004. – №8. – С. 918–926.
63. *Орлов Д.С.* Практикум по химии гумуса : учеб. пособие / Д.С. Орлов, Л.А. Гришина. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1981. – 272 с.
64. *Орлов Д.С.* Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская. – М. : Высш. шк., 2002. – 320 с.
65. *Отто М.* Современные методы аналитической химии (в 2-х томах) / М. Отто. – М. : Техносфера, 2003. – 416 с.
66. *Панников В.Д.* Почва, климат, удобрение, урожай / В.Д. Панников, В.Г. Минеев. – М. : Агропромиздат, 1987. – 286 с.

67. *Панников Н.С.* Неспецифические соединения почвенного гумуса / Н.С. Панников, Л.К. Садовникова, Е.В. Фридланд. – М. : Изд-во МГУ, 1984.
68. *Пейве Я.В.* Биохимия почв / Я.В. Пейве. – М., 1961. – 478 с.
69. *Позняк С.П.* Орошаемые черноземы юго-запада Украины / С.П. Позняк. – Львов : ВНТЛ, 1997. – 240 с.
70. *Полузеров Н.А.* К методике количественной оценки процесса почвообразования на основе химического анализа / Н.А. Полузеров // Почвоведение. – 1970. – № 9. – С. 26–33.
71. *Полынов Б.Б.* Валовой почвенный анализ и его толкование / Б.Б. Полынов // Почвоведение. – 1944. – №10. – С. 482–490.
72. *Пономарева В.В.* Гумус и почвообразование / В.В. Пономарева, Т.А. Плотникова – Л. : Наука, 1980. – 319 с.
73. Почвоведение / Под ред. И.С. Кауричева. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Агропромиздат, 1989. – 719 с.
74. Почвоведение : В 2 ч. / Под ред. В. А. Ковды, Б. Г. Розанова. – Ч.1. Почва и почвообразование / Г. Д. Белицина, В. Д. Василевская, Л. А. Гришина и др. – М. : Высшая школа, 1988. – 400 с.
75. Почвоведение : В 2 ч. / Под ред. В. А. Ковды, Б. Г. Розанова. – Ч.2. Типы почв, их география и использование. – М. : Высшая школа, 1988. – 368 с.
76. *Перельман А.И.* Геохимия / А.И. Перельман. – М. : Высшая школа, 1989. – 400 с.
77. *Растворова О.Г.* Химический анализ почв / О.Г. Растворова, Д.П. Андреев, Э.И. Гагарина и др. – СПб. : Изд-во СПб ГУ, 1995. – 263 с.
78. *Реймерс Н.Ф.* Природопользование / Н.Ф. Реймерс. – М. : Мысль, 1990. – 639 с.
79. *Ремезов Н.П.* Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв / Н.П. Ремезов. – М. : Наука, 1957. – 285 с.
80. *Ремезов Н.П.* Химия и генезис почв / Н.П. Ремезов. – М., 1989. – 438 с.
81. *Роде А.А.* Генезис почв и современные процессы почвообразования / А.А. Роде. – М. : Наука, 1984. – 256 с.
82. *Роде А.А.* Система методов исследования в почвоведении / А.А. Роде. – Новосибирск : Наука, 1971. – 92 с.
83. *Роде А.А.* Почвоведение: Учебник для лесохозяйственных вузов / А.А. Роде, В.Н. Смирнов. – 2-е изд., исправ. и доп. – М. : Высшая школа, 1972. – 480 с.
84. *Розанов Б.Г.* Генетическая морфология почв / Б.Г. Розанов. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1975. – 293 с.
85. *Самойлова Е.М.* Почвообразующие породы / Е.М. Самойлова. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1983. – С. 6–11, 146–154.
86. *Сибирцев Н.М.* Избранные сочинения. – Т.2. Почвоведение и борьба с засухой / Н.М. Сибирцев. – М. : Госсельхозиздат, 1953. – С. 14, 336.

87. *Соколов А.В.* Определение в почве активного алюминия / А.В. Соколов // Химизация соц. земледелия. – 1939. – №7. – С. 70–71.
88. *Соколова Т.А.* Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв / Т.А. Соколова, С.Я. Трофимов. – М. : Университетская книга, 2009. – 172 с.
89. *Соколова Т.А.* Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе : учебное пособие / Т.А. Соколова, И.И. Толпешта, С.Я. Трофимов. – Тула : Гриф и К, 2007. – 96 с.
90. *Соколовский А.Н.* Почвоведение и агрохимия / А.Н. Соколовский. – К. : Урожай, 1971. – 368 с.
91. *Тарасова В.В., Малиновський А.С., Рибак М.Ф.* Екологічна стандартизація і нормування антропогенного навантаження на природне середовище : навч. посібник / В.В. Тарасова, А.С. Малиновський, М.Ф. Рибак ; за ред. проф. В.В. Тарасової. – . – К. : Центр учбової літератури, 2007. – 276 с.
92. *Тейт Р.* Органическое вещество почвы / Р. Тейт – М. : Мир, 1991. – 400 с.
93. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.А. Воробьевой. – М. : ГЕОС, 2006. – 400 с.
94. *Трускавецький Р.С.* Буферна здатність ґрунтів та їх основні функції / Р.С. Трускавецький. – Х. : Нове слово, 2003. – 225 с.
95. *Тюрин И.В.* Органическое вещество почвы / И.В. Тюрин. – М. : Сельхозиздат, 1957. – 287 с.
96. *Тюрин И.В.* Химическая природа фульвокислот почвенного гумуса // Вопросы генезиса и плодородия почв / И.В. Тюрин. – М. : Наука, 1966. – С. 154.
97. Физико-химические методы исследования почв / Под. ред. Н. Г. Зырина, Д. С. Орлова. – М. : Изд-во МГУ, 1980. – 382 с.
98. Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України / За ред. А. І. Фатєєва і Я. В. Пашенко. – Харків – 2003. – 117 с.
99. *Фридланд В.М.* Влияние степени выветрелости почвообразующих пород на процессы формирования почв в различных биоклиматических зонах / В.М. Фридланд // Почвоведение. – 1970. – №12. – С. 5–16.
100. *Чернов В.А.* О природе почвенной кислотности / В.А Чернов. – М.-Л. : АН СССР, 1947. – 188 с.
101. *Шварценбах Г.* Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашке. – М. : Химия, 1970. – 360 с.
102. *Altemüller H.J.* Beitrag zum mikromorphologischen Differenzierung von durchschlämmter Parabraunerden, Podzol-Braunerde und Humus-Podzol / H.J. Altemüller // Düng. Bodenk, Bd.98. – 1962. – H.3. – S. 3-11.

103. *Beckett P.H.T.* Studies on soil potassium. Part II: The “immediate” Q/I Relations of labile potassium in the soil / P.H.T. Beckett // *Soil Sci.* – 1964. – V. 15. – № 1. – P. 9–23.
104. *Coleman Ch.* Now air fertilizes // *Organ. Gard. and Farm.* – 1959. – V. 6. – № 4. – P. 100–102.
105. *Duchaufour Ph.* *Pedologie-Pédogenese et Classification* / Ph. Duchaufour. – 2nd Edition. Masson, 1983. – 348 p.
106. *Duchaufour Ph.* Note sur une methode d extraction combine de l aluminium et du fer libres dans les sols / Ph. Duchaufour, B. Souchier // *Science du sol.* – 1966. – № 1. – P. 17–29.
107. *Edwards A.P.* Microaggregates in soil / A.P. Edwards, S.A. Bremner. – *J. Soil Sci.*, 1s, 1967. – P. 64–73.
108. *Jenny H.* Behavior of potassium and sodium during the process of soil formation / H. Jenny. *Missouri Agric. Exp. Sta. Res. Bull.*, – 1931. – № 162.
109. *Jensen H.E.* Phosphate potential and phosphate capacity of soils / H.E. Jensen // *Plant and soil.* – 1970. – V. 33. – № 1. – P. 17–29.
110. *Methods of Soil Analysis.* – Part. USA: *Agronomy Monograph.* – № 9. – 2nd Edition. – 1982. – P. 117–118.
111. *Physical and chemical methods of soil and water analysis* // *FAO soils bulletin.* – № 10. – Rome, 1984. – 275 p.
112. *Scheffer F.* *Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde* / F. Scheffer, P. Schachtschabel // 1 Teil, 5 Auflg., Stuttgart, 1960. – 116 s.
113. *Schwertmann U.* Protonen buffersubstanzen in Boden / U. Schwertmann, P. Susser, L. Natscher // *Pflanz. ernähr. und Bodenkund.* – 1987. – Bd. 150 (3).
114. *Shnitzer M.* Organo-metallie interactions in soils: Reactions between different forms of iron and aluminium and the organic Matter of a podsol Bh horizon / M. Shnitzer, S. Skinner // *Soil. Sci.* – 1963. – V. 96. – № 3. – P. 181–186.
115. *Ulrich B.* *Boden und Pflanze* / B. Ulrich. – Stuttgart, 1961. – 114 s.

Додатки

Додаток А

Атомні маси¹ і вміст хімічних елементів у ґрунтах²

Елемент	Символ	Атомна маса	Вміст хімічних елементів, мг/кг	
			Середній	Варіації вмісту
1	2	3	4	5
Алюміній	Al	26,98154	71 000	10 000 – 300 000
Арсен	As	74,9216	5	1 – 50
Аурум	Au	196,9665	-	-
Барій	Ba	137,33	430	100 – 3 000
Берилій	Be	9,01218	6	0,1 – 40
Бісмут	Bi	208,9804	-	-
Бор	B	10,811	10	2 – 100
Бром	Br	79,904	5	1 – 10
Ванадій	V	50,9415	100	20 – 500
Вольфрам	W	183,85	-	-
Галій	Ga	69,723	14	5 – 70
Германій	Ge	72,59	1	1 – 50
Гідроген	H	1,00794	-	-
Іод	I	126,9045	5	0,1 – 40
Індій	In	114,82	-	-
Іридій	Ir	192,22	-	-
Ітрій	Y	88,9059	50	50 – 250
Кадмій	Cd	112,41	0,06	0,01 – 0,70
Калій	K	39,0983	8 300	400 – 30 000
Кальцій	Ca	40,078	13 700	7 000 – 50 000
Карбон	C	12,011	20 000	-
Кобальт	Co	58,9332	8	1 – 40
Купрум	Cu	63,546	30	2 – 100
Лантан	La	138,9055	30	2 – 100
Літій	Li	6,941	20	5 – 200

Закінчення дод. А

1	2	3	4	5
Магній	Mg	24,305	5 000	600 – 6 000
Манган	Mn	54,938	600	20 – 3 000
Меркурій	Hg	200,59	0,03	0,01 – 0,3
Молібден	Mo	95,94	2	0,2 – 5
Натрій	Na	22,98977	6 300	750 – 7 500
Нікол	Ni	58,69	40	5 – 500
Нітроген	N	14,0067	1 400	200 – 4 000
Оксиген	O	15,9994	490 000	-
Плюмбум	Pb	207,2	10	2 – 200
Силіцій	Si	28,0855	320 000	230 000 – 350 000
Станум	Sn	118,71	10	2 – 200
Стронцій	Sr	87,62	200	50 – 1 000
Сульфур	S	32,066	700	30 – 10 000
Титан	Ti	47,88	4 000	1 000 – 10 000
Ферум	Fe	55,847	38 000	7 000 – 550 000
Фосфор	P	30,97376	600	200 – 5 000
Фтор	F	18,9984	200	10 – 4 000
Хром	Cr	51,9961	100	1 – 1 000
Цинк	Zn	65,39	50	10 – 300

Примітка. 1 – Химическая энциклопедия, 1988; 2 – Lindsay W.L. Chemical equilibria in soil, 1979.

Основні одиниці СІ (Міжнародної системи одиниць)

Величина	Одиниця вимірювання	Скорочене позначення	
		українське	міжнародне
Основні			
Довжина	метр	м	m
Маса	кілограм	кг	kg
Час	секунда	с	s
Сила електричного струму	ампер	А	A
Термодинамічна температура	кельвін	К	K
Сила світла	кандела	кд	cd
Кількість речовини	моль	моль	mol

Множники і префікси для утворення кратних та частинних одиниць

Префікси СІ							
кратні				частинні			
Множник	Назва	Позначення		Множник	Назва	Позначення	
		українське	міжнародне			українське	міжнародне
10^1	(дека)	дк	da	10^{-1}	(деци)	д	d
10^2	(гекто)	г	h	10^{-2}	(санти)	с	c
10^3	кіло	к	k	10^{-3}	мілі	м	m
10^6	мега	М	M	10^{-6}	мікро	мк	μ
10^9	гіга	Г	G	10^{-9}	нано	н	n
10^{12}	тера	Т	T	10^{-12}	піко	п	p
10^{15}	пета	П	P	10^{-15}	фемто	ф	f
10^{18}	екса	Е	E	10^{-18}	ато	а	a
10^{21}	зета	З	Z	10^{-21}	zepto	з	z
10^{24}	йота	Й	Y	10^{-24}	йокто	й	y

**Співвідношення для переведення
одиниць фізичних величин в одиниці СІ**

Одиниці фізичних величин	Одиниці СІ
1 Å (ангстрем)	10^{-10} м (точно)
1 дюйм	$2,54 \cdot 10^{-2}$ м
1 фут	$30,48 \cdot 10^{-2}$ м
1 ярд	0,9144 м
1 миля	109,344 м
1 л (літр)	10^{-3} м ³
1 ц (центнер)	100 кг (точно)
1 унція	0,02835 кг
1 карат	$0,2 \cdot 10^{-3}$ кг
1 мм водяного стовпа	9,80665 Па (точно)
1 мм ртутного стовпа	133,322 Па
1 кал	4,1868 Дж
1 кал (термохімічна)	4,1840 Дж
1 грам-атом	1 моль
1 грам-іон	1 моль
1 грам-моль (грам-молекула)	1 моль

Аналітичні перерахункові коефіцієнти

Знайдено	Необхідно знайти	Пере- рахунковий коефіцієнт	Знайдено	Необхідно знайти	Пере- рахун- ковий коефіцієнт
1	2	3	4	5	6
Алюміній			$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Mg	0,218
Al	Al_2O_3	1,890	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	MgCO_3	0,757
Al_2O_3	Al	0,529	Манган		
Al_2O_3	AlPO_4	2,393	Mn	MnO	1,291
Калій			MnO	Mn	0,774
K	K_2O	1,205	Mn	MnO_2	1,583
K	KCl	1,907	MnO_2	Mn	0,632
K_2O	K	0,830	Mn	KMnO_4	2,876
KCl	K	0,524	MnSO_4	Mn	0,363
KCl	K_2O	0,632	Натрій		
Кальцій			Na	Na_2O	1,348
Ca	CaO	1,399	Na_2O	Na	0,742
CaO	Ca	0,715	Na	NaHCO_3	3,653
Ca	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,296	NaHCO_3	Na	0,274
Ca	CaCO_3	2,497	Na_2SO_4	Na	0,323
CaCO_3	Ca	0,400	NaHCO_3	Na_2CO_3	0,630
CaO	CaCO_3	1,785	Na_2CO_3	NaHCO_3	1,585
CaCO_3	CaO	0,560	NaCl	Na	0,393
CaCO_3	C	0,119	Нітроген		
CaCO_3	CO_2	0,439	N	NO_3	4,427
CaCO_3	CO_3	0,599	NO_3	N	0,226
CaCO_3	CaSO_4	1,360	NO_3	N_2O_5	0,871
CaCO_3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,720	NO_3	NaNO_3	1,371
CaSO_4	Ca	0,294	N	NH_3	1,216
CaSO_4	CaO	0,412	NH_3	N	0,822
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ca	0,233	N	NH_4	1,288
CaSO_4	CaCO_3	0,735	NH_4	N	0,776
Карбон			NH_4	NH_3	0,944
C	CO_2	3,664	N_2O_5	N	0,259
CO_2	C	0,272	Силіцій		
CO_2	CO_3	1,364	Si	SiO_2	2,140

Закінчення дод. Е

1	2	3	4	5	6
CO ₂	Ca	0,911	SiO ₂	Si	0,467
CO ₂	CaO	1,274	SiO ₂	H ₂ SiO ₃	1,300
CO ₂	CaCO ₃	2,274	H ₂ SiO ₃	SiO ₂	0,769
CO ₂	Na ₂ CO ₃	2,409	SiO ₂	SiO ₃	1,266
CO ₂	NaHCO ₃	1,909	SiO ₂	SiO ₄	1,533
C	Гумус	1,724	SiO ₂	Si ₂ O ₇	1,400
CO ₂	Гумус	0,471	Сульфур		
Гумус	C	0,579	BaSO ₄	S	0,137
Гумус	CO ₂	2,123	BaSO ₄	SO ₃	0,343
Магній			Ферум		
Mg	MgO	1,658	Fe	FeO	1,236
MgO	Mg	0,603	FeO	Fe	0,777
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	2,760	Fe	Fe ₂ O ₃	1,430
Mg ₂ P ₂ O ₇	MgO	0,362	Fe ₂ O ₃	Fe	0,699
Mg	MgCO ₃	3,467	Фосфор		
MgCO ₃	Mg	0,288	P ₂ O ₅	P	0,436

**Перерахункові коефіцієнти (А)
для переведення відсоткового вмісту іонів у міліграм-еквіваленти**

Іон	Екві- валентна маса	М-екв	Кое- фіцієнт А*	Іон	Екві- валент- на маса	М-екв	Кое- фіцієнт А*
H ⁺	1,00	0,001	992,1	Cl ⁻	35,46	0,035	28,2
K ⁺	39,10	0,039	25,6	NO ₃ ⁻	62,00	0,062	16,1
Na ⁺	23,00	0,023	43,5	NO ₂ ⁻	46,00	0,046	21,7
NH ₄ ⁺	18,04	0,018	55,4	SO ₄ ²⁻	48,00	0,048	20,8
Ca ²⁺	20,00	0,020	49,9	HCO ₃ ⁻	61,01	0,061	16,4
Mg ²⁺	12,16	0,012	82,2	CO ₃ ²⁻	30,00	0,030	33,3
Fe ²⁺	27,92	0,028	35,8	PO ₄ ³⁻	31,67	0,032	31,6
Fe ³⁺	18,61	0,019	53,7	S ²⁻	16,03	0,016	62,4
Al ³⁺	9,00	0,009	111,2	SiO ₃ ²⁻	38,03	0,038	26,3
Mn ²⁺	27,46	0,027	36,4				

*П р и м і т к а . Коефіцієнт обчислюють за формулою: $A = \frac{1000}{\text{екв. маса}}$.

Кислотно-основні індикатори (за Л.А. Воробйовою, 2006)

Індикатор	Концен-трація, %	Розчинник	Інтервал рН зміни забарвлення	Забарвлення індикатора
Пікринова кислота	1,0	Вода	0,0–1,3	Безколірний—жовтий
Малахітовий зелений	Насичений розчин	Етанол	0,0–2,0 11,5–13,2	Жовтий—зелений Зелений—безколірний
Метиловий зелений	0,05	Вода	0,1–2,0	Жовтий-зелено—блакитний
Крезоловий червоний	0,04	50%-ий етанол	0,2–1,8 7,2–8,8	Червоний-жовтий Жовтий—малиновочервоний
Тимоловий синій	0,1	20%-ий етанол	1,2–2,8 8,0–9,6	Червоний—жовтий Жовтий—синій
β-динітрофенол	0,1-0,04	Вода	1,7–4,4 2,4–4,0	Безколірний—жовтий
Метиловий оранжевий	0,1	Вода	3,0– 4,4	Червоний-оранжево—жовтий
Конго червоний (конго рот)	0,1	Вода	3,0– 5,2	Синьофіолетовий—червоний
Бромкрезоловий зелений (синій)	0,1	20%-ий етанол	3,0–5,2 3,8–5,4	Синьофіолетовий—червоний Жовтий—синій
Метиловий червоний (метилрот)	0,1	60%-ий етанол	4,4 –6,2	Червоний—жовтий
Бромтимоловий синій (бромтимолбляу)	0,05-0,1	20%-ий етанол	6,0 –7,6	Жовтий—синій
Феноловий червоний (фенолрот)	0,1	20%-ий етанол	6,8–8,0	Жовтий—червоний
Фенолфталеїн	0,1	95%-ий етанол	8,2– 10,0	Безколірний—малиновий
Тимолфталеїн	0,1	90%-ий етанол	9,4– 10,6	Безколірний—синій
Нітрамін	0,1	70%-ий етанол	11,0–12,5	Безколірний—червоно—коричневий

Вимоги до дистильованої води, яку використовують у хімічному аналізі
(ГОСТ 6709-72)

Найменування показника	Норма
Масова концентрація залишку після випарювання, мг/дм ³	5
Масова концентрація аміаку і амонійних солей (NH ₄), мг/дм ³ , не більше	0,02
Масова концентрація нітратів (NO ₃), не більше	0,2
Масова концентрація сульфатів (SO ₄), не більше	0,5
Масова концентрація хлоридів (Cl), не більше	0,02
Масова концентрація Алюмінію (Al), не більше	0,05
Масова концентрація Феруму (Fe), не більше	0,05
Масова концентрація Кальцію (Ca), не більше	0,8
Масова концентрація Купруму (Cu), не більше	0,02
Масова концентрація Плюмбуму (Pb), не більше	0,05
Масова концентрація Цинку (Zn), не більше	0,2
Масова концентрація речовин, які відновлюють KMnO ₄ , мг/дм ³ , не більше	0,08
рН води	5,4–6,6
Питома електрична провідність при 20 ⁰ С, См/м, не більше	5·10 ⁻⁴

Розчинність кислот, основ і солей у воді
(за Є. В. Аринушкіною, 1970)

Катіони																			Аніони
H ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	
—	P	P	P	P	M	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H	OH ⁻
P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P	M	Cl ⁻
P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	P	M	Br ⁻
P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	P	P	H	H	P	H	I ⁻
P	P	P	P	P	M	M	—	—	H	—	H	H	H	H	H	H	P	H	S ²⁻
P	P	P	P	H	H	H	—	—	H	—	H	H	H	H	—	—	H	—	SO ₃ ²⁻
P	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	SO ₄ ²⁻
P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—	H	H	H	PO ₄ ³⁻
P	P	P	P	H	H	H	—	—	H	—	—	H	H	H	—	H	H	—	CO ₃ ²⁻
H	P	P	—	H	H	H	H	—	H	H	—	H	H	—	—	H	H	—	SiO ₃ ²⁻
P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	NO ₃ ⁻
P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	—	P	P	P	P	M	P	P	P	CH ₃ COO ⁻

Примітка.

Р	розчиняється
М	мало розчиняється
Н	практично не розчиняється
—	сполука розкладається водою або не існує

Перша допомога при нещасних випадках у хімічних лабораторіях

Можливі нещасні випадки	Перша долікарська допомога
Порізи склом	Видалити рештки скла, витерти рану чистою марлею або ватою, присипати порошком білого стрептоциду і перев'язати
Поранення з сильною кровотечею	Зупинити кров перев'язкою вище місця поранення (каучуковою трубкою, гумовим пасом тощо), перебинтувати місце поранення і скерувати потерпілого у медичний пункт
Опіки розпеченими предметами	Обробити обпечене місце насиченим розчином KMnO_4 або 5% лініментом синтоміцину
Опіки водяною парою або окропом	Допомога така ж, як і при опіках розпеченим предметом
Опіки концентрованими кислотами	Ретельно змити кислоту водою, після чого обробити обпечене місце слабким розчином (5%-10%) NaHCO_3 або присипати содою (можна застосувати порошок CaCO_3)
Опіки плавиковою (фтористоводневою) кислотою	Занурити пошкоджене місце на 10-15 хв. у 3% або 10% розчин NH_4OH або промити великою кількістю води і накласти компрес з пастою, яка приготовлена із суспензії MgO
Опіки очей концентрованими кислотами	Ретельно промити очі 2% розчином NaHCO_3 або бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Опіки очей лугами	Після ретельного промивання очей водою необхідно промити їх слабкою кислотою (2% розчином борної або ацетатної кислоти)
Отруєння газами	Негайно вивести отруєного на чисте повітря; при необхідності зробити штучне дихання і дати подихати киснем; при отруєнні бромом, хлором і йодом, обережно вдихати пари аміаку із 10% розчину NH_4OH ; добре перевірити приміщення
Отруєння кислотами (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH)	Необхідно приймати внутрішньо суспензію магнєзії, молоко, муку з водою
Отруєння лугами (NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3)	Необхідно приймати внутрішньо 5% ацетатну кислоту, лимонну кислоту або сік лимона

Техніка безпеки

Правила безпеки при використанні хімічних реактивів

Усі хімічні експерименти необхідно проводити згідно з методичними вказівками.

Приготування і переливання концентрованого лугу, зберігання і переливання концентрованих кислот і аміаку, всі роботи з леткими речовинами, а також з речовинами, які мають неприємний різкий запах або можуть утворювати за умови їхнього подрібнення їдкий та отруйний пил, необхідно проводити тільки у витяжній шафі. Виконання вказаних вище робіт необхідно проводити у спецодезії з використанням захисної маски, захисних окулярів та гумових рукавиць.

Усі види робіт з концентрованими кислотами і лугами дозволено проводити тільки у присутності в лабораторії щонайменше двох осіб та обов'язково при увімкнутій витяжній системі.

Скляні бутлі з агресивними рідинами необхідно переносити тільки з відповідним зовнішнім захистом. Якщо місткість бутля з концентрованою кислотою або аміаком більша ніж 10 л, для переливання обов'язково використовують сифон. Необхідно пам'ятати, що потрапляння концентрованої нітрогенової кислоти на органічні матеріали може викликати їхнє samozapalennya.

Приготування розчинів сульфатної кислоти потребує чіткого виконання порядку дій, зокрема **концентровану кислоту доливають до води**, а не навпаки.

Запах речовин необхідно визначати з дотриманням правил безпеки, тобто не нахилятися над посудиною, а направляти до себе випари рухом долоні. Заборонено нахилятися над хімічним посудом у якому кипить рідина або у який наливають будь-який реагент. Підігрівуючи пробірку з будь-якою рідиною, необхідно направляти її отвором від себе, але не у бік інших осіб, які працюють у лабораторії поруч.

Відгонку Нітрогену з використанням методу К'ельдаля проводять тільки після ретельного огляду посуду з термостійкого скла на предмет відсутності тріщин та інших пошкоджень.

Заборонено:

- набирати концентровані кислоти, луги та інші агресивні і отруйні речовини в піпетку ротом;
- користуватися реактивами без етикеток;
- залишати будь-які речовини в хімічному посуді без відповідних підписів;
- виконувати експерименти у брудному посуді;
- куштувати на смак будь-які речовини;

- зливати у раковину нерозбавлені і не нейтралізовані відходи кислот, лугів, сильних окиснювачів (хромову суміш);
- залишати без нагляду речовини, які киплять, випарюються або прожарюються;
- працювати у лабораторії без спецодягу (халат, рукавиці, окуляри);
- працювати одному в лабораторії, якщо виконання експериментів пов'язане з можливістю вибуху, пожежі тощо;
- зберігати їжу та їсти в лабораторії.

Правила поводження зі склом

Для нагрівання рідин необхідно використовувати скляний посуд на якому є знак термостійкості.

Великі хімічні склянки з рідиною треба піднімати тільки двома руками так, щоб відігнуті краї склянки впиралися на вказівні пальці.

Закриваючи корком тонкостінну колбу, її необхідно тримати за горловину, ближче до корка.

Заборонено:

- використовувати скляний хімічний посуд, який має зовнішні пошкодження (тріщини, надщерблені горловини тощо);
- використовувати для проведення експериментів скляний посуд, який не має відповідних позначень.

Правила безпеки при роботі з газом і електрикою

Електронагрівальні прилади та газові пальники повинні стояти на керамічних підставках.

На початку роботи електроприлади необхідно перевірити і, насамперед, стан контактів. Вони не повинні нагріватися упродовж роботи та іскрити. Електромережеві шнури електроприладів повинні бути добре ізольованими та захищеними від механічного і хімічного впливу. Січення шнурів повинно відповідати потужності споживання і паспортним характеристикам приладу.

Заборонено:

- працювати на електроприладах за відсутності заземлення;
- проводити заміну деталей в електроприладах увімкнених в електромережу.

Протипожежна безпека

Для попередження виникнення пожежі у лабораторії необхідно чітко дотримуватися відповідних інструкцій з усіх видів робіт. Потрібно також знати, де розміщені електричні вимикачі (рубильники), газові крани, засоби пожежогасіння, запасний вихід. Доступ до перелічених об'єктів повинен бути завжди вільним.

У випадку виникнення пожежі насамперед необхідно знеструмити приміщення, перекрити газ, забрати далі від вогню легкозаймисті предмети. Про пожежу треба повідомити адміністрацію і викликати пожежну команду.

Невеликі осередки вогню засипають піском або накривають протипожежним одіялом, перекриваючи доступ повітря. Великі осередки вогню ліквідують за допомогою вогнегасників. Потрібно пам'ятати, що вогнегасники типу ОХП не можна використовувати для гасіння приладів підключених до електромережі. Для цієї мети застосовують порошкові або вуглекислотні вогнегасники.

Аптечка долікарської допомоги у хімічній лабораторії

1. Бинт
2. Стерильні серветки
3. Вата
4. Гумовий пас
5. Анальгін
6. Валеріанові краплі
7. Корвалол
8. Кордіамін 10,0 мл (для підвищення АТ)
9. Пантенол (від опіків)
10. Синтоміцинова емульсія
11. Левоміколь
12. KMnO_4
13. NaCl
14. Суспензія магнезії (10 г MgO на 500 мл води)
15. 3% спиртовий розчин йоду
16. 2% розчин бури або борної кислоти
17. 5% розчин гідрокарбонату натрію
18. 3% розчин перексиду водню.

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

КИРИЛЬЧУК Андрій Андрійович,

БОНІШКО Оксана Станіславівна

ХІМІЯ ҐРУНТІВ

Основи

теорії і практикум

Навчальний посібник

Рекомендовано
Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України

Редактор *І.М. Лоїк*
Технічний редактор *С.З. Сенік*
Комп'ютерне верстання *Л.М. Семенович*

Формат 60х90¹/₁₆. Умовн. друк. арк. 22, 12. Тираж 300. Зам.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
79000 Львів, вул. Дорошенка, 41

СВІДОЦТВО
про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції:
Серія ДК №3059 від 13.12.2007 р.

Видруковано з готових діапозитивів
у книжковій друкарні "Коло".
82100, Львівська обл., м. Дрогобич, вул. Бориславська, 8.

С в і д о ц т в о
про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції.
Серії ДК № 498 від 20.06.2001 р.