

Рис. 1

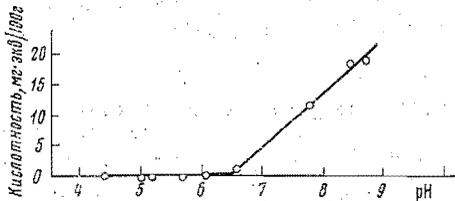


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость кислотности гомоионной Н-почвы от рН среды

Рис. 2. Зависимость кислотности буроземно-подзолистой почвы от рН среды
Мукачевский р-н, Закарпатье. Глубина 0—20 см

бокислотных и слабоосновных функциональных групп ионит в кислой области является анионитом, а в щелочной — катионитом. К этой последней группе Никольский [11] относит почвы и глины. Аналогичную классификацию почвенных амфолитоидов приводит и Гапон [2].

Таким образом, можно полагать, что ионный обмен $H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+}$, т. е. обмен потенциалопределяющего иона почвы на кальций из раствора, также должен зависеть от реакции среды, и, следовательно, количество ионов водорода в почвенных вытяжках при определении почвенной кислотности также будет являться функцией величины рН используемого раствора.

Для подтверждения этого положения нами была определена кислотность почвы при заданных величинах рН. Для стабилизации реакции при исследовании перехода обменного водорода почвенного поглощающего комплекса в раствор нами были использованы буферные среды, обладающие достаточной буферной емкостью [1].

Триэтанолминоацетатные буферные растворы использовали в интервале рН 4—9 с добавлением к ним $CaCl_2$ из расчета 0,1 n концентрации. Навеску почвы заливали буферным солевым раствором (при соотношении почвы к раствору 1 : 2,5) и взбалтывали в течение часа. В фильтрате

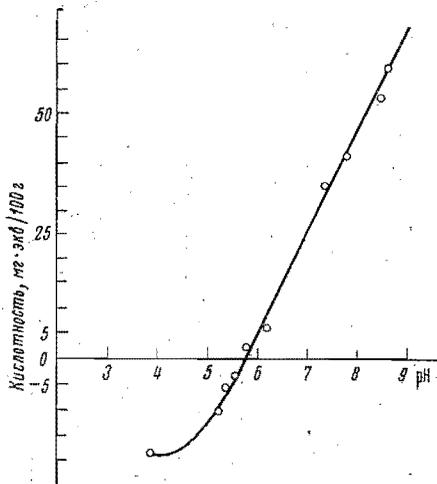


Рис. 3

Рис. 3. Изменение кислотности гомоионной

Рис. 4. Изменение кислотности дерновой (буроземной) оподзоленной суглинистой поверхностно-оглеенной почвы от рН среды
Мукачевский р-н, Закарпатье. Глубина 0—10 см

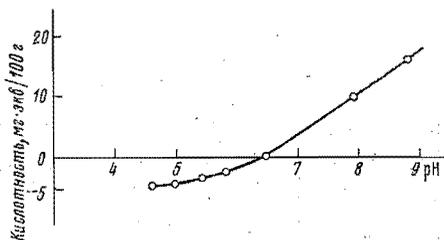


Рис. 4

или фугате потенциометрическим титрованием со стеклянным электродом определяли величину кислотности почвенной солевой вытяжки.

Разность титрований почвенной вытяжки и буферного солевого раствора дает искомую величину почвенной кислотности (или степени подщелачивания при анионном обмене на гидроксильный ион) при заданной величине рН. Реакцию растворов контролировали стеклянным электродом.

Таблица 1

Изменение определяемой величины почвенной кислотности в зависимости от рН раствора для почв, отнесенных в I группу

Почва. Пункт	Глубина, см	рН солевой буферной почвенной вытяжки	Определяемая кислотность, мг-экв/100 г почвы
Краснозем. Батумский ботанический сад	30--50	8,40	37,40
		8,25	36,90
		7,55	28,60
		5,80	9,60
		5,10	2,44
		4,95	0,00
		4,25	0,00
Дерново-среднеподзолистая. Волинская обл.	0--20	8,85	6,60
		7,65	4,40
		6,85	2,45
		6,15	1,83
		5,75	1,22
		5,00	0,00
		4,90	0,00
		4,80	0,00
		4,10	0,00
Бурая лесная. Львовская обл.	0--20	8,40	20,90
		7,85	13,75
		6,65	1,23
		6,00	0,00
		5,60	0,00
		5,45	0,00
		5,05	0,00
		4,25	0,00
Буроземно-подзолистая. Закарпатская обл.	0--20	8,70	18,70
		8,50	18,70
		7,80	11,55
		6,60	1,10
		6,05	0,00
		5,70	0,00
		5,20	0,00
		5,05	0,00
Дерново-среднеподзолистая. Волинская обл.	0--20	8,70	6,15
		6,85	2,05
		6,45	0,00
		5,65	0,00
		5,40	0,00
		5,00	0,00
		4,15	0,00

тродом. Изменение определяемой титруемой кислотности почв в зависимости от рН среды изучали на различных типах почв в основном с кислой реакцией.

В табл. 1 и 2 приведены равновесные значения рН почвенных буферных вытяжек и найденные по кривым титрования величины почвенной кислотности для почв различного генезиса. Для гомоионных Н- и АI-почв и двух естественных почв эти данные приведены в графической форме

Изменение определяемой величины почвенной кислотности в зависимости от рН раствора для почв, отнесенных во II группу

Почва. Пункт	Глубина, см	рН солевой буферной почвенной вытяжки	Определяемая кислотность или щелочность, мг-эка/100 г почвы *
Дерново-подзолистая. Московская обл.	0—20	8,90	14,30
		8,65	12,10
		7,90	7,70
		6,75	-1,20
		6,20	-3,60
		5,80	-4,80
		5,65	-4,90
		5,35	-4,90
Дерново-подзолистая поверхностно-оглеенная. Ивано-Франковская обл.	0—20	8,45	14,35
		7,90	10,25
		6,60	-1,18
		6,20	-2,35
		5,65	-2,35
		5,00	-3,45
		3,95	-4,72
		Дерновая оподзоленная Закарпатская обл.	0—20
7,95	8,20		
6,80	0,00		
6,10	-2,35		
5,55	-3,53		
5,05	-4,70		
4,90	-4,70		
4,15	-4,70		
Темно-серая оподзоленная. Черниговская обл.	0—20	8,70	11,35
		7,95	7,37
		6,95	0,00
		5,70	-3,31
		5,15	-3,31
		4,85	-4,41
		4,05	-5,51
		Серая оподзоленная. Черниговская обл.	0—20
7,90	3,40		
6,80	0,00		
6,00	-2,45		
5,45	-2,45		
4,90	-1,85		
4,20	-1,22		

* Знак \longleftrightarrow обозначает подщелачивание почвенной вытяжки.

(рис. 1—4) как зависимость найденной титруемой кислотности (по ординате) от рН равновесного раствора (по абсциссе).

Как следует из полученных данных, определяемая величина почвенной кислотности является функцией реакции среды (при условии стабильного катионного и анионного состава применяемых растворов). При этом почвы делятся на две группы.

Для одних почв, отнесенных нами в I группу, характерен катионный обмен $H \rightleftharpoons Ca$ в области рН выше точки пересечения абсциссы и отсутствие ионного обмена в более кислой области рН (табл. 1).

Для II группы почв (табл. 2) характерно наличие катионного обмена при более высоких значениях рН и анионного — в более кислой области. Это соответствует амфолитоидам Гапона, для которых характерно наличие как слабокислотных, так и слабоосновных групп. Переход одной функции в другую происходит через изоэлектрическую точку.

Значение рН в изоэлектрической точке

Почва	рН изоэлектрической точки
I группа почв	
Гомоионная Н-почва	4,90
Краснозем. Батумский ботанический сад, разр. 1	4,95
То же, разр. 2	5,00
Дерново-среднеподзолистая. Луцкий р-н, Волинская обл.	5,00
Буряя лесная. Львовская обл.	6,50
Буроземно-подзолистая. Закарпатская обл.	6,50
Дерново-среднеподзолистая. Любомльский р-н, Волинская обл.	6,50
II группа почв	
Гомоионная А1-почва	5,75
Дерново-среднеподзолистая поверхностно-оглеенная пылевато-легкосуглинистая. Черниговская обл.	5,75
Дерново-слабоподзолистая поверхностно-глеевая. Львовская обл.	6,40
Дерново-среднеподзолистая пылевато-легкосуглинистая. Черниговская обл.	6,40
Дерновая (буроземная) оподзоленная. Закарпатская обл.	6,50
Светло-серая оподзоленная глееватая. Черниговская обл.	6,50
Дерново-среднеподзолистая супесчаная. Черниговская обл.	6,75
Дерново-подзолистая поверхностно-оглеенная. Ивано-Франковская обл.	6,75
Дерновая оподзоленная. Закарпатская обл.	6,75
Дерново-сильноподзолистая пылевато-супесчаная. Черниговская обл.	6,80
Серая оподзоленная. Черниговская обл.	6,80
Дерново-подзолистая. Московская обл.	6,90
Темно-серая оподзоленная. Черниговская обл.	6,95
Чернозем мощный выщелоченный тяжелосуглинистый. Харьковская обл.	7,00
Чернозем мощный тяжелосуглинистый на лёссе. Харьковская обл.	7,05
Дерново-глеевая. Закарпатская обл.	7,25
Серая оподзоленная. Харьковская обл.	7,50

Таким образом, если по характеру зависимости емкости поглощения от рН среды Никольский [11] относит все почвы к одной группе, то по характеру ионного обмена потенциалопределяющих ионов водорода и гидроксила, почвы в значительной мере различаются между собой и должны быть отнесены к двум характерным для ионообменников группам.

Различаются исследованные нами почвы и по положению изоэлектрической точки (изоэлектрическая точка, согласно Гапону [4], зависит не только от рН среды, но и от значения pMe , т. е. в нашем случае и от pCa . В настоящей работе все данные относятся к 0,1 *n* $CaCl_2$ в буферных средах).

В табл. 3 приведены найденные нами величины рН, ниже которых не обнаружен обмен ионов водорода на кальций. Следует отметить, что группы почв начинаются соответственно гомоионными Н- и А1-почвами.

Выше изоэлектрической точки определяемая титруемая потенциальная кислотность всех исследованных почв подчиняется линейной зависимости от рН солевого раствора, следуя уравнению прямой $y = a + bx$. И чем больше угол наклона прямой, тем больше разница в величинах кислотности в зависимости от рН.

В связи с тем что применяемый 1*n* раствор соли при определении форм потенциальной кислотности не обладает достаточной буферностью, начальное значение рН в различной степени и значительно изменяется, благодаря чему полученные величины лишь косвенно отображают дей-

Таблица 4

Титруемая почвенная кислотность, определяемая по солевой 0,1n CaCl₂-вытяжке в зависимости от pH буферного раствора

Почва. Пункт	pH изоэлек- трической точки	Определяемая кислотность, мг-экв/100 г почвы								
		при значениях pH равновесного раствора								
		5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0
I группа почв										
Гомоинная Н-почва	4,90	2,0	11,0	18,0	26,0	33,0	40,0	48,0	52,0	63,0
Краснозем, разр. 2	4,95	1,0	3,0	11,5	17,0	22,0	25,0	33,5	38,5	44,0
Дерново-среднеподзолистая, Волынская обл.	5,10	0,0	0,7	1,5	2,3	3,2	4,0	4,9	5,7	6,6
Краснозем, разр. 1	5,50	0,0	0,0	8,5	17,5	26,0	34,0	43,0	52,0	60,0
Буроземно-подзолистая. Закарпатская обл.	6,50	0,0	0,0	0,0	0,0	3,5	8,5	13,0	18,0	22,8
Бурая лесная. Львовская обл.	6,50	0,0	0,0	0,0	0,0	4,8	10,0	15,5	21,1	26,5
Дерново-среднеподзолистая. Волынская обл.	6,50	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	3,4	5,0	6,5	8,3
II группа почва										
Гомоинная А1-почва	5,8	а.о.	а.о.	4,5	14,5	25,0	35,0	45,5	56,0	66,5
Дерново-слабоподзолистая поверхностно-глеевая. Львовская обл.	6,2	а.о.	а.о.	а.о.	1,8	4,8	7,7	10,7	13,6	16,6
Дерново-среднеподзолистая пылевато-легкосуглинистая. Черниговская обл.	6,4	а.о.	а.о.	а.о.	0,2	1,4	2,6	3,8	5,0	6,3
Дерновая (буроземная) оподзоленная суглинистая поверхностно-оглеенная. Закарпатская обл.	6,5	а.о.	а.о.	а.о.	0,0	3,4	6,9	10,4	14,0	17,4
Светло-серая глееватая супесчаная. Черниговская обл.	6,5	а.о.	а.о.	а.о.	0,0	1,2	2,4	3,6	4,8	6,0
Дерново-среднеподзолистая супесчаная. Черниговская обл.	6,7	а.о.	а.о.	а.о.	а.о.	1,0	2,8	4,6	6,3	8,0
Дерново-сильноподзолистая пылевато-супесчаная. Черниговская обл.	6,7	а.о.	а.о.	а.о.	а.о.	0,6	1,8	3,0	4,4	5,6
Дерново-подзолистая поверхностно-оглеенная. Ивано-Франковская обл.	6,7	а.о.	а.о.	а.о.	а.о.	2,5	6,6	10,6	14,8	18,6
Дерново-подзолистая. Московская обл.	6,8	а.о.	а.о.	а.о.	а.о.	1,3	4,7	8,0	11,4	14,6
Дерновая оподзоленная. Закарпатская обл.	6,8	а.о.	а.о.	а.о.	а.о.	1,4	4,7	8,0	11,4	14,8
Серая оподзоленная. Черниговская обл.	6,8	а.о.	а.о.	а.о.	а.о.	0,6	2,3	4,0	5,7	7,3
Чернозем мощный выщелоченный тяжелосуглинистый. Харьковская обл.	7,0	а.о.	а.о.	а.о.	а.о.	0,0	6,5	13,5	20,5	27,0
Чернозем мощный тяжелосуглинистый на лёссе. Харьковская обл.	7,5	а.о.	а.о.	а.о.	а.о.	а.о.	10,0	20,5	31,5	42,5

Примечание. а.о. — аннионный обмен.

ствительную кислотность почв. Как следует из табл. 4, эта разница может быть исключительно велика. В табл. 4 приведены величины титруемой почвенной кислотности при кратных значениях рН, определяемой при обработке почвенных навесок соевыми 0,1 n CaCl₂ буферными растворами.

Данные табл. 4 подтверждают высказанную в свое время точку зрения Иванова [7] о том, что при определении кислотности почв наиболее существенное значение имеет рН используемого раствора.

Таким образом, сравнивать между собой почвы по содержанию в них обменного водорода или по их кислотности необходимо при строго заданной величине рН равновесного раствора.

Выводы

1. Показана зависимость потенциальной почвенной кислотности от рН среды.

2. Установлено, что для всех почв характерно наличие изоэлектрической точки, положение которой изменяется в широких пределах в зависимости от природы почвы. Выше изоэлектрической точки кислотность возрастает линейно с повышением основности среды.

3. Почвы по своим ионообменным свойствам потенциалопределяющих ионов могут быть отнесены к двум типам ионообменников.

Литература

1. Александрова А. М., Дараган Ю. В., Приходько Е. Д. Буферные растворы для исследования почв в широком диапазоне рН. Почвоведение, 1976, № 3.
2. Гапон Е. Н. Адсорбция катионов и анионов почвенными амфолитоидами. Тр. ВИУА, вып. 2, 1933.
3. Гапон Е. Н. О термодинамическом уравнении изотермы адсорбции двух ионов. Ж. физ. химии, вып. 6, 1938.
4. Гапон Е. Н. Зависимость адсорбционной способности от концентрации водородных и металлических катионов. Ж. общей химии, 1943, № 6.
5. Джабар А. А., Даванков А. Б., Зубакова Л. Б. Применение хроматографического метода при контроле качества материала. М., 1964.
6. Горбунов Н. И. Поглотительная способность почв и ее природа. Изд. АН СССР, 1948.
7. Иванов С. Н. Обменная способность почв в зависимости от реакции среды, рода и концентрации катионов. Минск, 1938.
8. Ламбин А. З. Изменение емкости поглощения почвы, гуминовой кислоты и пермюта в зависимости от концентрации в растворе водородного иона (рН). Научно-агроном. журнал, т. 6, № 4, 1929.
9. Никольский Б. П. Обмен катионов в почвах. Почвоведение, 1934, № 2.
10. Никольский Б. П. Свойства двойного слоя и обменная адсорбция ионов на неметаллических поверхностях. Ж. физ. химии, 1934, № 2—3.
11. Никольский Б. П. О классификации ионитов в свете современной теории обмена ионов. В сб.: Хроматография. Изд. ЛГУ, 1956.
12. Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. М., 1969.

Украинский НИИ почвоведения
и агрохимии им. А. Н. Соколовского

Дата поступления
9.VIII.1976 г.

A. M. ALEXANDROVA, N. K. KRUPSKY, Yu. V. DARAGAN, L. P. KOLESNIKOVA

DEPENDENCE OF TITRATABLE SOIL ACIDITY ON pH OF THE MEDIUM

Using a series of buffer solutions with stable anion and cation composition it has been shown that at pH higher than 5 the determined value of potential acidity increased rectilinearly to the reaction of used solutions and pH of the isoelectric point changed within wide limits depending on the nature of soil.