

БИОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПИТАТЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ (НРК)**



ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Утверждаю
Директор института биологии
С.И. Кулижский
« 9 » 02
2007 г.

№ 1895
**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПИТАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (НРК)**

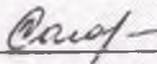
Учебно-методическое пособие



Томск
2007

Рассмотрено и утверждено методической комиссией Института биологии
«25» июня 2007 г.

Председатель комиссии _____

 В.И. Гриднева

В основу построения учебного пособия положена система показателей химических свойств почв. В каждой из его глав рассматриваются показатели и методы оценки одного из свойств почв. В учебном пособии рассмотрены особенности почвы как объекта химического анализа и показатели химических свойств почв и химических почвенных процессов, теоретически обоснованы приемы исследования химического состояния почв и интерпретации полученных результатов. Охарактеризованы показатели и методы определения элементного, вещественного, группового и фракционного состава почв, показатели и способы оценки подвижности соединений химических элементов в почвах, показатели и методы оценки кислотно-основных и катионообменных свойств почв.

При изложении материала предполагалось, что читателю известны основы теории классической аналитической химии и методов количественного анализа – химических и инструментальных. В учебном пособии рассматриваются лишь те аспекты теории методов, которые необходимы для понимания особенностей анализа почв.

Учебное пособие разработано для студентов почвоведов, экологов, агрохимиков, аспирантов и специалистов, работающих в области исследования химического состояния почв.

Авторы:

Д. б. н., профессор В.П. Середина

К. б. н., доцент В.З. Спирина



1. ФОРМЫ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЧВАХ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. ПОВЕДЕНИЕ АЗОТА В ПОЧВАХ

Азот почвы является составной частью гумуса и в значительной степени определяет направление процесса почвообразования, служит одним из важнейших показателей почвенного плодородия, лимитирующих продуктивность экосистем. Азот – один из наиболее важных элементов, необходимых для жизнедеятельности растений. Как компонент белка, он связан со всеми жизненными процессами каждого организма. Большая потребность растений в азоте определяется тем, что 16–18% веса растительных белков приходится на долю азота. Кроме белков азот входит в состав таких важных в жизни растений органических веществ, как нуклеиновые кислоты, которые играют огромную роль в обмене веществ в растениях. Кроме того, они являются носителями наследственных свойств живых организмов. Азот также входит в состав хлорофилла, без которого не может протекать процесс фотосинтеза, а, следовательно, не могут образовываться органические вещества, которые необходимы для питания человека и животных. Азот является важнейшей составной частью ферментов – катализаторов.

Таким образом, азот связан со всеми жизненными процессами, протекающими на Земле. Этот элемент по А.И. Перельману обладает высокой биофильностью (высоким кларком концентрации в живом веществе). По этому показателю азот занимает второе место после углерода. Несмотря на то, что содержание азота в недрах Земли весьма невелико и составляет всего лишь 0,04% от веса земной коры, в почвах наблюдается значительная концентрация этого элемента (в среднем 0,1%). В живом веществе содержание азота по отношению к почве резко увеличивается от 0,65 до 3% сухой биомассы. Основная масса азота в форме N_2 сосредоточена в атмосфере. Высокий кларк азота в атмосфере обуславливает повышение содержания этого элемента в почве и в живом веществе.

В почве азот входит в состав твердой, жидкой, газообразной и живой фаз и представлен разнообразными соединениями: органическими и минеральными, окисленными и восстановленными соединениями, кислотного и щелочного характера (Славнина, Кахаткина, Середина, 1984). В почвенном воздухе он содержится в газообразной форме (молекулярный азот, оксиды азота, аммиак), в почвенном растворе – в растворенном состоянии (нитраты, нитриты, отчасти аммонийный азот и некоторые про-

стейшие аминокислоты), в твердой фазе – в виде органических остатков, гумуса и в виде необменного аммония в связи с минеральной частью почвы, в живой фазе – главным образом, в форме белковых веществ.

Азот в природе проходит весьма сложный цикл превращений, в которых основную роль играют биохимические процессы. Кислородные соединения азота (нитраты), также как и большинство солей аммония, легко растворимы. Но миграция азота не определяется растворимостью его соединений. Содержание аммония и нитрат – иона в водах большинства ландшафтов составляет $n \cdot 10^{-4} = n \cdot 10^{-5}$ г/л. Главное значение в истории азота в природе имеет биологический круговорот этого элемента, в то время как водная миграция занимает подчиненное положение. Условия почвообразования, направление и степень выраженности почвообразовательного процесса определяют характер биологического круговорота азота, его емкость, интенсивность и другие параметры и обуславливают аккумуляцию в почвах различных форм азотистых соединений.

Уникальность азота по сравнению с другими элементами питания заключается в том, что источником его является атмосфера, а его преобразования и перенос в экосистемах обусловлены почти исключительно круговоротом воды и биотическими процессами. В отличие от многих других элементов питания, представленных большими запасами неорганических форм-стабилизаторов и постоянного источника доступных для растений соединений, азот редко накапливается в виде неорганических соединений в почвах. Значительное накопление NH_4^+ может иметь место в переувлажненных торфяных почвах и специфическими глинистыми минералами. Нитраты почти не связываются в почвенной толще, и нитрификация, превышающая потребность микроорганизмов и растений в азотном питании, приводит лишь к выносу NO_3^- в растворе. Повышенные концентрации NO_3^- представляют определенную экологическую угрозу, поскольку повышают потенциал таких неблагоприятных процессов, как подкисление почв и вод, эвтрофикация водоемов, образование NO_x газов, уменьшающих количество озона, загрязнение нитратами питьевой воды.

Различные типы почв отличаются как по содержанию общего азота, так и по фракционному составу его соединений, по характеру и активности проявления процессов мобилизации. Доступность азота для растений определяется формами его соединений в почве. Основное количество входит в состав органических соединений, например, для почв элювиального ряда оно составляет 98,0–99,3% от валового. В данном случае доступность азота будет зависеть от сложности строения молекулы и прочности химических связей. Органические соединения азота делятся на три группы: 1) легкогидролизуемый (аминокислоты, амиды, часть аминов);

2) трудногидролизуемый (амины, часть амидов, необменного аммония, гуминов); 3) негидролизуемый (гумины, меланины, битумы, необменный аммоний). Негидролизуемые формы азота характеризуют его потенциальные запасы в почве. Соединениями, составляющими ближайший резерв для питания растений, являются легкогидролизуемые и отчасти трудногидролизуемые формы. Непосредственным источником питания растений является минеральный азот (азот нитратов, нитритов и аммония). Содержание в почвах минерального азота очень динамично, что показано в работах многих авторов.

Основная часть почвенного азота (95–98%) входит в состав органических веществ, главным образом, гумуса и практически не доступна растениям. Наблюдается зависимость между накоплением в почвах органического вещества и содержанием азота. В богатых гумусом черноземах величины общего азота составляют 0,4–0,6%, в бедных песчаных почвах – 0,03–0,04%, в торфе может содержаться 2,5–3,0%. Химическая природа органических соединений азота почв еще недостаточно полно изучена. В последние годы метод хроматографии позволил установить, что в пахотных горизонтах почв 40–50% азота может присутствовать в виде аминокислот. В почвах найдены пуриновые и пиримидиновые основания, глюкозиды и некоторые другие соединения, содержащие азот, но величины их незначительны.

Лишь небольшая доля азотсодержащих органических соединений поддается минерализации в результате ряда биологических процессов, осуществляемых различными группами микроорганизмов, в связи с чем минеральных соединений азота в почвах крайне мало (2–5% и меньше). Накопление в почве минерального азота зависит, с одной стороны, от интенсивности процессов разложения и минерализации органического вещества, а с другой стороны – от скорости биологического синтеза новых азотсодержащих органических соединений. Содержание нитритов в почвах обычно очень мало, заметные количества нитритов отмечены только в специфических условиях, например в избыточно увлажненных почвах, в щелочных почвах после применения высоких доз аммонийного азота. Основным источником почвенного азота, обеспечивающего питание растений, являются нитраты и обменный аммоний.

Аммоний присутствует в почвах в форме: а) воднорастворимых солей. б) обменного NH_4 и в) фиксированного (необменного) NH_4 . В пахотных горизонтах преобладает обменный аммоний. Нитраты находятся в почвах в виде воднорастворимых солей. Они отличаются высокой подвижностью, в связи с чем содержание их в почвах подвержено большим колебаниям. Из пахотных горизонтов, особенно песчаных почв, нитраты

могут вымываться атмосферными осадками (и поливными водами) в более глубокие слои. В почвенных образцах одной и той же почвы, взятых в разные сроки, содержание NO_3 может значительно варьировать.

Органическое вещество почвы служит главным природным резервом, поставляющим растениям минеральный азот. В результате жизнедеятельности микроорганизмов, использующих органическое вещество почвы как источник энергии, происходит аммонификация азотсодержащих органических соединений. Значительная часть освободившегося при этом аммония подвергается нитрификации. Определение минеральных соединений азота, доступных растению, в почвенных образцах устанавливает величины их только для срока взятия образца, но не дает представления об обеспеченности растения почвенным азотом в течение вегетационного периода.

Для определения способности органических соединений азота переходить в более подвижные формы, в основном в минеральные соединения, предложен ряд химических и биохимических методов анализа почв. Из них представляет интерес определение нитрификационной способности почв, а также кислотный и щелочной гидролиз органических форм азота в сочетании с его минеральными соединениями, присутствующими в почве.

В почвенных и агрохимических исследованиях в настоящее время широко применяют тяжелый изотоп азота (^{15}N) как индикатор. Метод основан на определении изотопного состава азота исследуемого соединения. Это требует выбора соответствующих методов анализа почв и соблюдения ряда условий при их выполнении.

1.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНЫХ ДЛЯ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА

При современном уровне земледелия растениям не всегда хватает азота, присутствующего в почве в минеральной форме и мобилизуемого из органического вещества. Недостаток его восполняют азотными удобрениями. В связи с этим возникла необходимость в разработке лабораторных методов характеристики почв в отношении способности их обеспечивать растения азотом и прогноза действия азотных удобрений. Однако это встречает большие трудности, так как в природных условиях величины азота, мобилизуемого из органического вещества, для одной и той же почвы весьма изменчивы. Степень мобилизации зависит от многих факторов: температуры, влажности почв, обработки, возделываемой культуры и т.д. В связи с этим данные лабораторных анализов весьма

условны. Из многочисленных методов анализа наиболее широко распространены биохимические и химические.

Из химических методов (Аринушкина, 1970) наиболее простым и довольно часто используемым является метод определения нитратов или суммы нитратов и обменного аммония перед посевом. Данные анализа дают представление об обеспеченности растений почвенным азотом в ранние фазы развития, но не позволяют судить о количестве доступного растениям азота почвы в течение вегетационного периода.

Кроме того, применяются методы определения легкогидролизуемого азота почвы, которые включают определение азота минеральных и органических соединений, легко подвергающихся гидролизу при обработке почв слабыми растворами кислот, щелочей, окислителей (щелочной раствор марганцовокислого калия и др.) и растворами солей. Эти методы основаны на допущении, что указанные растворители извлекают (минерализуют) из почвы азотсодержащие органические соединения, легко подвергающиеся минерализации в природных условиях и благодаря этому являющиеся ближайшими источниками пополнения минеральных соединений азота, используемых растениями. По существу, эти методы эмпирические. Пригодность их многие авторы обосновывают удовлетворительной корреляцией результатов анализа и данных полевых опытов.

В связи с тем, что минерализация азота органических соединений почвы связана с биологическими процессами, предложен ряд биохимических методов. Они включают компостирование почвы в условиях, способствующих микробиологической деятельности, с последующим химическим определением накопленных в почве нитратов (определение нитрификационной способности почв) или минеральных соединений азота (NO_3 и NH_4 – обменного).

Существует много вариантов этих методов. Однако различия модификаций сводятся к условиям компостирования почв (сроки, температура, влажность почв, аэробные или анаэробные условия, использование для компостирования сырых или предварительно высушенных образцов, добавление минеральных или органических соединений, содержащих или не содержащих азот и ряд других). Эти варианты различаются и по методам химического анализа, который применяют для определения накопившихся в почве минеральных соединений азота.

Содержание минерального азота, накопленного при компостировании почв в лабораторных условиях, позволяет судить о возможном количестве его, способном мобилизоваться из почвы при благоприятных условиях.

Подготовка почв к анализу. Условия хранения почвенных образцов после взятия их и до проведения анализа, особенно при определении

минеральных соединений азота, могут существенно отразиться на результатах анализа. В свежевзятых почвенных образцах величины нитратов, нитритов, воднорастворимого и обменного аммония быстро изменяются в результате биологических процессов. Применение консервирующих соединений (толуол, хлороформ и др.) обычно не дает желаемых результатов по ингибированию биологической активности почв, но может привести к изменению содержания NO_3 и NH_4 в почвенных образцах. Приемы консервирования почвы (выдерживание ее при низких температурах порядка -10 , -15°C), рекомендуемые в последнее время некоторыми авторами, не дали согласованных результатов в отношении возможности их применения.

Высушивание образцов, а также хранение их при полевой влажности даже относительно короткое время (1–2 дня) приводят к значительному изменению содержания в почве воднорастворимого и обменного аммония. В связи с этим все определения обменного и воднорастворимого NH_4 проводят в свежевзятых образцах. Перед взятием навесок комочки почвы разрушают стеклянной палочкой, из почвы отбирают органические остатки. Лучше, если влажность позволяет просеять почву через сито с отверстиями диаметром 2–3 см.

Нитраты обычно определяют в воздушно-сухих образцах. Содержание NO_3 практически не меняется при доведении почвы до воздушно-сухого состояния и хранении ее при этой влажности. Для высушивания почву распределяют тонким слоем на бумаге, помещая ее в тень, в хорошо проветриваемом помещении. Высушивание почвы на солнце приводит к изменению содержания NO_3 .

Состав почвы характеризуется большой неоднородностью. При определении в почве общего содержания азота на анализ берут небольшие навески, особенно при микроопределении. Чтобы навески отображали среднюю пробу, подготовка почвы для анализа осуществляется следующим образом.

Из нерастертой воздушно-сухой почвы сначала берут среднюю пробу весом 25–30 г. Из нее удаляют видимые невооруженным глазом органические остатки. Комочки почвы разрушают легким надавливанием фарфоровым пестиком и снова выбирают органические остатки. Затем почву растирают в фарфоровой ступке и пропускают через сито с отверстиями 1 мм. Из растертой почвы берут среднюю пробу весом около 10 г и затем из нее выбирают оставшиеся еще органические остатки. Для этого образец распределяют тонким слоем на пергаментной бумаге и над ним на высоте около 3 см проводят назлектризованной стеклянной палочкой, к которой пристают органические остатки. Палочку очищают и снова про-

водят ею над почвой. Операцию заканчивают, когда к палочке будут приставать лишь единичные кусочки органических веществ. В процессе их удаления почву несколько раз перемешивают. Чтобы наэлектризовать стеклянную палочку, ее протирают шерстяной материей. Это можно сделать одновременно с удалением приставших к палочке органических остатков, вытирая ее куском шерстяной ткани.

Палочку нельзя держать очень близко от почвы, так как к ее поверхности могут пристать илистые частицы. После удаления из почвы органических остатков, ее растирают и пропускают через сито с отверстиями 0,25 мм. Образцы хранят в банках, закрытых пробками.

Остальные анализы (если нет специальных указаний в ходе их проведения) выполняют с почвами, высушенными до воздушно-сухого состояния на воздухе, растертыми и пропущенными через сито с отверстиями 1 мм.

Способы хранения воздушно-сухих образцов также могут оказать влияние на результаты анализа. Хранение их (особенно в лаборатории) в бумажных пакетах или картонных коробках, как это широко практикуется, может привести к заметному повышению содержания аммонийного азота, нитрификационной способности, в меньшей степени – нитратов в результате сорбирования почвой аммиака из воздуха. Это было замечено давно, однако хранению образцов в условиях, исключающих поглощение почвой NH_3 , до сих пор не уделяется должного внимания. Как сообщает Бремнер, при медленном токе воздуха, содержащего меньше 0,01 мг $^{15}\text{NH}_3$ в 1 м³, над поверхностью воздушно-сухих почв в почвах очень быстро были обнаружены заметные количества меченого аммиака. Чтобы исключить поглощения почвами аммиака из воздуха, воздушно-сухие образцы следует хранить в банках с хорошо пригнанными пробками, можно также использовать полиэтиленовые пакеты.

Непосредственно доступными для питания растений являются минеральные соединения азота – аммиачные соли и нитраты. Солей азотистой кислоты – нитритов в почве мало и роль их в питании растений недостаточно выявлена. По некоторым данным нитриты вредны для растений. Аммиачные соли и нитраты растворимы в воде и могут быть извлечены из почвы водными вытяжками. Катион NH_4^+ , в отличие от аниона NO_3^- , энергично поглощается почвой и потому обычно аммиачный азот определяют в солевой вытяжке. В солевую вытяжку переходит не только поглощенный аммоний, но и водорастворимый, который составляет только часть поглощенного аммония. Содержание аммонийного и нитратного азота в почве весьма динамично и во многом зависит от микробиологической деятельности. Поэтому судить об обеспеченности почв азотом по

единичному определению нет возможности, и лишь повторные определения в течение вегетационного периода дают представление об азотном режиме почвы. Этим объясняется то, что показатели обеспеченности почв по данным определения аммиачного и нитратного азота отсутствуют. Показателями обеспеченности почв азотом служат данные, получаемые путем определения азота легкогидролизуемых органических соединений почвы. Поскольку прочность азотсодержащих соединений в разных почвах неодинаковая, показатели эти не всегда коррелируют с результатами полевых опытов.

1.2.1. Определение аммиачного азота

Аммиачный азот извлекают из почвы 2%-ным раствором KCl. В вытяжку переходит аммоний, находящийся в обменном состоянии, а также аммоний водорастворимых солей составляет лишь небольшую часть азота, переходящего в солевую вытяжку, считают методом определения обменного аммония.

Результаты определения обменного аммония служат показателем обеспеченности почв аммиачным азотом.

В полученной вытяжке определяют NH_4^+ колориметрическим методом Несслера.

Выполнение определения. Берут 10 г свежей почвы и помещают в почву или широкогорлую склянку емкостью 500 мл. Приливают к навеске почвы в колбе или склянке 100 мл 2%-ного раствора KCl, приготовленного на безаммиачной воде, и добавляют 1–2 капли толуола для подавления микробиологической деятельности. Колбу встряхивают 5 мин и оставляют стоять 18–20 ч. Длительное отстаивание можно заменить часовым взбалтыванием.

Подготавливают воронку со складчатым беззольным фильтром и профильтровывают вытяжку. Одновременно фильтруют контрольную пробу на чистоту реактивов и фильтров. Для этого пропускают через контрольный фильтр (из той пачки, из которой взяты фильтры, заложенные в воронки) 2%-ный раствор KCl в таком количестве, какое прибавлено к навеске почвы. В дальнейшем с этим фильтром поступают так, как и с вытяжками из почв.

Прежде чем приступить к определению NH_4^+ , испытывают содержание его в исследуемой вытяжке. Для этого в пробирку помещают 5 мл вытяжки, прибавляют 2 капли сегнетовой соли и такое же количество реактива Несслера. Если аммония так много, что выделяется осадок или раствор получается буро-желтый, вытяжку следует разбавить (запив ве-

личину разбавления) и снова провести испытание. Окраска должна быть чисто-желтой, и светлого оттенка.

В зависимости от содержания NH_4^+ берут 15–20 мл вытяжки, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 2 мл раствора сегнетовой соли и хорошо перемешивают. Перед прибавлением реактива Несслера таким же способом готовят образцовые растворы, чтобы окрашивание испытуемых и образцовых растворов произвести одновременно.

Окрашенные образцовые растворы получают в мерных колбах емкостью 50 мл. В колбы бюреткой отмеряют 2–2, 5–5–7, 5–10–12, 5–15 мл эталонного раствора, разбавляют водой примерно до 40 мл, прибавляют по 2 мл раствора сегнетовой соли и размешивают. Во многих случаях можно ограничиться двумя колбами, в которые наливают 2 и 5 мл образцового раствора.

Во все колбы приливают по 2 мл реактива Несслера и снова тщательно перемешивают. Если раствор приобретает опалесценцию, прибавляют еще 2 мл сегнетовой соли, чтобы получить прозрачный раствор.

Доводят раствор до метки, закрывают чистой пробкой и перемешивают, перевертывая колбу 5–6 раз. Оставляют стоять 2–3 мин и затем сравнивают окраску. Разведение окрашенных растворов водой не допускается, поэтому в случае большой разницы в окраске следует повторить определение с другим (большим или меньшим) объемом вытяжки.

Шкала сохраняет свою окраску не больше 1 часа. При более длительном стоянии в окрашенных растворах появляется муть, или опалесценция. Поэтому определение аммиака следует заканчивать в течение одного дня. Содержание аммиачного азота рассчитывают в миллиграммах N на 100 г сухой почвы.

Реактивы:

1. Дистиллированная вода без аммиака. К дистиллированной воде прибавляют х.ч. соду до слабощелочной реакции и упаривают раствор на $\frac{1}{4}$ объема. Проверяют воду на содержание аммиака и хранят в бутылки с тубусом. В пробку бутылки вставляют хлоркальциевую трубку, заполненную кристаллами NaHSO_4 .

2. Раствор KCl 2%-ный готовят на безаммиачной дистиллированной воде. При загрязнении хлористого калия аммонийными солями раствор кипятят с KOH , затем соль перекристаллизовывают. Раствор соли, очищенной таким образом, не должен давать реакции с фенолфталеином и реактивом Несслера.

3. Раствор сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ виннокислый калий-натрий): 50 г соли растворяют в 100 мл безаммиачной дистиллированной воды. Поскольку сегнетова соль часто загрязнена аммиаком, необходимо проверить приготовленный раствор на содержание иона аммония. В слу-

чае его присутствия прибавляют немного КОН или NaOH (до щелочной реакции) и после этого раствор кипятят до начала образования корки солей на стенках стакана. Раствор разбавляют безаммиачной водой до прежнего объема и повторяют испытание на аммоний. Для связывания следов аммиака в раствор сегнетовой соли приливают 5 мл реактива Несслера.

4. Толуол C_7H_8 (в капельнице).

5. Реактив Несслера. Используют готовый (продажный) препарат или готовят следующим образом: в мерную колбу емкостью 1 л вносят 45,5 г иодной ртути HgI_2 (красной), 35 г иодистого калия KI и примерно 50 мл дистиллированной воды, чтобы растворить эти соли. Добавляют 112 г едкого калия и еще некоторое количество воды для полного растворения указанных солей. Оставляют стоять до полного растворения щелочи, добавляют воду примерно до объема 800 мл, после чего раствор хорошо перемешивают, охлаждают, доводят объем водой до 1 л и еще раз перемешивают.

Оставляют раствор стоять 3–5 дней, после чего сливают отстоявшийся раствор с осадка (декантацией) в темную склянку, плотно закрывают сухой каучуковой или корковой пробкой (ни в коем случае не притертой стеклянной пробкой!!!) и хранят в темноте. В светлой склянке и на свету реактив разлагается.

Перед работой реактив следует проверить: к 10 мл дистиллированной воды прибавить 0,5 мл рабочего эталонного раствора с содержанием 0,01 мг/мл NH_4^+ и 0,5 мл реактива Несслера. Если через минуту появится буроватая окраска, реактив годен к работе.

6. Запасной эталонный раствор аммиачного азота. 0,3820 г перекристаллизованного и высушенного до постоянного веса при 100–105° х.ч. NH_4Cl помещают в мерную колбу емкостью в 1 л, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, доводят раствор этой воды до метки, перемешивают и получают запасной раствор с содержанием 0,1 мг азота в 1 мл. Рабочий раствор с содержанием 0,01 мг N в 1 мл получают разбавлением запасного раствора в 10 раз.

1.2.2. Определение нитратного азота дисульфифеноловым методом

Нитраты извлекают из почвы дистиллированной водой или 0,05%-ным раствором K_2SO_4 при соотношении почвы к раствору 1:5 и 3 мин взбалтывании. Лучше извлекать нитраты из почвы раствором K_2SO_4 , т.к. в этом случае фильтрование выгяжки идет быстрее и фильтрат получается прозрачным, что особенно важно, когда почвы сильно диспергируются.

Определение нитратов проводят дисульфифеноловым методом, в основе которого лежит реакция:



дисульфифеноловая
кислота

пикриновая
кислота

При этой реакции образуется нитропродукт – соль пикриновой кислоты, окрашивающий раствор в желтый цвет. Молярный коэффициент поглощения этого раствора $\epsilon \approx 10\,000$ при $\lambda = 410$ нм. Подчиняется закону Бера при концентрациях до 12 мг N/1 л.

Дисульфифеноловый метод позволяет определить только азот нитратов и даже при большом содержании нитритов он дает правильные показания. Однако А.Н. Лебединцев установил, что в присутствии хлорид-ионов количество нитратов оказывается заниженным. Определению мешают также аммиачные соли, которые в больших количествах образуются в почве непосредственно после внесения органических удобрений. При анализе подзолистых почв кислотность вытяжек может быть причиной больших ошибок при определении этим методом.

Содержание нитратов характеризует обеспеченность почв минеральным азотом, а также степень выраженности процесса нитрификации, т.е. биологического окисления аммиака азотсодержащих органических соединений.

Выполнение определения: 10–20 г свежей почвы помещают в колбу, приливают 5-кратное количество безаммиачной дистиллированной воды или 0,05%-ного раствора K_2SO_4 и взбалтывают 3 мин.

Вытяжку фильтруют через складчатый фильтр из плотной бумаги (фильтрование следует проводить в комнате, свободной от паров аммиака и азотной кислоты), предварительно промытый горячей безаммиачной водой до прекращения окрашивания фильтрата в желтый цвет реактивом Несслера. Первые порции (5–10 мл) фильтрата отбрасывают. Мутный раствор несколько раз перефильтровывают через тот же фильтр.

Если определение нитратов не может быть проведено сразу после приготовления вытяжки, в нее добавляют 2 капли (на 100 мл вытяжки) толуола. В консервированном виде вытяжка может храниться не более 2 дней. Перед определением нитратов следует сделать качественное испытание вытяжки на содержание NH_4^+ и Cl^- . В присутствии значительных количеств аммонийных солей к вытяжке прибавляют несколько капель 10%-ного раствора серноокислого натрия. При выпаривании вытяжки, содержащей хлорид-ионы азотная кислота теряется:



Поэтому необходимо осадить хлориды серноокислым серебром. Осаждение хлоридов ведут на основании показателей предварительного тит-

рования: берут 10 мл вытяжки, прибавляют 0,5 мл 10%-ного раствора K_2CrO_4 и титруют раствором Ag_2SO_4 до розового окрашивания. К той части вытяжки, которую берут для определения нитратов, серноокисное серебро прибавляют из расчета

$$Ag_2SO_4 = \frac{ac}{b} \text{ мл,}$$

где a – количество мл Ag_2SO_4 , пошедшее на титрование; c – количество мл, взятое на выпаривание для определения нитратов; b – количество мл вытяжки, взятое на титрование. Поскольку при титровании в присутствии K_2CrO_4 окраска раствора изменяется при избытке Ag_2SO_4 , количество последнего по отношению к выпариваемому объему вытяжки необходимо взять на 10–15% меньше, чем идет на титрование.

В случае почернения сухого остатка при выпаривании в фарфоровой чашке (восстановление серебра) выпаривание следует повторить заново при уменьшенном количестве серноокислого серебра.

В зависимости от ожидаемого содержания нитратов берут 5–50 мл подготовленной вытяжки, помещают в фарфоровую чашечку соответствующего объема и выпаривают на водяной бане.

Одновременно в фарфоровых чашках выпаривают 10 и 20 мл эталонного раствора. После выпаривания снимают чашки с сухим остатком с горячей бани и дают им полностью охладиться. Приливают в каждую чашку по 1 мл дисульфифеноловой кислоты. Реактив следует прибавлять в строго определенных количествах, для чего лучше пользоваться склянкой с притертой к ней пипеткой емкостью 1 мл.

Сухой остаток тщательно растирают с дисульфифеноловой кислотой стеклянным пестиком. Растирание следует проводить не только на середине чашки, но и по бокам ее, где осадка не видно. Особенно внимательно следует обрабатывать сухой остаток дисульфифеноловой кислотой в чашках с эталонным раствором, так как осадок здесь почти незаметен. С этого момента стеклянная палочка остается в чашечке до конца работы.

Оставляют стоять чашки 10 мин, затем в каждую из них приливают по 15 мл дистиллированной воды, так как без добавления воды возможно разбрызгивание содержимого чашек при последующей нейтрализации кислоты щелочью. Объем прибавляемой воды должен быть одинаковым и строго определенным во всех случаях. Смачивают водой всю поверхность чашек, чтобы собрать все продукты нитрования

Нейтрализуют кислый раствор 20%-ным раствором $NaOH$ или KOH до щелочной реакции, т.е. до желтой окраски и затем прибавляют еще одну каплю щелочи.

Окрашенные растворы переливают в мерные колбочки емкостью 50 или 100 мл, обмывают чашечку вместе с палочкой 3–4 раза дистиллированной водой и прибавляют эту воду к основному раствору. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и перемешивают.

Сравнение окрасок производят сразу же, так как окрашенные почвенные вытяжки при стоянии меняют окраску. Если интенсивность окраски анализируемого раствора для непосредственного сравнения слишком велика, берут определенную часть его и разбавляют до нужного объема. В этом случае результаты определения вычисляют с учетом разбавления. При фотоколориметрировании пользуются синим светофильтром с областью светопропускания 400–450 нм. Содержание нитратного азота вычисляют в миллиграммах на 100 г почвы.

Реактивы:

1. Дисульфифеноловая кислота. В колбе емкостью 100 мл отвешивают 3 г чистого фенола, приливают 20 мл H_2SO_4 пл. 1,84, закрывают корковой пробкой со стеклянной трубкой длиной 50–55 см, служащей обратным холодильником.

Конец трубки в пробке должен находиться на уровне ее нижней поверхности, чтобы сгущающиеся пары воды стекали по стенкам колбы, а не падали каплями в реактивную смесь. Содержимое колбы хорошо перемешивают, после чего колбу опускают в кипящую водяную баню и держат в ней 6 ч. Приготовленную дисульфифеноловую кислоту переливают в склянку из коричневого стекла с притертой пипеткой или отмери-вают пипеткой с предохранительным шариком.

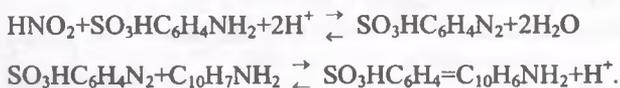
2. 20%-ный раствор NaOH или KOH; можно также пользоваться 10%-ным раствором аммиака.

3. Запасной эталонный раствор на нитратный азот. Берут 0,7216 г перекристаллизованного и высушенного при 100–105° до постоянного веса х.ч. KNO_3 , помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор содержит 0,1 мг N в 1 мл. Для консервации прибавляют 1 мл толуола или хлороформа на 1 л раствора.

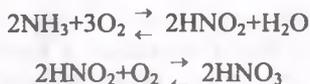
Рабочий раствор готовят из запасного разбавлением в 10 раз, тщательно перемешивают и получают раствор, содержащий 0,01 мг N в 1 мл. Рабочий раствор нитрата калия не устойчив при хранении; поэтому его следует готовить непосредственно перед определением.

1.2.3. Определение нитритного азота по Грису

Нитриты вследствие их растворимости в воде извлекают из почвы водной вытяжкой и определяют фотоколориметрированием, используя светофильтр с областью пропускания 520–550 нм. Молярный коэффициент погашения полученного раствора $\epsilon \approx 40\,000$ при $\lambda = 520$ нм. Данных о приложимости закона Бера нет. В основе метода лежит образование в кислой среде в присутствии нитритов и ароматических аминов (сульфановой кислоты и α -нафтиламина), окрашенного в красно-розовый цвет азотсоединения:



Окраска развивается сравнительно медленно и на прямом солнечном свете быстро обесцвечивается. Содержание NO_2^- в почве обусловлено процессом нитрификации (в аэробных условиях), когда аммиак окисляется нитрифицирующими бактериями до азотистой кислоты, а азотистая – окисляется в азотную:



а также процессом денитрификации (в анаэробных условиях), когда нитраты восстанавливаются по схеме:



Накопление нитритов в верхнем горизонте почв может быть обусловлено также фотохимическими процессами.

Выполнение определения: 10–100 г свежей почвы помещают в колбу или склянку, приливают 5-кратное количество дистиллированной воды, взбалтывают 3 мин и отфильтровывают через сухой плотный фильтр.

Если вытяжка получается мутной, ее готовят заново с добавлением гипса для коагуляции суспензии (5 г гипса на 100 г почвы).

Берут 40 мл прозрачного и бесцветного фильтрата, помещают в мерную колбочку емкостью 50 мл, приливают 8 мл нитритного реактива, доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают и оставляют стоять на 15–20 мин.

Одновременно из рабочего эталонного раствора, содержащего 0,001 мг N в 1 мл, готовят серию эталонных растворов: приливают в мер-

ные колбочки емкостью 50 мл определенные количества рабочего раствора, разбавляют примерно до $\frac{1}{4}$ объема дистиллированной водой (чтобы нитритный реактив не попал в сравнительно концентрированный раствор нитрита, иначе может выпасть осадок), прибавляют 8 мл нитритного реактива, доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают и оставляют стоять 15–20 мин. Используя светофильтр с областью пропускания 520–550 нм, измеряют оптическую плотность эталонных растворов, а затем оптическую плотность анализируемых растворов. По калибровочному графику находят концентрацию азота в анализируемых растворах и вычисляют содержание нитритного азота в мг на 100 г сухой почвы.

Реактивы:

1. Раствор сульфаниловой кислоты. 0,5 г х. ч. сульфаниловой кислоты растворяют в 100 мл уксусной кислоты пл. 1,04.

2. Раствор α -нафтиламина. К 0,1 г α -нафтиламина прибавляют 20 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и кипятят 5 мин. Нерастворившуюся маслянистую часть отфильтровывают через промытый горячей дистиллированной водой рыхлый фильтр, собирая фильтрат в колбу, в которую предварительно налито 180 мл уксусной кислоты пл. 1,04. Реактив можно растворять непосредственно в уксусной кислоте указанной концентрации. Растворение в этом случае протекает быстрее и получается раствор лучшего качества.

3. Нитритный реактив. Смешивают равные объемы сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина. Если появится розовая окраска, раствор взбалтывают с цинковой пылью и фильтруют в склянку из коричневого стекла с притертой пробкой. Нитритный реактив долго хранить нельзя, поэтому его готовят в небольшом объеме. Можно приготовить сухую смесь реактивов: смешивают в твердом виде 1 г α -нафтиламина, 10 г сульфаниловой и 90 г виннокаменной кислоты. Тщательно растирают смесь в фарфоровой ступке, делят на 10 частей и по мере надобности растворяют каждую порцию в 100 мл воды.

4. Запасной эталонный раствор на нитритный азот. Берут 0,4927 г NaNO_2 , помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде, перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг N в 1 мл. Прибавляют 1 мл толуола или хлороформа на 1 л раствора и хранят в склянке из коричневого стекла, периодически проверяя содержание в растворе нитритного азота.

5. Рабочий эталонный раствор готовят разбавлением 10 мл запасного раствора до 1 л (или 1 мл до 100 мл) и получают раствор с содержанием 0,001 мг N в 1 мл. Рабочий раствор готовят в день определения.



1.2.4. Определение азота легкогидролизуемых соединений по Тюрину и Кононовой

Азот легкогидролизуемых соединений гумусовых веществ переводят в раствор путем взаимодействия почвы с 0,5 н. раствором H_2SO_4 в соотношении почвы к раствору 1:5. В гидролизат переходят амиды и аминокислоты, входящие в состав гумуса, а также минеральные соединения азота. Поскольку азот легкогидролизуемых органических веществ почвы быстро минерализуется, а потому становится доступным для питания растений, авторы метода рассматривали указанные соединения как источник пополнения запаса минерального азота.

Выполнение определения: Прежде чем брать навеску почвы для определения, следует проверить почву на вскипание и по характеру вскипания вести анализ одним из следующих способов.

Некарбонатные почвы и почвы, содержащие менее 2% CO_2 , анализируют следующим образом. На технических весах отвешивают 20 г воздушно-сухой почвы, в которой предварительно отобраны корешки, а затем почва пропущена через сито с отверстиями 1 мм. Навеску почвы помещают в колбочку емкостью 200–250 мл и приливают 100 мл 0,5 н. раствора H_2SO_4 . Встряхивают содержимое колбы 3 мин и оставляют стоять 16–18 ч при комнатной температуре. По истечении срока настаивания вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр и дают фильтрату стечь полностью. Берут пипеткой 25–50 мл фильтрата, помещают в колбочку Кьельдаля емкостью 100 мл, прибавляют для восстановления нитратов 0,5 г смеси железа и цинковой пыли (в отношении 1:9), закрывают пробкой-холодильником или воронкой и нагревают на закрытой электроплитке до кипения и полного растворения прибавленной смеси. Прибавление смеси восстановителей обязательно в том случае, если анализируют пахотные почвы, особенно после внесения азотных удобрений. При уверенности, что нитраты в почве отсутствуют или находятся в небольшом количестве, прибавление смеси железа и цинка можно опустить. После охлаждения прибавляют 5 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), помещают колбу на электроплитку и выпаривают жидкость до побурения остатка и начала появления белых паров. Охладив колбочку, добавляют 40–50 г селена или 3 капли 42%-ной хлорной кислоты и нагревают до полного обесцвечивания жидкости (15–20 мин). Появление красно-бурой окраски указывает на избыток селена, но на точность определения это не влияет. После этого азот определяют методом Кьельдаля. Окисление можно провести, как рекомендуют авторы, а именно: взятый объем вытяжки (25–50 мл) помещают в коническую колбочку емкостью 100 мл, прибавляют для



восстановления нитратов 0,5 г смеси цинковой пыли с восстановленным железом. Закрывают колбочку маленькой вороночкой и нагревают на закрытой плитке до кипения и полного растворения цинковой пыли и железа. После охлаждения прибавляют 5 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и выпаривают в вытяжном шкафу до появления белых паров SO_3 и побурения остатка. Затем прибавляют 2 мл 20%-ного раствора хромовой кислоты, закрывают колбочку маленькой вороночкой и кипятят 10 мин до полного позеленения жидкости. Охлаждают раствор и переносят его в плоскодонную колбу емкостью 500 мл для отгона аммиака по Тюрину. Поскольку химические реактивы, применяемые при определении азота, всегда содержат примеси аммонийных солей, постановка контрольного опыта на чистоту реактивов обязательна!!! Контрольный опыт выполняют так, как описано выше, только вместо вытяжки берут соответствующее количество 0,5 н. H_2SO_4 .

Результаты выражают в мг N на 100 г почвы.

Карбонатные, содержащие больше 2% CO_2 , анализируют следующим образом: 20 г почвы помещают в склянку, предварительно протарированную на объем 200 мл+20 г почвы и приливают 2 н. раствор H_2SO_4 из расчета 4,55 мл на каждый процент CO_2 . После прекращения бурного выделения газа доливают раствор до метки 0,5 н. H_2SO_4 и энергично взбалтывают 4–5 мин. Повторяют взбалтывание в продолжении 1–2 мин в течение последующих 6 час 2–3 раза, после чего склянку закрывают пробкой и оставляют стоять 18–20 ч. Из отстоявшегося фильтрата берут пипеткой 25–50 мл раствора, помещают в колбочку Кьельдаля емкостью 100–200 мл или в коническую колбочку из термостойкого стекла, прибавляют 0,5 г смеси восстановленного железа и цинковой пыли (1:9). Нагревают жидкость до кипения и полного растворения смеси, после чего упаривают раствор до объема 8–10 мл. После охлаждения прибавляют 5 мл H_2SO_4 х.ч. (пл. 1,84) и три капли 42%-ной хлорной кислоты (или селена), закрывают колбочку воронкой и нагревают на электроплитке до полного обесцвечивания жидкости, после чего проводят определение азота.

Вычитают показания контрольного опыта на чистоту реактивов и вычисляют содержание азота легкогидролизуемых азотистых соединений в мг на 100 г почвы.

Реактивы:

1. 0,5 н. раствор H_2SO_4 . Отмеряют измерительным цилиндром 14 мл серной кислоты (пл. 1,84) ивливают примерно в 400–500 мл дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л. Перемешивают раствор и доводят водой до метки, после чего снова перемешивают.

2. Смесь цинковой пыли и восстановленного металлического железа. Берут 9 г цинковой пыли и 1 г восстановленного металлического железа, хорошо перемешивают и хранят в банке с притертой пробкой. Цинковую пыль предварительно промывают и высушивают.

3. Концентрированная серная кислота (пл. 1,84).

4. Раствор 2 н. H_2SO_4 . Для карбонатных почв дополнительно требуется 2 н. раствор H_2SO_4 . Берут 56 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и вливают в 400–500 мл дистиллированной воды. После охлаждения перемешивают и доводят раствор до метки и еще раз хорошо перемешивают.

5. Металлический селен или 42%-ная хлорная кислота.

Обеспеченность почв азотом легкогидролизующих соединений (в мг N на 100 г почвы) по результатам, полученным методом Тюрина и Кононовой, характеризуется следующими показателями (табл. 1)

Таблица 1

Обеспеченность почв азотом легкогидролизующих соединений
(в мг N на 100 г почвы)

Обеспеченность азотом	РН ниже 5			РН 5–6			РН выше 6		
	Зерновые	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры	Зерновые	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры	Зерновые	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры
Очень низкая	<4	<5	<7	<3	<4	<6	<3	<4	<5
Низкая	<5	<7	<10	<4	<6	<8	<4	<5	<7
Средняя	5–7	7–10	10–14	4–6	6–8	8–12	4–5	5–7	7–10
Высокая	>7	>10	>14	>6	>8	>12	>5	>7	>10

1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА АЗОТА (ВАРИАНТ ШКОНДЕ И КОРОЛЕВОЙ)

По этому методу азот почвы делят на четыре группы: 1) минеральный азот (азот нитратов, нитритов и обменного аммония); 2) легкогидролизующий (амиды, часть аминов, часть необменного аммония), извлекаемый при обработке почвы 0,5 н. серной кислотой и представляющий отгоняемую фракцию азота этого гидролизата; 3) трудногидролизующий (часть аминов, амиды, необменный аммоний, часть гуминов) – отгоняемая часть почвенного азота, извлеченного 5 н. серной кислотой; 4) негидролизующий (большая часть аминов, гумины, меланины, битумы, остаток необ-

менного аммония) – представляет сумму неотгоняемого азота гидролизата 5 н. серной кислоты и собственно негидролизуемого азота.

Ход анализа. Определение минерального азота. 10 г воздушно-сухой почвы, растертой и пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, обрабатывают 300 мл 0,1 н. KCl (солевая вытяжка по Коневу; Турчин, 1965). После часового взбалтывания на ротаторе вытяжку фильтруют сразу в отгонную колбу прибора для отгона через предварительно промытый от аммиака складчатый бумажный фильтр. Почву на фильтре несколько раз промывают малыми порциями горячего раствора 0,1 н. KCl. Полнота отмыва от аммиака проверяется реактивом Несслера. В фильтрат добавляют 0,5–1,0 г (в зависимости от содержания в почве нитратов) тонкорастертого сплава Деварда, растертую прокаленную пемзу для равномерности кипения, 20 мл 40%-ного раствора NaOH. Затем быстро отгонную колбу присоединяют к дистилляционному прибору с заранее приготовленной колбой – приемником с 20 мл 4%-ной борной кислоты, содержащей 2–3 капли индикатора Гроака. В таком состоянии прибор оставляют на ночь. Затем отгоняют NH_3 при последующем титровании дистиллята 0,02 н. раствором серной кислоты. По количеству израсходованной кислоты рассчитывают содержание минерального азота в вытяжке (1 мл 0,02 н. H_2SO_4 соответствует 0,28 мг N).

Определение легкогидролизуемого дистиллируемого азота. В коническую колбу емкостью 100 мл помещают 10 г воздушно-сухой почвы, растертой и пропущенной через сито в 1 мм, добавляют 50 мл 0,5 н. раствора H_2SO_4 и закрывают воронкой, которая служит обратным холодильником. Гидролиз проводят в течение 3 часов на электрической плитке с закрытой спиралью. Затем суспензию отфильтровывают в отгонную колбу емкостью 1 л. Почву на фильтре промывают малыми порциями горячей (подкисленной) воды до исчезновения реакции на аммиак. Общий объем жидкости в отгонной колбе должен составлять около 700 мл. Для восстановления нитратов в фильтрат добавляют 0,5–1,0 г тонкорастертого сплава Деварда и присоединяют отгонную колбу к дистилляционному аппарату с заранее приготовленной колбой-приемником (см. определение минерального азота). Для создания щелочной среды в фильтрат добавляют 40 мл 40%-ного раствора NaOH и оставляют на ночь. На следующий день отгоняют аммиак, как описано выше.

В состав гидролизата входит как минеральный азот (первая группа), так и легкогидролизуемые органические соединения (вторая группа). Поскольку для определения разных форм азота каждый раз берут новую навеску, то при расчетах легкогидролизуемого азота содержание минерального азота вычитают из азота гидролизата (0,5 н. H_2SO_4).

Определение трудногидролизуемого дистиллируемого азота аналогично легкогидролизуемому, но применяют 5 н. раствор H_2SO_4 и увеличивают при отгоне аммиака объем щелочи до 80 мл.

Рассчитывая содержание трудногидролизуемого азота, из дистиллируемого азота гидролизата (5 н. H_2SO_4) нужно вычесть содержание минерального и легкогидролизуемого азота.

Определение общего азота (Химический анализ почв, 2005).

Негидролизуемый азот определяется по разности между общим азотом и суммарным содержанием азота первой, второй и третьей групп и включает остаточный азот после 3-часового гидролиза почв с 5 н. раствором H_2SO_4 и азот недистиллируемого остатка этого гидролизата.

Реактивы:

1. 0,1 н. KCl. 7,5 г х. ч. хлористого калия растворяют в воде и объем доводят водой до 1 л.
2. Сплав Дебарда (см. выше определение нитратов и аммония методом дистилляции).
3. 40%-ный раствор NaOH (см. выше метод Кьельдаля).
4. 4%-ная H_3BO_3 . 40 г H_3BO_3 растворяют в воде и объем доводят водой до 1 л.
5. Прокаленная пемза. Пемзу растирают в ступке, просеивают через сито с диаметром ячеек 1 мм и прокаливают 1–1,5 часа в фарфоровой чашке при красном калении.
6. Смешанный индикатор Гроака (см. выше метод Кьельдаля).
7. 0,5 н. раствор H_2SO_4 .
8. 5 н. раствор H_2SO_4 .
9. 0,02 н. раствор H_2SO_4 (титрованный).

*Разрешен
форм только иконол.м-ср
в носову*

2. ФОРМЫ ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЧВАХ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

2.1. ПОВЕДЕНИЕ ФОСФОРА В ПОЧВАХ

Круговорот многих химических элементов в экосистеме определяется комплексным взаимодействием химических, биохимических и биологических процессов и тесно связан с синтезом и разложением органического вещества. Фосфор относится к таким элементам, поскольку в процессе почвообразования переходит из состава минеральных фосфатов горных пород в органические соединения и в таком виде накапливается в почвах. В результате аккумуляции органических фосфатов на их долю может приходиться до 90% от общего содержания фосфора в почве. Аккумуляция большого количества фосфора органических соединений и низкая растворимость в почвенном растворе многих минеральных фосфатов способствует тому, что трансформация фосфорсодержащих органических молекул в почве является важным звеном круговорота фосфора в экосистеме. В частности, минерализация органических фосфатов обеспечивает преобладающую часть фосфорного питания растений в естественных фитоценозах.

Фосфор так же, как и азот, относится к важнейшим биогенным элементам. Биофильность фосфора (0,75) приближается к биофильности серы (1). Несмотря на невысокий кларк в земной коре (около 1%), фосфор относится к ключевым элементам в биосфере, поскольку его электронные структуры обеспечивают быстрое образование и разрушение химических связей с биологическими молекулами (например, с протеинами, аденозинтрифосфатом). Такая химическая лабильность объясняет его активность как «энергетического челнока», а также его ключевое положение в биомолекуле ДНК (дезоксирибонуклеиновой кислоты). Большая часть фосфора поступает в наземные экосистемы из почвообразующих пород, небольшие его количества привносятся из атмосферы. Обычно фосфор не встречается в газообразной форме, его вынос путем выщелачивания ничтожен, т.к. фосфор связан с минералами почв. Поэтому, потери фосфора почвами невелики по сравнению с обеднением почв другими химическими элементами, если не принимать во внимание эрозионные потери в составе почвенного мелкозема (другие главные элементы питания растений {C и N} существуют и в газообразном виде в течение какой-то части своих циклов, поэтому возможность их улетучивания существенно больше). Фосфор активно перераспределяется внутри экосистем за счет почвенных и ландшафтных процессов. Фосфор, участвующий

ший в быстро протекающих круговоротах и имеющий высокую вероятность участия в составе живых организмов, называется биологически активным. Важная роль фосфора в переносе биохимической энергии и биосинтезе влияет и на поведение ряда других элементов-биогео- N, S: они аккумулируются в биосфере в количествах, пропорциональных накоплению биологически активного фосфора.

Наряду с углеродом, кислородом, водородом, азотом и серой фосфор является элементом, необходимым для существования живого вещества, и одновременно условием, часто определяющим его биомассу и продуктивность. Отношение N : P в растительности суши колеблется в пределах 10–15. В любом случае почти во всех природных биогеохимических системах фосфора меньше, чем азота. И именно он лимитирует массу живого вещества. Хозяйственная деятельность человека изменила соотношения N : P в пользу фосфора, что привело к экологически негативным ситуациям.

В фосфоре растения нуждаются в течение всей жизни, особенно он необходим при недостатке тепла. Источником фосфорного питания растений в почве являются соли различных фосфорных кислот и фосфорсодержащих органических соединений. Легче всего он усваивается из ортофосфатов, особенно из растворимых однозамещенных соединений типа $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и др. Двухзамещенные соли (CaHPO_4 , MgHPO_4 и др.) почти нерастворимы в воде, но растворимы в слабых кислотах. Фосфор этих соединений хорошо используется растениями. Из трехзамещенных солей – кальция, алюминия, железа фосфор растениями используется по-разному.

Следовательно, фосфатное состояние почв и доступность фосфора почвы растениям определяются растворимостью различных его соединений в почве и их переходом в почвенный раствор, а также одновременно адсорбцией и осаждением, обусловленных способностью компонентов твердой и жидкой фазы почвы удерживать и закреплять растворившиеся фосфаты. Основное значение в этих процессах имеют: 1) химическое осаждение фосфора щелочноземельными катионами и гидроксидами железа, алюминия, марганца, титана; 2) коллоидно-химическое поглощение фосфора корневой системой растений, почвенной микрофлорой; 3) механический захват растворимых соединений фосфора при коагуляции коллоидов. Активная роль в процессах принадлежит высокодисперсной части почвы, в составе которой находятся глинистые минералы (монтмориллонит, каолинит, иллит), оксиды железа, алюминия, а также первичные минералы (кварц, слюда и др.). При этом кислая среда почвы способствует большей адсорбции фосфатных анионов, чем щелочная.

Фосфор, находящийся в органических соединениях, доступным растениям становится только после их минерализации. Однако при остром

недостатке минеральных фосфатов в почвах они способны использовать некоторые фосфорорганические соединения и без предварительной их минерализации или гидролиза. Полагают, что корневые системы некоторых растений имеют активные ферменты, катализирующие минерализацию фосфорорганических соединений почвы.

Минеральные фосфаты почвы по степени их участия в фосфорном питании растений подразделяют на три большие группы, которые находятся между собой в постоянном обмене и динамическом равновесии:

1. Фосфаты почвенного раствора, полностью доступные растениям. Количественно этот показатель выражается величиной концентрации фосфат-ионов в водных или слабо солевых вытяжках из почв, или энергией, необходимой для перехода фосфатов из твердых фаз почвы в раствор (фосфатный потенциал почв), или коэффициентом использования радиоизотопа фосфора ^{32}P растениями.

2. Фосфаты, осажденные или адсорбированные на поверхности твердых фаз почвы, способные в определенных условиях (при выносе фосфора растениями, внесении фосфорных удобрений) переходить в почвенный раствор. Эта фракция фосфора характеризует общее количество подвижных фосфатов почвы, ее фосфатную «емкость». Это резерв почвенных фосфатов, рассчитанный на длительное снабжение растений фосфором. Количественно данную группу фосфора почвы определяют экстракцией разведенными кислотами и щелочами, радиоизотопным, хроматографическим и другими методами.

3. Трудно растворимые фосфаты, содержащиеся в первичных и вторичных минералах скелета почв. Эта часть почвенного фосфора не участвует в кинетическом обмене между твердыми и жидкими фазами почвы. Это нерастворимый или фиксированный почвенными коллоидами фосфор. Он, как правило, находится не на поверхности, а во внутренних частях молекул почвенных минералов, т.е. окклюдирован гидратами полуторных оксидов, карбонатами, гипсом. Эта фиксация в большинстве случаев бывает обратной и в определенных условиях фосфор может снова перейти в обменную форму, например, под влиянием смены увлажнения и иссушения коллоидов, а также растворяющего действия гумусовых соединений (Гинзбург, 1981).

Минеральные фосфаты являются основным резервом, из которого пополняется запас растворимых и усвояемых растениями соединений фосфора в почвах. Наиболее ценными являются подвижные, растворимые соединения фосфора в почвах (Славнина, Кахаткина, Середина, 1984). Процессы перехода фосфора из твердых фаз в раствор и обратно, степень доступности растениям подвижных фосфатов зависит от химических,

физических, физико-химических свойств почвы, сезонной динамики ее водного, воздушного и теплового режимов, биологической активности почв, особенностей растений и других факторов. Об обеспеченности почв подвижным фосфором судят по концентрации фосфатов, переходящих в кислотные вытяжки (0,2 п. HCl, по Кирсанову, или 0,5 н. CH_3COOH , по Чирикову).

Огромная роль фосфора в жизнедеятельности всех организмов, в режиме экосистем, агроценозов и биосферы привлекает большое внимание исследователей к вопросам, касающимся соединений фосфатов в почве, поступления их в растение, накопления фосфора в почве и его потерь, влияния отдельных факторов внешней среды на фосфатный режим почв. В связи с развитием учения о биосфере и ноосфере круговорот фосфора в природе освещается в аспекте планетарных биогеохимических циклов. При этом уделяется значительное внимание нарушению этих циклов под влиянием активной деятельности человека в современную эпоху. Кроме того, в ряде работ рассматривается поведение фосфора в различных экологических условиях.

2.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНЫХ ДЛЯ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

Доступный для питания растений фосфор находится в почве в форме легкорастворимых фосфатов. В зависимости от состава почв для извлечения таких фосфатов пользуются различными вытяжками.

На переход фосфатов в вытяжку влияет не только содержание их в почве, но и условия их извлечения: концентрация и свойства растворителя, соотношение между почвой и растворителем, продолжительность взаимодействия почвы с раствором и ряд других условий (Воробьева, 1998; 1978).

При получении углеаммонийных вытяжек и некоторых других вытяжки могут быть сильно окрашены легкорастворимыми гумусовыми веществами. Для осветления такие вытяжки разбавляют дистиллированной водой, обесцвечивают перманганатом или же осветляют активированным углем.

Осветление активированным углем. Берут 25 мл полученной окрашенной вытяжки, добавляют к ней 0,1 г активированного угля, перемешивают и оставляют стоять 10 мин при периодическом помешивании. Если вытяжка не обесцветилась полностью, добавляют еще 0,1 г угля и оставляют стоять еще 10 мин при периодическом помешивании. Затем

вытяжку отфильтровывают, берут часть ее, помещают в мерную колбу и проводят определения P_2O_5 , как описано в методике.

Следует иметь в виду, что для ряда почв, особенно, таких как карбонатные черноземы, количества фосфора, определяемых при осветлении вытяжек углем, могут быть ниже, чем при осветлении их окислением органических веществ перманганатом. В первом случае в вытяжках учитывается только минеральный фосфор, во втором сумма минерального и органического.

Уголь должен быть проверен на содержание фосфатов, способных переходить в тот раствор, которым извлекают фосфаты из почвы: берут 0,1–0,2 г угля, приливают 25 мл экстрагента, оставляют стоять 10 минут, фильтруют и определяют P_2O_5 в растворе. Если уголь содержит фосфаты в малых количествах, его промывают экстрагентом; если же уголь значительно загрязнен фосфатами, его очищают обработкой соляной кислотой, как описано В.Б.Замятиной.

Необходимо также проверить способность угля поглощать фосфаты из раствора: берут 25 мл эталонного раствора с малым содержанием P_2O_5 , прибавляют 0,1–0,2 г угля, оставляют стоять при помешивании 10 мин, отфильтровывают и определяют P_2O_5 их растворе. Если уголь не поглощает фосфаты, содержание их в растворе до и после обработки углем остается без изменения.

Определение подвижного фосфора, как и валового, проводят коллометрическим методом с той разницей, что при восстановлении молибдена хлористым оловом (метод Дениже) нет необходимости восстанавливать железо алюминием, так как его мало извлекается из почвы применяемыми для извлечения фосфатов вытяжками.

Аскорбиновый метод применяется для определения подвижных форм фосфора в модификации А.Н. Орловой и Ю.В. Соколовой. Суть этой модификации состоит в том, что кроме реактивов А и Б, указанных на стр. 222–226, необходим еще реактив С. Этот реактив для метода Кирсанова готовят, растворяя 168 мл реактива Б в воде и доводя раствор до 1 л. Для метода Чирикова – 178 мл реактива Б доводят водой до 1 л; для метода Мачигина – 200 мл реактива Б доводят водой до 1 л.

В дальнейшем это реактив используют следующим образом: метод Кирсанова – к 5 мл вытяжки, помещенным в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают 95 мл реактива С; метод Чирикова – к 10 мл вытяжки приливают 90 мл реактива С; метод Мачигина – к аликвотной части вытяжки, нейтрализованной по β -динитрофенолу приливают реактив С до метки. Во всех случаях после того, как реактив С прилит до метки мерной колбы, раствор перемешивают и оставляют стоять 10 мин для разви-

тия окраски, после чего проводят определение P_2O_5 . Такой прием доведения раствора в мерной колбе до метки раствором С значительно упрощает и ускоряет определение подвижных фосфатов.

Градуировочный график при массовых определениях строят так, чтобы по нему можно было определить содержание P_2O_5 в мг на 100 г почвы в разных объемах вытяжки.

2.2.1. Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Кирсанова

В вытяжке А.Т. Кирсанова (1931) определяют содержание доступных для питания растений легкорастворимых фосфатов кислых почв: подзолистых, дерново-подзолистых, подзолисто-болотных, серых лесных, бурых лесных и др.

Фосфаты извлекают из почвы 0,2н раствором HCl (РН 0,74), при отношении почвы к раствору 1:5, минутном взбалтывании и 15-минутном отстаивании. В торфяных горизонтах подзолисто-болотных почв пользуются соотношением 1:50. В вытяжку переходят преимущественно фосфаты кальция и магния, а также некоторая часть фосфатов полуторных оксидов.

Увеличив навеску почвы до 10 г, в этой же вытяжке поточным методом определяют калий на пламенном фотометре.

Выполнение определения. 5 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в коническую колбочку емкостью 100 мл и приливают 25 мл 0,2 н. раствора HCl . Взбалтывают содержимое колбочки 10 мин. и оставляют стоять 15 мин и фильтруют раствор через беззольный фильтр.

Берут пипеткой часть фильтрата, помещают в мерную колбу, емкостью 50 мл, разбавляют дистиллированной водой до 40–45 мл. Приливают 2 мл 2,5%-ного раствора молибденовокислого аммония в серной кислоте и перемешивают содержимое колбы круговым движением. Прибавляют 3 капли раствора хлористого олова, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, закрывают сухой чистой пробкой и перемешивают 3–4-кратным перевертыванием колбы.

Сравнение окрасок проводят спустя 5–10 мин после добавления восстановителя фотометрическим методом. Если окраска окажется слишком слабой, определение повторяют с большим количеством вытяжки или же взятый объем помещают в мерную колбу меньшего объема, соответственно уменьшая количество растворов молибденовокислого аммония и хлористого олова.

Если окраска раствора не чисто-синяя, а мутно-зеленоватая (что может быть связано с малым содержанием P_2O_5 , избытком Fe^{3+} или присутствием

органических веществ), следует повторить окрашивание с большим количеством вытяжки или восстановить Fe^{3+} металлическим алюминием или же окрашенные вытяжки предварительно обесцветить активированным углем и сильно разбавить. Рекомендуем пользоваться аскорбиновым методом.

Об обеспеченности почв доступными легкорастворимыми фосфатами судят по показателям, приведенным в табл. 2.

Таблица 2

Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P_{205} на 100 г почвы) по содержанию их в вытяжке Кирсанова

Обеспеченность	Зерновые, зернобобовые	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры
Очень низкая	<3	<8	<15
Низкая	<8	<15	<20
Средняя	8-15	15-20	20-30
Высокая	>15	>20	>30

Реактивы:

1. 0,2 раствор HCl . Берут 16,4 мл HCl пл. 1,19, разбавляют дистиллированной водой до 1 л и перемешивают.

2. Реактивы для определения P_2O_5 , по Дениже.

Раствор молибденовокислого аммония в 10 н. H_2SO_4 . Сначала готовят раствор кислоты, помещая в колбу (желательно из термостойкого стекла) 500 мл дистиллированной воды и осторожно вливая в нее при помешивании 280 мл H_2SO_4 пл. 1,84. Растворение серной кислоты сопровождается разогреванием, поэтому колбу ставят на асбест или асбестовую сетку. Оставляют раствор охладиться до комнатной температуры.

Приготавливают водный раствор $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$: берут 25 г перекристаллизованного х.ч. молибденовокислого аммония, растворяют в 200 мл дистиллированной воды, нагретой до 60° ; если в растворе есть механические примеси, фильтруют через плотный фильтр. Охлаждают полученный раствор до комнатной температуры.

Вливают приготовленный раствор молибденовокислого аммония в раствор серной кислоты небольшими порциями при постоянном помешивании взбалтыванием. После охлаждения до комнатной температуры доводят общий объем раствора дистиллированной водой до 1 л, хорошо перемешивают и переливают в склянку из оранжевого стекла с притертой пробкой. Раствор устойчив и может храниться длительное время.

Раствор двухлористого олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Берут 2,5 г двухлористого олова и растворяют при нагревании в 24 мл HCl пл. 1,19. После охлаждения приливают дистиллированной воды до 100 мл и получают раствор олова в 10%-ном растворе HCl . Растворение двухлористого олова непосредственно

в 10%-ном растворе HCl идет медленно и иногда при этом выпадает небольшая муть. Муть не мешает определению, так как при взаимодействии с кислым раствором молибденовокислого аммония она исчезает.

В работе следует пользоваться свежеприготовленным раствором двухлористого олова, т.к. во многих случаях от этого зависит в большой мере успех анализа и его точность.

2.2.2. Колориметрическое определение фосфора по фосфорномолибденовой сини

Метод основан на восстановлении Mo^{IV} фосфорномолибденовой гетерополиокислоты с образованием «молибденовой сини» – окрашенного в синий или голубой цвет (в зависимости от содержания фосфора) комплекса фосфорномолибденовой кислоты. Точный состав комплекса не установлен. Дениже считал, что он является соединением четырех- и шестивалентного молибдена с фосфорной кислотой $(\text{MoO}_2\text{MoO}_3)_2 \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Другие предполагают, что «синь» является коллоидным раствором пяти- и шестивалентного молибдена.

Так молибден гетерополиокислоты восстанавливается легче, чем молибден молибдата, получают эту кислоту, внося в анализируемую пробу кислый раствор молибденового кислого аммония. Раствор должен быть кислым, поскольку гетерополиокислота образуется только в кислой среде. В щелочной среде гетерополиокислота полностью разлагается, образуя соли фосфорной и молибденовой кислоты. В сильноокислых растворах она так же неустойчива. Поэтому кислотность среды, т.е. количество кислоты в растворе должна быть оптимальной и это условие является решающим фактором образования молибденовой сини.

Другим важным условием образования окрашенного комплекса считается концентрация молибдена в растворе. При избытке молибдат-анионов могут образоваться две сини фосфорномолибденовая и молибденовая, что ведет к ошибке определения, так как количественное определение фосфора основано на учете содержания в растворе фосфорномолибденовой сини.

Восстановление молибдена проводят двухлористым оловом, аскорбиновой кислотой, сернокислым гидразином и многими другими восстановителями. Разные восстановители дают разные продукты восстановления фосфорномолибденовой гетерополиокислоты и обеспечивают разную чувствительность метода.

Поскольку состав получаемого окрашенного комплекса зависит от кислотности среды, концентрации молибдата аммония и свойств восстановителя, необходимо строго выполнять указания используемой методики.

Восстановление молибдена фосфорномолибденовой кислоты двухлористым оловом. Способность двухлористого олова восстанавливать молибден использована Г. Дениже (1920) при определении фосфора в водах, почвах и других объектах. Метод Дениже нашел широкое применение при исследовании почв в виде разных модификаций. Наиболее известной и общепринятой в настоящее время является модификация Е. Труога и А.Мейера (1929), на основе которой проводится нижеописанное определение P_2O_5 в валовом анализе почв.

Восстановление молибдена оловом основано на способности его двухвалентного иона отдавать электроны по схеме $Sn^{2+} - 2e = Sn^{4+}$ ($E_0 = +0,15$ в). В присутствии трехвалентного железа (свыше 1,8 мг в анализируемой пробе) восстановительный потенциал и концентрация Sn^{2+} снижается за счет реакции $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = Fe^{2+} + Sn^{4+}$, что уменьшает интенсивность синей окраски и придает ей зеленый оттенок.

В том случае, когда Fe^{3+} в растворе много, как например, в валовом анализе, необходимо предварительно восстановить его в Fe^{2+} , которое не мешает определению P_2O_5 . восстановление в этом случае удобно провести металлическим алюминием по уравнению:



После этого нейтрализуют остаток кислоты в анализируемой пробе и затем вносят кислый раствор молибденовокислого аммония, чтобы создать определенную кислотность среды (0,4 н. H_2SO_4) и соответствующую концентрацию молибдат-ионов.

Двухлористое олово – сильный восстановитель, способный восстанавливать Mo^{IV} гетерополикислоты при комнатной температуре и малом содержании фосфора. Метод отличается высокой чувствительностью, но полученная окраска раствора сохраняется непродолжительное время, что является недостатком этого метода.

Определение проводят в серноокислом и солянокислом растворе. Азотнокислая среда не пригодна по той причине, что HNO_3 разрушает молибденовую синь. Присутствие мышьяка завышает результаты, так как он образует с молибдат-анионами гетерополикислоту, аналогичную фосфорномолибденовой кислоте.

Приготовление эталонов на фосфор

Основной эталонный раствор P_2O_5 , 1917 г $KH_2 PO_4$ х.ч. растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л, доводят водой до метки, перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мл. Этот раствор используют как запасной и хранят в темном месте в плотно закрытой колбе или склянке.

Однозамещенный фосфорнокислый калий KH_2PO_4 отличается от других фосфатов калия кислой реакцией. В случае сомнения в чистоте препарата последний промывают этиловым спиртом (для растворения примеси K_2HPO_4) и перекристаллизовывают 1–2 раза из горячего водного раствора. На растворение 100 г KH_2PO_4 требуется 190 мл горячей воды. При охлаждении выпадает 60 г перекристаллизованной соли.

Выпавший осадок отфильтровывают под разрежением и сушат между листами фильтровальной бумаги до воздушно-сухого состояния, после чего соль высушивают еще 2–3 ч в сушильном шкафу при температуре 110° . Можно ограничиться подготовкой однозамещенного фосфорнокислого калия суточным высушиванием в эксикаторе над серной кислотой. Сухую безводную соль KH_2PO_4 хранят в банке с притертой пробкой. В целях предохранения запасного раствора от изменения его концентрации вследствие жизнедеятельности микроорганизмов, прежде чем довести раствор до метки (1 л) в него добавляют 10 мл 1 н. раствора H_2SO_4 и 6 капель 0,1 н. раствора KMnO_4 , или же вносят 1 мл толуола.

Для составления серии эталонных растворов приготавливают рабочий эталонный раствор.

Рабочий эталонный раствор приготавливают разбавлением исходного (запасного) эталонного раствора в 10 раз, после чего тщательно перемешивают многократным перевертыванием колбы и получают раствор с содержанием 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл. Поскольку приготовленный раствор легко меняет свою концентрацию под действием микроорганизмов, его следует готовить непосредственно перед использованием. В крайнем случае, его можно хранить не более двух дней.

Серия эталонных растворов. Берут 5 чистых мерных колб емкостью 100 мл и в каждую из них наливают бюреткой такие количества рабочего раствора KH_2PO_4 с содержанием 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл, которые соответствуют:

№ эталона	1	2	3	4	5
P_2O_5 , мг/100 мл	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10.

При окрашивании эталонных растворов поступают так, как и при окрашивании анализируемых, за исключением добавления металлического алюминия.

Примечание. Содержание фосфора в разных объектах различно и потому во многих случаях при фотометрическом определении этого элемента как и при определении других элементов, не ограничиваются одним калибровочным графиком, а пользуются несколькими.

Окрашенные растворы восстановленного фосфорномолибденового комплекса подчиняются закону Бера при содержании в них P_2O_5 в преде-

лах 0,001–0,60 мг (1–600 мкг). Такая концентрация может быть представлена тремя графиками, построенными по показаниям оптической плотности трех серий эталонных растворов, приготовленных из раствора с содержанием 0,01 мг (10 мкг) P_2O_5 в 1 мл.

Серия эталонных растворов с содержанием P_2O_5 0–0,05 мг (0–50 мкг) в 50 мл раствора

Колба №	1	2	3	4	5	6	7	
Эталонный р-р	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	мл
P_2O_5 в 50 мл	0	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	мг
	0	5	10	20	30	40	50	мкг

Измерение оптической плотности проводят в кювете с длиной рабочей грани 30 мм.

Серия эталонных растворов с содержанием P_2O_5 0,05–0,25 мг (50–250 мкг) в 50 мл

Колба №	1	2	3	4	5	6	
Эталонный р-р	0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	мл
P_2O_5 в 50 мл	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	мг
	0	50	100	150	200	250	мкг

Измерение оптической плотности проводят в кювете с длиной рабочей грани 10 мм.

Серия эталонных растворов с большим содержанием P_2O_5 0,25–0,60 мг (250–600 мкг) приготавливают в мерных колбочках емкостью 100 мл

Колба №	1	2	3	4	5	6	7	8	
Эталонный р-р	0	25	30	40	45	50	55	60	мл
P_2O_5 в 50 мл	0	0,25	0,30	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	мг
	0	250	300	400	450	500	550	600	мкг

✓ 2.2.3. Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Чирикова

Вытяжку Ф.В. Чирикова (1947) используют для определения содержания доступных для питания растений легкорастворимых фосфатов в нейтральных почвах – некарбонатных черноземах, каштановых, коричневых и др. Фосфаты извлекают из почвы 0,5 н. раствором CH_3COOH (рН 2,55) при отношении почвы к раствору 1:25, часовом взбалтывании и суточном отстаивании. В вытяжку переходят легкорастворимые фосфаты кальция, часть $AlPO_4$ и часть органических соединений фосфора. При

поточном методе в этой же вытяжке определяют калий на пламенном фотометре.

Выполнение определения. 4 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями 1 мм, помещают в колбу или склянку и приливают 800 мл 0,5 нормального раствора CH_3COOH . Взбалтывают на ротаторе 1 час и оставляют стоять сутки. Суточное отстаивание можно заменить двухчасовым взбалтыванием. Фильтруют вытяжку через плотный складчатый фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают, чтобы освободиться от примесей.

Отфильтрованная вытяжка должна быть совершенно прозрачной (без опалесценции). Если вытяжка мутная, ее перефильтровывают.

В зависимости от предполагаемого содержания фосфора берут 5–20 мл вытяжки, помещают в мерную колбочку емкостью 50 или 100 мл и получают сини соединения по Дениже, не пользуясь алюминием. Удобно пользоваться модификацией аскорбинового метода.

Обеспеченность почв доступными фосфатами представлена в табл. 3.

Таблица 3
Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P_2O_5 на 100 г почвы)
по содержанию их в вытяжке Чирикова

Обеспеченность	Зерновые, зернобобовые	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры
Очень низкая	<2	<5	<10
Низкая	<5	<10	<15
Средняя	5–10	10–15	15–20
Высокая	>10	>15	>20

Реактивы:

1. 0,5 н. раствор уксусной кислоты. Берут 30 мл концентрированной уксусной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Полученный раствор содержит 3% уксусной кислоты.

Нормальность приготовленного раствора контролируют титрованием раствором NaOH в присутствии фенолфталеина как индикатора. Можно проверить раствор ареометром: плотность 0,5 н. раствора CH_3COOH равна 1,0026. если требуется, раствор подгоняют до 5 н. прибавлением воды или уксусной кислоты.

Приготовленный раствор следует проверить на отсутствие фосфатов. Берут 40 мл раствора, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и получают окрашенное соединение по Дениже в модификации Тробра-Мейера. Если раствор при добавлении соответствующих реактивов останется бесцветным, то есть в нем отсутствует даже слабо-голубой оттенок, кислота пригодна для работы.

2. Реактивы для определения P_2O_5 (см. выше).

Примечание. При исследовании почв, в которые только что были внесены фосфорнокислые удобрения, содержание P_2O_5 в уксусной вытяжке будет значительным. В этом случае, если пришлось прибегнуть к выпариванию, остаток в чашке растворяют при тщательном растирании стеклянной палочкой в 10 мл 27% раствора H_2SO_4 , разбавляют 20 мл дистиллированной воды и фильтруют через маленький беззольный фильтр в мерную колбочку емкостью 100 мл. Ополаскивают чашку несколько раз водой, тщательно протирая стенки стеклянной палочкой с резиновым наконечником и присоединяя воду к раствору в мерной колбе. Доводят раствор водой до метки и перемешивают.

Берут из этой колбочки 20–25 мл раствора, переносят в мерную колбочку емкостью 50 мл, нейтрализую кислоту 10% раствором Na_2CO_3 (до начала выпадения полуторных окислов), встряхивают для удаления CO_2 , добавляют 1–2 капли 1% раствора H_2SO_4 , чтобы растворить легкую муть, и получают окрашенное соединение по Дениже в модификации Труога–Мейера. При вычислении результатов учитывают произведенное разбавление (прием разработан кафедрой агрохимии МГУ).

2.2.4. Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Труога

Вытяжку Е. Труога (1930) применяют для определения содержания в почве доступных для питания растений легкорастворимых фосфатов некарбонатных черноземов.

Фосфаты извлекают из почвы 0,002 н. раствором H_2SO_4 забуференным сернокислым аммонием до pH 3,0 при отношении почвы к раствору 1:200 и взбалтывании в течение 30 мин. В вытяжку переходят легкорастворимый $CaHPO_4$ и малорастворимые $AlPO_4$, $FePO_4$, $Al(OH)_3PO_4$ и $Fe_2(OH)_3PO_4$.

Выполнение определения. Берут 2 г воздушно-сухой почвы, помещают в склянку емкостью 750 мл, приливают 400 мл 0,002 н. H_2SO_4 забуференной до pH 3,0 и взбалтывают 30 мин. Отфильтровывают вытяжку через беззольный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата, пока он не станет идти прозрачным.

Берут пипеткой 25–50 мл прозрачного фильтрата и помещают в мерную колбу емкостью 100 мл приливают дистиллированной воды до 90–95 мл, перемешивают и вносят измерительной пипеткой 4 мл 2,5%-ного раствора молибденовокислого аммония, снова перемешивают и приливают 6 капель раствора хлористого олова.

Доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и перемешивают раствор 3–4-кратным переворачиванием колбы.

Визуальное или фотоэлектроколориметрическое определение содержания P_2O_5 в растворе проводят через 5–10 мин после внесения хлористого олова в раствор.

Обеспеченность почв доступными для питания растений фосфатами оценивают показателями, приведенными в табл. 4.

Таблица 4

Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P_2O_5 на 100 г почвы) по содержанию их в вытяжке Труога

Обеспеченность	Зерновые, зернобобовые	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры
Очень низкая	<3	<7	<12
Низкая	<7	<12	<18
Средняя	7–12	12–18	18–25
Высокая	>12	>18	>25

Реактивы:

1. Раствор 0,002 н. H_2SO_4 с pH 3,0. Берут 20 мл точно установленного 0,1 н. раствора H_2SO_4 и прибавляют дистиллированной водой до 1 л. Для доведения pH до 3,0 прибавляют на каждый литр приготовленной кислоты 3,0 г химически чистого сернокислого аммония $(NH_4)_2SO_4$ и тщательно перемешивают раствор. Сернокислый аммоний не только забуферивает раствор до определенной величины pH, но и коагулирует перешедшие в вытяжку коллоиды и тем обеспечивает прозрачность и бесцветность вытяжки.

2. Реактивы для определения P_2O_5 по Дениже.

2.2.5. Определение легкорастворимых фосфатов карбонатных почв в вытяжке Мачигина

Вытяжку Б.П. Мачигина (1939) используют для определения доступных для питания растений легкорастворимых фосфатов в карбонатных почвах – сероземах, черноземах, горно-степных и перегнойно-карбонатных почвах. Фосфаты извлекают из указанных почв 1% раствором углекислого аммония с pH 9,0 при отношении почвы к раствору 1:20 и часовой взбалтывании. В вытяжку переходят моно- и дифосфаты кальция, в небольшом количестве органические соединения фосфора и малорастворимого трифосфата кальция.

Выполнение определения. 5 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями 1 мм, помещают в склянку емкостью 200–250 мл. Приливают 100 мл 1% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, закрывают пробкой и взбалтывают на ротаторе 1 час. По окончании взбалтывания вытяжку фильтруют через плотный беззольный фильтр или простую фильтровальную бумагу, проверенную на отсутствие фосфора.

В отфильтрованной вытяжке определяют фосфор методом Дениже в модификации Труога–Мейера или в модификации Малюгина и Хреновой, или аскорбиновым методом.

Определение фосфора в модификации Малюгина и Хреновой: 10–20 мл вытяжки (в зависимости от содержания фосфора) помещают в мерную колбочку емкостью 50 или 100 мл. Если вытяжка не окрашена, нейтрализуют углекислый аммоний, разбавленный серной кислотой по β-динитрофенолу до слабого желтого окрашивания. В мерную колбочку 100 мл приливают 1 мл вытяжки 10 мл 27%-ной серной кислоты и 10 мл молибденовокислого аммония. Доливают колбу дистиллированной водой почти до метки, закрывают пробкой, тщательно перемешивают, добавляют 3–4 капли 1%-ного раствора хлористого олова, снова перемешивают, доливают воду до метки и колориметрируют. Окрашенные вытяжки предварительно обесцвечивают. Аликвотную часть вытяжки (10–20 мл) помещают в коническую колбочку емкостью 50–100 мл, добавляют 5 мл 27%-ной H_2SO_4 и дополнительно на каждые 10 мл вытяжки еще 0,3 мл этой кислоты, т.е. на 10 мл вытяжки 5,3 мл кислоты, а на 20 мл – 5,6 мл, нагревают раствор до кипения и прибавляют из пипетки или бюретки по каплям 0,1 н. раствор KMnO_4 до слабо-розовой окраски. Перманганат прибавляют для обесцвечивания вытяжки. Если KMnO_4 прилит в избытке, избыток обесцвечивают каплей 0,05 н. раствора щавелевой кислоты или добавляют 1 мл 10%-ного раствора глюкозы.

Вместо перманганата обесцвечивание можно провести активированным углем, прибавляя его к навеске почвы из расчета 1 г угля на 3 г почвы или внося его в окрашенную вытяжку и после перемешивания и фильтрования раствора используя алиquotную часть для определения.

Обесцвеченную алиquotную часть вытяжки переливают в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл, если определение проводят в мерной колбе емкостью 50 мл, добавляют к вытяжке 5 мл 2%-ного молибденовокислого аммония и доводят раствор водой почти до метки. После этого добавляют 2–3 капли хлористого олова, избегая попадания его на стенки колбочки. Тщательно перемешивают, доводят раствор до метки дистиллированной водой, снова перемешивают и через 10–15 мин измеряют оптическую плотность. Обязательно проводят контрольный опыт на чис-

тоту реактивов. Обеспеченность почвы доступными для питания растений фосфатами представлена в табл. 5.

Таблица 5

Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P_2O_5 на 100 г почвы) по содержанию их в вытяжке Мачигина

Обеспеченность	Зерновые, хлопчатник	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры
Очень низкая	<1,0	<1,5	<3,0
Низкая	<1,5	<3,0	<4,5
Средняя	1,5-3	3,0-4,5	4,5-6,0
Высокая	>3,0	>4,5	>6

Реактивы:

1. 1%-ный раствор углекислого аммония (10 г на 1 л). Так как состав углекислого аммония непостоянен, необходимо концентрацию приготовленного 1%-ного раствора проверять титрованием 0,1 н. HCl в присутствии метилоранжа. Если раствор окажется более разбавленным, чем требуется, к нему добавляют необходимое количество углекислого аммония; если он содержит больше 1% $(NH_4)_2CO_3$, раствор разбавляют. Концентрация $(NH_4)_2CO_3$ должна находиться в пределах 0,99-1,01.

2. 27%-ная серная кислота: 150 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84) доводят водой до 1 л. Раствор готовят таким образом, что кислоту приливают небольшими порциями к 500-600 мл воды, перемешивают. Если раствор разогрелся, его охлаждают и после этого приливают следующую порцию воды, а затем доводят раствор водой до 1 л.

3. Рабочий эталонный раствор фосфата с содержанием 0,002 мг P_2O_5 в 1 мл получают разбавлением запасного раствора, содержащего 0,1 мг/мл P_2O_5 . Берут 20 мл запасного раствора и разбавляют водой до 1 л или 10 мл разбавляют до 500 мл.

4. Раствор двуххлористого олова. Готовят в день работы, как указано выше.

5. Раствор молибденового кислого аммония. Используют водный раствор, который готовят растворением 20 г вещества в воде при слабом нагревании и доводят до 1 л. Работать следует со свежеприготовленным раствором.

6. 0,1 н. раствор перманганата. Навеску 3,16 мг $KMnO_4$ растворяют в воде и доводят раствор до 1 л. Хранить раствор следует в темной склянке.

7. 0,01 н. раствор щавелевой кислоты или 10% раствор глюкозы.

8. α -динитрофенол $C_6H_2N_2O_3$.

Примечание. Правильность результатов зависит от того, насколько точно приготовлен раствор углекислого аммония, если концентрация его

меньше 1%, результаты получаются заниженными, при более высокой концентрации результаты завышенные. Большое значение имеет также температура, при которой почва обрабатывается углекислым аммонием. В процессе получения вытяжки желательно поддерживать температуру 20–28° (не выше 30°!), помещая склянки с почвенной суспензией в ванну с водой указанной температуры. Постоянная температура воды в ванне поддерживается добавлением горячей воды по мере надобности.

2.2.6. Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Аррениуса

Вытяжку О. Аррениуса (1933) используют для определения доступных для питания растений легкорастворимых фосфатов в красноземных и желтоземных почвах. Фосфаты извлекают из почвы 1%-ным раствором лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (рН 2,3) при отношении почвы к раствору 1:10, 2-часовом взбалтывании и 19–20-часовом отстаивании. Определение P_2O_5 проводят по К.Е. Гинзбург (1952). В вытяжку переходят CaH_2PO_4 и $Ca_3(PO_4)_2$, а также частично $AlPO_4$ и $FePO_4$.

Выполнение определения. 5 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, взбалтывают с 50 мл 1%-ного раствора лимонной кислоты в течение 2 ч, после чего оставляют стоять 18–20 ч. Отфильтровывают вытяжку через плотный беззольный фильтр диаметром 0–11 см берут 10 мл прозрачного фильтрата, переносят в коническую колбочку емкостью 50–100 мл, добавляют 3 мл HCl (пл. 1,19) и 6 мл 5%-ного раствора $KMnO_4$. Колбочку осторожно взбалтывают и через 30 минут ставят на горячую электрическую плитку с закрытой спиралью. Нагревают раствор при периодическом помешивании до полного растворения бурого осадка перекиси марганца и оставляют стоять на плитке еще 15–20 мин для упаривания раствора до небольшого объема. После охлаждения раствор переливают в мерную колбу емкостью 50–100 мл, доводят до метки дистиллированной водой.

Берут 10–25 мл полученного раствора, помещают в мерную колбу 50–100 мл, добавляют 2–3 капли индикатора β-динитрофенола и в бесцветный раствор прибавляют несколько капель 10%-ного раствора NH_4OH до появления желтой окраски. Окраску уничтожают 1–2 каплями 10%-ного раствора H_2SO_4 определяют P_2O_5 по Дениже.

Обеспеченность форм доступными фосфатами представлена показателями, приведенными в табл. 6.

Реактивы:

1. 1%-ный раствор лимонной кислоты. Берут 10 г кристаллической лимонной кислоты ч.д.а или ч., растворяют в 300 или 500 мл дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

При выполнении массовых анализов приготавливают 5–10 л раствора.

2. Реактивы для определения P_2O_5 по Дениже.

Таблица 6

Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P_2O_5 на 100 г почвы) по содержанию их в вытяжке Аррениуса–Гинзбург

Обеспеченность	Зерновые, чай	Корнеплоды	Овощные культуры
Очень низкая	< 8	<15	<3,0
Низкая	<15	<30	<4,5
Средняя	15–30	30–45	45–60
Высокая	>30	>45	>60

2.2.7. Определение подвижных соединений фосфора по методу Гинзбург и Артамоновой

Метод основан на извлечении из почвы подвижных соединений фосфора и калия с помощью смеси солей сернокислого аммония и молибдата аммония с pH 4,8. Соотношение почва:раствор = 1:25 для кислых и слабокислых почв и 1:50 для карбонатных почв. Время взаимодействия 30 мин, температура 18–25°C. Основанием для применения указанного экстрагента является способность его переводить в раствор преимущественно наиболее доступные растениям формы фосфора (кислые и свежеосажденные фосфаты Ca, Mg, Fe^{2+} и др.).

Добавление молибдата аммония к солевой вытяжке на кислых и слабокислых почвах предотвращает вторичное осаждение фосфора в процессе экстракции вследствие образования недиссоциируемого соединения – фосфорномолибденовой кислоты, что удерживает фосфор в растворе и обеспечивает полноту его экстракции. На карбонатных же почвах молибдатная вытяжка взаимодействует с почвой так же, как солевая вытяжка со слабокислым pH.

Обменный калий вытесняется из почвы указанной смесью с помощью иона аммония, который по валентности и размерам радиуса иона близок к иону калия. Ход определения подвижных соединений фосфора и калия разработан для лабораторных исследований и для массовых определений с использованием полуавтоматического оборудования, имеющегося в зональных агрохимических лабораториях.

Ход анализа для лабораторных исследований. 2 г воздушно-сухой почвы (сито d 1–2 мм) помещают в колбы емкостью 100–200 мл, приливают 50 или 100 мл смеси растворов 1%-ного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 0,25%-ного $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4^*$, взбалтывают 30 мин и фильтруют через два плотных фильтра, сливая первые порции фильтрата.

5–20 мл прозрачного фильтрата сливают в мерные колбы на 50 мл (или 5–40 мл в мерные колбы на 100 мл) и приливают реактивы для окрашивания фосфора, но с учетом количества молибдата аммония, содержащегося в аликвоте испытуемого раствора, взятого для колориметрирования. В оставшейся части фильтрата определяют калий на пламенном фотометре.

2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ФОРМ ФОСФАТОВ ПОЧВЫ

В зависимости от генетического типа почв состав минеральных форм фосфатов в них различен. В карбонатных почвах предполагают преимущественно содержание различных форм фосфатов кальция (ди-, окта-кальцийфосфатов и др.); в слабокислых почвах – фосфатов кальция и полутораокисей (гидроксил-, фторапатитов, варисцита и др.) в кислых почвах фосфатов полутораокисей (варисцита, стренгита, баррандита и др.) Исследователями было выделено и идентифицировано около 200 различных минеральных соединений фосфора, устойчивость которых зависит от различных почвенных условий, в частности от pH, активности различных катионов (особенно Ca, Mg, Al, Fe), примененных удобрений, известкования, гипсования, орошения и др. Поэтому одна и та же форма фосфорного соединения в различных почвенных условиях может иметь различную ценность для питания растений.

Для определения минеральных форм фосфатов широко используют методы Чирикова, Чанга–Джексона и в последнее время метод Гинзбург–Лебедевой. В таблице 7 приводится схема выделения минеральных форм фосфора с помощью указанных трех методов.

2.3.1. Метод Гинзбург–Лебедевой

Навеску почвы последовательно обрабатывают различными растворителями (соотношение почва: раствор = 1 : 50), в результате сначала выделяют фракцию наиболее растворимых форм фосфатов щелочных и щелочнозе-

мельных элементов (фракцию Са-Р_I), затем фракцию менее растворимых форм фосфатов Са (Mg), преимущественно вторичнообразованных и фосфатов закисных форм железа (фракцию Са-Р_{II}). После этого выделяют фракции Al-P, Fe-P и наконец фракцию высокоосновных труднорастворимых фосфатов Са типа апатита (природного и вторичнообразованного) – фракцию Са-Р_{III}. Таким образом, наиболее растворимые соединения фосфатов Са(Mg) выделяются до обработки почвы раствором NH₄F, т.е. не попадают во фракцию фосфатов алюминия, как это имеет место в методе Чанга-Джексона. В данном методе выделяются три фракции фосфатов кальция, которые различаются по своей основности и степени окристаллизованности, а следовательно, по растворимости и доступности растениям, что позволяет давать более обоснованную агрохимическую оценку фосфатного фонда исследуемых почв. Добавление молибдата аммония в первые две вытяжки значительно снижает переосаждение фосфора в последовательных почвенных вытяжках вследствие связывания фосфора молибдатом в недиссоциируемую фосфорно-молибденовую гетерополиоксидную кислоту, что позволяет более чисто и полно выделять отдельные формы фосфора из почвы.

Ход анализа. 1. Приготовление аммонийно-молибдатной вытяжки (фракция Са-Р_I).

0,5 г почвы (сито *d* 0,25 мм) помещают в центрифужные пробирки емкостью 40–50 мл и приливают к ним 25 мл смеси 1%-ного раствора (NH₄)₂SO₄ + 0,25%-ного раствора (NH₄)₂MoO₄ с pH 4,8. Пробирки закрывают пробками, взбалтывают 15 мин и центрифугируют (примерно 10 мин со скоростью 2–3 тыс. об./мин). Прозрачный раствор сливают через воронку с фильтром** в плоскодонные колбы на 50–100 мл (раствор А). Остаток почвы в пробирке обрабатывают 25 мл насыщенного раствора NaCl (для удаления из почвы механически задержанного раствора аммонийно-молибдатной вытяжки), смесь взбалтывают в течение 15 мин. и центрифугируют. Центрифугат выбрасывают, а остаток почвы используют для получения следующей ацетатно-молибдатной вытяжки. Аликвотную часть раствора А берут для колориметрического определения фосфора, но с учетом содержащегося в ней количества молибдата аммония (подробнее см. ниже в методе Гинзбург и Артамоновой).

2. Приготовление ацетатно-молибдатной вытяжки (фракция Са-Р_{II}). На сильнокарбонатных почвах аммонийно-молибдатную и ацетатно-молибдатную вытяжки (для избегания выбрасывания растворов от выделяющейся газообразной СО₂) готовят, не закрывая пробирки пробками, а осторожно, периодически перемешивая их от руки в течение 30 мин. К промытому остатку почвы в центрифужных пробирках приливают 25 мл смеси CH₃COONH₄ + CH₃COOH + 0,25%(NH₄)₂MoO₄, pH ~ 4,3, взбалтывают

15 мин, центрифугируют. Прозрачный центрифугат сливают в плоскодонные колбочки (раствор Б). В аликвоте раствора Б определяют фосфор колориметрически с учетом содержащегося в нем молибдата аммония (см. метод Гинзбург и Артамоновой). Остаток почвы промывают 25 мл раствора NaCl (см. выше) и используют для приготовления следующей фторидной вытяжки.

3–5. Вытяжки 0,5 н. NH_4F ; 0,1 н. NaOH и 0,5 н. H_2SO_4 готовят точно так же, как описано выше в методе Чанга–Джексона.

Реактивы:

1. Смесь 1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,25% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (рН ~ 4,8). Приготовление см. ниже (метод Гинзбург и Артамоновой).

2. Смесь $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + CH_3COOH + 0,25% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, рН 4,2–4,3.

2а. Приготовление смеси $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + CH_3COOH с рН 4,2–4,3. 30 мл ледяной уксусной кислоты вливают в мерную колбу на 1 л, содержащую около 800 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивают, добавляют 10 мл крепкого раствора аммиака, вновь перемешивают и в небольшом стеклянном стаканчике измеряют рН стеклянным электродом.

После измерения рН раствор из стаканчика сливают в ту же мерную колбу. Процедуру повторяют до доведения рН до нужной величины (~4,2). После этого раствор доливают до метки водой, тщательно перемешивают. Этот исходный раствор смеси сохраняется длительное время.

2б. Смесь $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + CH_3COOH + 0,25% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (рН 4,2–4,3). Для приготовления указанной смеси в другую мерную колбу на 1 л сливают примерно 700 мл приготовленного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + CH_3COOH , всыпают 2,5 г соли $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и взбалтывают до полного растворения навески молибдата аммония. Можно смесь оставить для растворения на ночь, после чего доливают колбу до метки этим же раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + CH_3COOH (рН ~4,2), перемешивают. Реактив сохраняется в течение двух недель.

3. Активированный уголь (см. ниже метод Мачигина).

Ход анализа для массовых определений фосфора. 2 г воздушно-сухой почвы (сито d 1–2 мм) помещают в банки емкостью 200 мл (ГОСТ 5717–51), находящиеся в стандартных кассетах. С помощью десятипозиционного дозатора приливают 50 мл аммонийно-молибдатной смеси, рН 4,8. В случае карбонатных почв приливают 100 мл экстрагента.

Банки закрывают крышками, взбалтывают на ротаторе 30 мин и фильтруют через два плотных фильтра, не содержащих фосфора и калия.

Шприц-дозатором отбирают 5–20 мл прозрачного фильтрата и сливают в банки емкостью 200 мл, сюда же дозатором приливают соответствующие реактивы для окрашивания вытяжки (см. приготовление реактивов А–Д в табл. 7 и 8).

Схема выделения минеральных форм фосфора из почвы с помощью различных методов

Фракции фосфора	Чанг-Джексон		Гинзбург-Лебедева		
	Растворители	Предполагаемые формы фосфора	Фракции фосфора	Растворители	Предполагаемые формы фосфора
Рыхлосвязанные фосфаты	1 н NH_4Cl	Часть воднорастворимых фосфатов	Фосфаты кальция (Ca-P _I)	1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,25% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, pH 4,8	Фосфаты щелочных металлов и аммония, кислые и свежесоздаденные фосфаты Ca (Mg); Fe^{2+} -P (типа вивианита) – частично
Фосфаты алюминия (Al-P)	0,5 н NH_4F , pH 8,5	AlPO_4 (типа варисцита), кислые фосфаты Ca (Mg) – значительно, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – частично, Fe^{3+} -P – частично, органофосфаты – частично	Фосфаты кальция (Ca-P _{II})	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 0,25% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, pH 4,2	Разноосновные фосфаты Ca (Mg) (преимущественно вторичнообразованные типа ди-, три-, октакальцийфосфатов и др.); часть фракции Ca-P _I , пересажженной из предыдущей вытяжки (имеет место только на карбонатных почвах); Fe^{2+} -P (типа вивианита) – значительно
Фосфаты железа (Fe-P)	0,1 н NaOH	FePO_4 (типа стренгита, дифренита и др.), Al-P – пересажженный в предыдущей вытяжке, органофосфаты – значительно	Фосфаты алюминия (Al-P)	0,5 н NH_4F , pH 8,5	AlPO_4 (типа варисцита, вавеллита и др.), часть органического фосфора
Фосфаты кальция (Ca-P)	0,5 н H_2SO_4	Разноосновные Ca-P (типа ди-, три-, октакальцийфосфата, апатита); Al-P, Fe-P, пересажженные в предыдущих вытяжках	Фосфаты железа (Fe-P)	0,1 н NaOH	FePO_4 (типа стренгита, дифренита и др.); часть фракции Al-P, пересажженной из предыдущей вытяжки (имеет место только на сильно ожелезненных почвах – красноземы, желтоземы и др.); органофосфаты – значительно

Окончание табл. 7

Восстановлено-растворимые Fe-фосфаты (окклюдиروанные окислами железа)	0,3 н $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7$ + 1 М NaHCO_3 + 1 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Труднорастворимые фосфаты железа, заключенные в почвенных агрегатах или конкрециях; органофосфаты	Фосфаты кальция (Ca-P _m)	0,5 н H_2SO_4	Высокоосновные фосфаты кальция типа апатита (природные и вторичнообразованные)
Окклюдируемые Al-фосфаты	0,5 н NH_4F , pH 8,5	AlPO_4	Фосфор в остатке почвы		Фосфаты неветрившихся минералов материнской породы, трудногидролизующие фосфогумусовые комплексы
Окклюдируемые Al-Fe фосфаты	0,1 н NaOH	$\text{Al}(\text{Fe})\text{PO}_4$ (типа баррандита), органофосфаты			
Фосфор в остатке почвы		Фосфаты неветрившихся минералов материнской породы, трудногидролизующие фосфогумусовые комплексы			
Не рекомендуется применять на нейтральных, слабокислых почвах			Не рекомендуется применять на торфяно-болотных почвах		

Реактивы, необходимые для окрашивания вытжки, содержащей 0,25%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ по Труогу-Мейеру

Взято вытж- ка на опреде- ление фосфо- ра, мл	В исследуемом объеме содер- жится $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, мг	Необходимо добавить реактивов для колоримет- рования		Реактивы для окрашивания вытжки*				
		$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, мг	H_2SO_4 , г	Реактивная смесь	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, г/л	H_2SO_4 (уд.вес 1,84), мл/л	Добавить на окра- шивание	
							Реак- тивы А, ..., Д, мл	SnCl_2 капель
Мерные колбы на 50 мл								
5	12,5	37,5	0,945	А	18,8	280	2	3
10	25,0	25,0	0,945	Б	12,5	280	2	3
20	50,0	0	0,945	В	0	280	2	3
Мерные колбы на 100 мл								
5	12,5	87,5	1,89	Г	21,9	280	4	6
10	25,0	75,0	1,89	А	18,8	280	4	6
20	50,0	50,0	1,89	Б	12,5	280	4	6
25	62,5	37,5	1,89	Д	9,4	280	4	6
40	100,0	0	1,89	В	0	280	4	6

* 1. Комплексообразователь.

1а. Указанные в соответствующих графах количества миллилитров H_2SO_4 (уд. вес 1,83-1,84) осторожно сливают в 600 мл дистиллированной воды в мерную колбу емкостью 1 л. Раствор охлаждают.

1б. Навески соли молибдата алюминия в граммах растворяют в 300 мл дистиллированной воды при нагревании. Раствор охлаждают. Реактивные смеси А, ..., Д. Раствор 1б осторожно при помешивании небольшими порциями сливают в раствор 1а, охлаждают, доливают до метки водой, перемешивают, сохраняют в склянке из темного стекла (в течение года).

2. Восстановитель 2,5%-ный раствор SnCl_2 .

3. Шкала образцовых растворов фосфата (приготовление см. выше, метод Труога-Мейера или массовые определения фосфора в молибдатных вытжках).

Дозирование реактивов для окрашивания в объеме 50 мл: к 5 мл аммонийно-молибдатной вытяжки приливают 45 мл реактива А, к 10 мл аммонийно-молибдатной вытяжки приливают 40 мл реактива Б, к 20 мл – 30 мл реактива В.

Шкала образцовых растворов для определения P_2O_5 : 0,1917 г KH_2PO_4 (ГОСТ 4198-65, х. ч.) растворяют, доливают водой до 1 л, перемешивают. Раствор содержит 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл и является исходным крепким раствором для приготовления шкалы образцовых растворов.

В мерные колбы на 500 мл (1–6) отбирают следующие количества крепкого исходного раствора фосфата и доводят их до метки экстрагирующим раствором 1% $(NH_4)_2SO_4 + 0,25\% (NH_4)_2MoO_4$:

	1	2	3	4	5	6
Исходный раствор фосфата, мл	0,5	1	1,5	2	3	4
P_2O_5 , мг на 1 кг почвы	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0

Из полученных образцовых растворов в кассету с банками отбирают такое же количество миллилитров, как из почвенных вытяжек. Окрашивают образцовые растворы аналогично почвенным вытяжкам.

Шкала образцовых растворов для определения K_2O . 0,7915 г KCl (ГОСТ 4234-69, х. ч.) растворяют и доливают точно до 1 л дистиллированной водой, перемешивают. Раствор содержит 0,5 мг K_2O в 1 мл (исходный крепкий).

Для приготовления шкалы в мерные колбы на 500 мл (1–8) отбирают следующие количества исходного крепкого раствора KCl и доводят его до метки раствором 1% $(NH_4)_2SO_4 + 0,25\% (NH_4)_2MoO_4$:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Исходный раствор, мл	0,5	1	2	4	5	10	20	40
K_2O , мг на 1 кг почвы	12,5	25	50	100	125	250	500	1000

Реактивы:

1. Экстрагирующий раствор – смесь растворов 1%-ного $(NH_4)_2SO_4$ и 0,25%-ного $(NH_4)_2MoO_4$, pH 4,8.

2. 2,5 г соли $(NH_4)_2MoO_4$ растворяют в 150–200 мл дистиллированной воды при нагревании. Одновременно в мерной колбе на 1 л растворяют в небольшом объеме воды 10 г соли $(NH_4)_2SO_4$. Приготовленный охлажденный раствор молибдата аммония приливают к раствору сернокислого аммония, смесь доводят до метки водой, перемешивают. Если раствор не имеет pH 4,8, то его доводят до нужной величины крепким раствором аммиака. Экстрагирующий раствор должен иметь температуру в пределах 18–25°C.

3. Реактивы А–Д для окрашивания молибдатных вытяжек (см. табл. 7, 8).

При колориметрическом определении фосфора необходимо учитывать то количество молибдата аммония, которое содержится в аликвоте раствора, взятой для окрашивания молибдатной вытяжки.

Таблица 9
 Реактивы для окрашивания вытжки, содержащей 0,25%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, по Мерфи-Райли

Взато вытжки на определение фосфора, мл	В исследуемом объеме содержится $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, мг			Реактивы для колориметрирования		Аскорбиновая кислота, мг	Реактивная смесь	Реактивы для окрашивания вытжки			
	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, мг	H_2SO_4 , г	Сульфино-виннокислы калий, мг	IV (смесь реактивов I-III в 1 л)				Сульфино- виннокислый калий, г (III)	Аскорбиновая кислота, г в 200 мл реактива IV (реактивы)	Добавить А-Д на окрашивание, мл	
				$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, г (I)	H_2SO_4 (уд. вес 1,84), мл (II)						
Общий объем 50 мл											
5	12,5	35,5	0,998	1,1632	42,24	А	17,8	280	0,5816	4,224	2
10	25,0	23,0	0,998	1,1632	42,24	Б	11,5	280	0,5816	4,224	2
20	50,0	0	0,998	1,1632	42,24	В	0	280	0,5816	4,224	2
Общий объем 100 мл											
5	12,5	83,5	1,996	2,3264	84,48	Г	20,9	280	0,5816	4,224	4
10	25,0	71,0	1,996	2,3264	84,48	А	17,8	280	0,5816	4,224	4
20	50,0	46,0	1,996	2,3264	84,48	Б	11,5	280	0,5816	4,224	4
25	62,5	33,5	1,996	2,3264	84,48	Д	8,4	280	0,5816	4,224	4
40	100,0	0	1,996	2,3264	84,48	В	0	280	0,5816	4,224	4

1. Комплексообразователь, см. вып. II. Навески соли молибдата аммония в граммах растворяют в 300 мл дистиллированной воды при нагревании. Раствор охлаждают. III. Соответствующие навески соли сульфино-виннокислого калия в граммах растворяют в 100 мл воды. IV. Растворы II и III вливают последовательно (небольшими порциями при помешивании) в раствор I. Полученную смесь доводят водой до метки (до 1 л), перемешивают.

2. Реактивные смеси А, ..., Д (комплексообразователь+восстановитель). В 200 мл или в 1 л реактива IV растворяют соответствующую навеску аскорбиновой кислоты (готовят в день определения).

3. Шкала образцовых растворов фосфата (приготовление, см. выше).

Это требуется для того, чтобы сохранить установленное в той или иной прописи анализа соотношение реактивов: молибдата аммония, кислоты, восстановителя, необходимых для получения окраски фосфорномолибденовой сини, пропорциональной концентрации фосфора в растворе.

Для колориметрического определения фосфора в молибдатных вытяжках из почв рекомендуется использовать метод Труога (см. выше). В методе Мерфи-Райли на одно определение фосфора в 50 мл раствора требуется 48 мг молибдата аммония, 1,1632 мг сурьмяно-виннокислого калия, 0,998 г H_2SO_4 и 42,24 мг аскорбиновой кислоты. При колориметрировании в 100 мл раствора расход указанных реактивов увеличивается в 2 раза. В методе Труога-Мейера на одно определение требуется 50 мг молибдата аммония, 0,945 г H_2SO_4 и 3 капли 2,5%-ного раствора $SnCl_2$ в объеме 50 мл.

Независимо от аликвоты исследуемого раствора, взятой на окрашивание фосфора, количество кислоты и восстановителя сохраняется такое же, как предусмотрено в указанных прописях. Количество же молибдата аммония изменяется. Например, если на колориметрическое определение фосфора взяли 5 мл фильтрата в объеме 50 мл, то в нем будет содержаться 12,5 мг молибдата аммония. Следовательно, если окрашивать этот раствор по прописи Труога-Мейера, то необходимо приготовить реактив, в котором молибдата аммония содержалось бы уже не 50 мг, а $50 - 12,5 = 37,5$ мг на 50 мл, что потребует 18,8 г соли $(NH_4)_2MoO_4$ в 1 л вместо 25 г/л, как это предусмотрено в прописи автора. По методу Мерфи-Райли, потребуются уже не 48 мг молибдата аммония, а $48 - 12,5 = 35,5$ мг на 50 мл. Аналогичные пересчеты делают для аликвоты исследуемого раствора в 10, 20 мл и т.п. (табл. 7, 8).

Приготовление окрашивающих смесей для колориметрического определения фосфора в молибдатных вытяжках приведено в двух вариантах (см. табл. 7 и 8).

Первый вариант. Необходимое количество кислоты и молибдата аммония для различных аликвот исследуемых растворов содержится в объеме 2 или 4 мл, поэтому точно до объема 50 или 100 мл растворы доливают водой.

Второй вариант. Необходимое количество кислоты и молибдата аммония содержится в 45 мл для аликвоты испытуемого раствора, равной 5 мл, в 40 мл — для 10 мл и т.п. Таким образом, аликвоты испытуемых растворов точно до объема 50–100 мл доливают не водой, а соответствующими реактивами А–Д.

Авторы метода приводят следующие ориентировочные индексы обеспеченности по фосфору для кислых, слабокислых, нейтральных почв (в мг P_2O_5 на 100 г почвы): < 4 — очень низкая, < 10 — низкая, 10–20 — средняя, > 20 — высокая.

Индексы обеспеченности почв калием по данным аммонийно-молибдатного метода на почвах различных почвенно-климатических зон

хорошо совпадают с показателями, установленными для соответствующих стандартных методов.

Щелочные вытяжки

Щелочные растворители – K_2CO_3 , $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 , смесь $(NH_4)_2C_2O_4$ с NH_4HCO_3 и др. используются преимущественно для определения подвижных фосфатов на карбонатных почвах. Указанные экстрагенты содержат карбонатный, бикарбонатный (гидрокарбонатный) ионы, которые подавляют активность ионов кальция в растворе, что способствует переходу в раствор фосфора, связанного с ионом кальция. Эти растворители способны также извлекать фосфор, связанный с алюминием и железом, вследствие образования алюминатов и гидратов окисей железа и освобождения в раствор фосфора, связанного с этими ионами. Трудность использования щелочных растворителей заключается в том, что они диспергируют органические вещества, в результате получают окрашенные вытяжки. Поэтому вытяжка 1%-ного раствора K_2CO_3 с pH 11 (по Дасу) в настоящее время практически не используется. Менее щелочные и менее окрашенные вытяжки 1 %-ного раствора $(NH_4)_2CO_3$, pH 9,0 (по Мачигину) и 0,5 н. раствора $NaHCO_3$, pH 8,5 (по Олсену) в последнее время нашли широкое применение при анализах почв.

3. ФОРМЫ КАЛИЯ В ПОЧВАХ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

3.1. ПОВЕДЕНИЕ КАЛИЯ В ПОЧВАХ

Калий – незаменимый элемент в питании растений. Его физиологическая роль весьма многообразна. Находясь в растительной ткани преимущественно в ионной форме, он легко передвигается в растении и накапливается главным образом в вегетирующих частях. Здесь он принимает активное участие в регулировании физического состояния коллоидов клетки. Повышая степень их набухания, он увеличивает гидрофильность протоплазмы и проводимость ее стенок, способствует поступлению воды в растение и уменьшает ее испарение и тем самым создает нормальные условия для развития процессов внутриклеточного синтеза. Исследователи отмечают и другие функции элемента, например его большую роль в фотосинтезе, где он непосредственно участвует в формировании АТФ, обеспечивающей энергией процесс ассимиляции CO_2 в листьях растений, синтез крахмала, сахаров, белков. При недостаточном поступлении калия фотосинтез в растении из-за задержки оттока его продуктов замедляется. Известна также роль калия в поддержании процессов метаболизма при слабой освещенности и низкой температуре воздуха.

По величине кларка (2,6%) калий находится на шестом месте, следуя за натрием (2,64%). Коррективы в поведение калия вносят живое вещество и почвенные коллоиды. Водная миграция калия, равно как и фосфора, ограничена быстрым его вовлечением в биологический круговорот и поглощением живыми организмами. Общее содержание калия в почвах определяется количеством и качеством почвенных калийсодержащих минералов и степенью их выветривания. Однако валовое содержание элемента не отражает то его количество, которое может быть усвоено растениями. Неоднократно было показано отсутствие корреляции между валовым калием и его фракциями, экстрагируемыми из почвы теми или иными из используемых растворителей, что связано, прежде всего, с неодинаковыми позициями, занимаемыми ионами калия в структуре различных минералов.

Все калийсодержащие минералы могут, в той или иной степени, служить непосредственными источниками калийного питания растений. Количество высвобождаемого калия зависит не только от общего количества конкретного минерала, но и от степени выветривания. Так, на конеч-

ных стадиях выветривания минералов практически нет различий в общем содержании калия в илистых и песчаных фракциях слюды и гидрослюды.

Доступность растениям калия определяется, прежде всего, прочностью его связи с минеральной основой почвы. Положения, занимаемые ионами калия в его почвенных носителях, по возрастанию степени энергии связи можно классифицировать следующим образом: а) калий, адсорбированный на минеральных и органоминеральных коллоидных частицах ППК. По степени селективности к калию выделяют три типа обменных положений. Прежде всего, растения используют экстрамицеллярно поглощенный калий с обменных положений с меньшей энергией связи (р). Интрамицеллярно поглощенный калий занимает высокоселективные к нему положения (е и особенно і) и в гораздо меньшей степени доступен растениям; б) калий, необменно поглощенный (не экстрагируется раствором нейтральной соли) межслоевым пространством почвенных минералов с лабильной решеткой; г) калий, входящий в кристаллическую структуру минералов с листовой решеткой (слюды); д) калий минералов с каркасным типом кристаллической решетки (полевых шпатов) (Середина, 1984).

Поскольку валовой калий не является показателем обеспеченности выращиваемых культур этим элементом, возникает необходимость подразделения общего калийного запаса на ряд фракций, в полной мере характеризующих условия питания растений. Сходный принцип выделения форм калийных соединений предлагается большинством зарубежных исследователей: 1) калий почвенного раствора; 2) обменный; 3) необменный; 4) минеральный (структурный). Следует отметить, что параметры калия – «доступный», «усвояемый», «подвижный» весьма условны и при оценке калийного режима почв они неприемлемы.

В питании растений принимают участие разные по доступности формы калия. Наименее доступен для растений калий, входящий в состав минерального скелета почв, однако в процессе выветривания и особенно при измельчении минералов небольшая часть этого элемента становится подвижной и может быть усвоена растениями. Наилучшим источником для питания растений являются триоктаэдрические слюды (биотит, флогопит), что обусловлено менее прочной связью калия в этих минералах. Возможность усвоения необменного калия подтверждена многочисленными исследованиями. Непосредственным источником питания растений является обменный калий. Установлено, что усвояемость растениями обменного калия зависит в основном от способности почв десорбировать калий, то есть от его подвижности. Максимальное количество обменного калия содержится в наиболее дисперсной части почв – илистой фракции. В результате интегрального действия различных факторов, уровень форм

калия, в том числе обменного, колеблется во времени благодаря постоянно идущим процессам мобилизации и фиксации этого элемента. Установлено, что независимо от механизма фиксации главным фиксатором калия являются глинистые минералы.

Для объективной характеристики калийного состояния почв определяющее значение имеет система оценочных показателей, которые предусматривают одновременное использование параметров, характеризующих как валовое содержание калия и количественный состав форм и запасов данного элемента (экстенсивные показатели), так и термодинамических, определяющих мобилизационные способности почвы – активность ионов калия, калийный потенциал, потенциальная буферная способность почв в отношении калия (интенсивные показатели). Неадекватность валового содержания калия в почвах и условий питания растений обуславливает необходимость выделения форм этого элемента как для диагностики обеспеченности выращиваемых культур, так и для мониторинга калийного состояния почв. Обобщая имеющиеся в научной литературе материалы и учитывая принципиальное сходство взглядов отдельных авторов в расчленении валового калия, в данной работе используется следующая классификация его экстенсивных показателей: 1) калий нерастворимых алюмосиликатов или негидролизующий 10% HCl; 2) необменный, в том числе фиксированный: а) гидролизующий 10% HCl (по Гедройцу), б) гидролизующий 2 н. HCl (по Пчелкину); 3) обменный; 4) водорастворимый. Следует иметь в виду, что определение необменного калия по методу В.У. Пчелкина (1966) действием 2 н. соляной кислоты предполагает извлечение более легкогидролизующих соединений этого элемента из вторичных минералов.

Калийное состояние почв не может быть достаточно полно охарактеризовано по набору выше рассмотренных показателей. Почвы могут содержать равные количества тех или иных соединений калия и при этом сильно различаться по способности десорбировать калий в почвенный раствор или поглощать его из раствора. Учитывая эмпирический и произвольный характер многих методов определения доступности в почвах элементов питания, необходимы показатели калийного состояния почв, которые были бы более информативными и которые бы характеризовали способность почвы поддерживать уровень концентрации калия в равновесном растворе и прочность связи калия с твердой фазой почвы. В связи с этим, в работе использованы показатели и характеристики, основанные на термодинамических представлениях об ионообменном равновесии в системе почва – почвенный раствор.

Ионообменное равновесие калия в почве тесно связано с конкуренцией доминирующих катионов кальция и магния. Количественно оно может

быть оценено известным уравнением Гапона или следующим уравнением Никольского:

$$\frac{x_k}{\sqrt{x_{Ca+Mg}}} = \bar{k} \frac{a_k}{\sqrt{a_{Ca+Mg}}}$$

где \bar{k} – константа ионообменного равновесия; a_k, a_{Ca+Mg} – активности катионов в равновесном растворе; x_k, x_{Ca+Mg} – равновесное содержание катионов в почве.

Модели равновесия в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор являются необходимыми составными частями комплексных имитационных моделей роста и развития сельскохозяйственных культур. Предпочтительно, чтобы модели почвенного многофазного равновесия были относительно простыми, теоретически обоснованными и опирались на общепринятые агрохимические методы.

Содержание калия в почве определяется, прежде всего, и в основном минералогическим составом, а именно – наличием калийсодержащих минералов: слюд, гидрослюд, полевых шпатов и др. (Славнина, Кахаткина, Середина, 1984). Влияние гранулометрического состава почв на содержание калия проявляется постольку, поскольку это отражает перераспределение по гранулометрическим фракциям калийсодержащих минералов. В общем случае этих минералов (особенно гидрослюд) мало в составе песка и крупной пыли и больше в составе мелкой пыли и ила. Поэтому, как правило, в песчаных почвах содержание валового калия в несколько раз меньше, чем в почвах глинистых. Правда, в некоторых случаях, например в почвах на молодом элювии гранитов, отмечается высокое содержание калия и в крупно-песчаных фракциях, за счет остаточных зерен ортоклаза и слюд. Колебания в содержании валового калия в почвах, кроме того, обусловлены и другими причинами: химическими изменениями первичных минералов в процессе выветривания и почвообразования, в том числе образованием, накоплением или потерей вторичных минералов.

Среднее содержание валового калия в почвах СССР, по нашим подсчетам, выражается величинами, представленными в табл. 10.

Для дерново-подзолистых почв, формирующихся на рыхлых отложениях ледникового, водно-ледникового и водного происхождения, содержание валового калия тем выше, чем тяжелее почва по механическому составу. При одинаковом гранулометрическом составе почв различного типа (дерново-подзолистые, серые лесные, черноземы) валовое содержание калия примерно-одинаковое. Резко отличаются по содержанию калия красноземы, формирующиеся на сильновыветрелых породах, содержа-

щие незначительные количества первичных минералов, в том числе калийсодержащих полевых шпатов и слюд.

Таблица 10
Валовое содержание калия в пахотном слое различных почв

Почвы	Число разрезов	Содержание K_2O , % (M + m)	Почвы	Число разрезов	Содержание K_2O , % (M + m)
Дерново-подзолистые:			Черноземы:		
песчаные и супесчаные	47	1,20±0,14	типичные	53	2,15 ±0,09
легкосуглинистые	61	1,77±0,07	оподзоленные	41	2,23±0,10
среднесуглинистые	53	2,17±0,09	и выщелоченные		
тяжелосуглинистые и глинистые	55	2,23±0,10	обыкновенные и южные	53	2,01 ±0,08
Серые лесные:			Каптановые	22	2,27±0,17
светло-серые и серые	32	1,92±0,10	Сероземы Средней Азии	33	2,29±0,09
темно-серые	20	2,03±0,15	Бурые	82	2,09±0,09
			Красноземы Западной Грузии	12	0,70±0,11

В агрономических целях, при характеристике плодородия почв в отношении калия, имеет значение определение не валового калия, а той части его, которая является наиболее растворимой и доступной растениям. Эта часть составляет лишь небольшую долю общего (валового) калия почвы.

Чем выше подвижность калия (растворимость и гидролиз соединений, содержащих калий), тем меньше его в почве. Наименьшее количество калия содержится в почвенном растворе, больше его – в обменной форме: в среднем 0,5% (от валового) в дерново-подзолистых, 1% в серых лесных, 1,5–2% в черноземах, 2–3% в каштановых и сероземных почвах; еще больше калия в необменной форме (2–5% от валового количества); основное количество калия (90–95%) сосредоточено в составе почвенного скелета.

Все формы калия взаимно связаны между собой, все они в различной степени участвуют в калийном питании растений. Даже калий кристаллической решетки минералов (например, ортоклаза, если созданы условия для разрушения – измельчения минерала до состояния пыли и ила, гидролиза и растворения частиц) становится усвояемым для растений.

Растения в процессе питания усваивают, прежде всего, наиболее подвижные формы: калий почвенного раствора, затем обменный (через почвенный раствор), далее, по мере развития растения и возрастания усвояющей способности и потребностей в калии, в процесс питания растений вовлекаются необменные (экстенсивно обменные) формы. Поэтому

при характеристике плодородия почв в отношении калия следует учитывать не только калий почвенного раствора и обменный, но и необменные формы его, являющиеся резервом плодородия почвы в отношении калия.

Ниже излагаются различные методы определения калия в растворах и методы извлечения и определения различных форм калия в почвах.

3.2. ЛЕГКОПОДВИЖНЫЕ ЛЕГКОУСВОЯЕМЫЕ ФОРМЫ КАЛИЯ

3.2.1. Водная вытяжка

Воднорастворимый калий в почве обычно определяется для количественной характеристики содержания калия в почвенном растворе. Но известно, что калий почвенного раствора и воднорастворимый калий это совсем не одно и то же. Калий почвенного раствора – это в основном калий, входящий в состав простых солей (хлоридов, сульфатов, нитратов и др.), находящихся в растворе в условиях естественной влажности, т.е. очень узкого соотношения раствор : почва; калий воднорастворимый – это калий тех же простых солей и, кроме того, калий сложных солей, силикатов и алюмосиликатов, перешедших в водную вытяжку (при широком соотношении вода : почва) в результате гидролиза и растворения этих соединений в воде.

Для почв незасоленных, вследствие кратковременности взаимодействия воды с почвой, водная вытяжка в определенной мере отражает содержание калия в почвенном растворе; в почвах засоленных водная вытяжка не отражает концентрацию и состав солей в почвенном растворе и используется для решения специальной задачи: установления степени и характера засоления почв.

Содержание воднорастворимого калия в незасоленных почвах очень незначительно – обычно менее 1 мг на 100 г почвы, и оно не характеризует плодородия почвы в отношении калия. Однако анализ этот широко используется при исследовании форм соединений калия в почве и при изучении динамики калия в почве, степени окультуренности и удобрённости почв.

Ход анализа. 50 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в коническую колбу или склянку емкостью 0,5 л; приливают 250 мл дистиллированной воды, закрывают пробкой и взбалтывают 3 мин. Вода должна быть освобождена от углекислоты путем предварительного кипячения (30–40 мин) или пропускания через воду тока воздуха, лишённого CO_2 . Это достигается путем про-

тягивания воздуха через две склянки Дрекселя, наполненные 50%-ным раствором H_2SO_4 и 50%-ным раствором КОН. Вода хранится в бутылки, закрытой резиновой пробкой с вставленной в нее хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью.

Суспензию почвы отфильтровывают через складчатые беззольные фильтры. Перед фильтрованием содержимое склянки энергично взбалтывают и суспензию быстро переносят на фильтр. Это ускоряет фильтрование и помогает получению прозрачных фильтратов. Если первые порции фильтрата все же мутные, то их переносят обратно на фильтр с почвой. Лучше даже в первые минуты фильтрования коронки с почвой вставлять в те же склянки, в которых производилось взбалтывание, и переносить их на чистые приемники (колбы) только убедившись, что фильтруется прозрачная жидкость. В случае очень медленного фильтрования во избежание испарения воды воронки накрывают часовыми стеклами.

Концентрация калия в водной вытяжке обычно столь низка, что для определения его любыми из приведенных выше методов требуется предварительное концентрирование в 50–10 раз. 100–200 мл прозрачного фильтрата переносят в большие фарфоровые чашки; чашки ставят на водяную баню и жидкость выпаривают полностью. К сухому остатку прибавляют 10–20 мл 0,1 н. HCl при определении калия на пламенном фотометре или 10–20 мл 2%-ного раствора формалина при определении калия химическими методами (кобальтнитритным, тетрафенилборатным), при которых требуется устранение влияния аммония. Стеклойной палочкой-пестиком растирают осадок, тщательно обмывают стенки чашки и раствор отфильтровывают через маленький беззольный фильтр. Раствор поступает в анализ.

В случае очень высоких требований к точности анализа (химическими методами) рекомендуется водную вытяжку до выпаривания пропустить через колонку с Cl^- -анионитом, чтобы удалить из раствора анионы SO_4^{2-} и PO_4^{3-} .

3.2.2. Углекислотная вытяжка

Метод Сердобольского принципиально отличается от других подобных (углекислотных) методов, так как им одновременно определяются две формы калия: легко- и труднорастворимая (в углекислотном растворителе), т.е. определяется легкоусвояемая форма и ее ближайший резерв. Извлечение калия из почвы производят водой, насыщенной углекислотой, при разном соотношении почва : растворитель – от 1 : 2,5 до 1 : 40.

Ход анализа. В шесть банок или колб емкостью 500 мл берут шесть навесок воздушно-сухой почвы: 80, 60, 40, 20, 10 и 5 г. Приливают в кол-

бы по 200 мл дистиллированной воды. Колбы закрывают пробками с вставленными в них Г-образными стеклянными трубками.

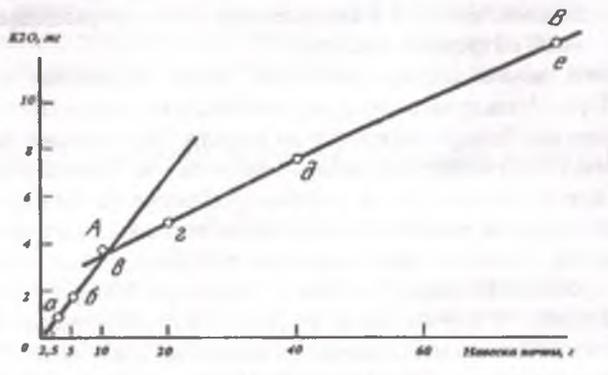


Рис. 2. График уравнения Сердобольского для вытеснения калия из почвы водой, насыщенной углекислотой. Объяснение см. в тексте

Нижние концы трубок доходят почти до дна колб. На наружные концы надевают резиновые трубки, подсоединенные (через коллектор) к баллону с углекислотой. Взболтав содержимое колб, пропускают через суспензии в течение 3 ч ток углекислоты со скоростью 2–3 пузырька газа в 1 с. За это время колбы с содержимым периодически взбалтывают (4–5 раз за 3 часа). Через 3 часа ток газа прекращают, и содержимое колб фильтруют через складчатый беззольный фильтр. Для анализа берут 100 мл фильтрата. Фильтрат выпаривают в фарфоровых чашках на водяной бане и далее поступают так, как описано выше. Калий определяют на пламенном фотометре или одним из описанных химических методов. Результаты анализа выражают в миллиграммах K_2O на 100 мл вытяжки.

Чтобы определить труднорастворимые и легкорастворимые соединения калия (в углекислотной вытяжке), результаты анализа изображают графически, как показано на рис. 2. Для этого по оси абсцисс откладывают величину навесок почвы, соответствующую 100 мл вытяжки, а по оси ординат — количество миллиграммов калия (K_2O), определенное в 100 мл вытяжки. Нанесенные на рисунок точки соединяют двумя прямыми, из которых одна (OA) выходит из начала координат (точка O), а другая проходит через точки, соответствующие большим навескам почвы (AB). Полученная ломаная линия имеет точку излома A . Участок ломаной OA служит для определения всего количества калия, переходящего в углекислотную вытяжку, а участок ломаной AB — для определения труднора-

творимых и легкорастворимых соединений отдельно. Такое разделение проводят по уравнению

$$y = mp + b,$$

где y – количество калия в 100 мл вытяжки, полученное экспериментально, мг; m – количество калия легкорастворимых соединений (KCl , KNO_3 и др.), перешедшее в вытяжку из 1 г почвы, мг; p – навеска почвы, соответствующая 100 мл вытяжки, г; b – количество калия труднорастворимых соединений в 100 мл вытяжки, мг.

Пример. Пусть, согласно анализам, получены данные на 100 мл вытяжки, приведенные в табл. 13.

Таблица 13

Результаты анализа углекислотных вытяжек из почвы

Разведение	Навеска почвы, соответствующая 100 мл	K_2O , мг на 100 мл вытяжки	Обозначение точек на рис. 2
1 : 1,25	80	12,7	<i>e</i>
1 : 2,5	40	7,2	<i>д</i>
1 : 5	20	4,6	<i>z</i>
1 : 10	10	3,4	<i>в</i>
1 : 20	5	1,6	<i>б</i>
1 : 40	2,5	0,9	<i>а</i>

Данные таблицы изображены на рис. 2. Точка перегиба *A* указывает, что общее количество калия, переходящего в углекислотную вытяжку, может быть рассчитано по данным *в-а*. Для этих точек, согласно таблице, имеем: 3,4; 1,6 и 0,9 мг K_2O при навесках почвы 10; 5 и 2,5 г. После пересчета на 100 г почвы получим 34,0; 32,0; 36,0 мг K_2O или в среднем 34,0 мг K_2O на 100 г почвы. Количество калия соединений, легко- и труднорастворимых в углекислотной вытяжке, определяют по точкам *z*, *д*, *e*.

Составим для каждой точки упомянутое выше уравнение

$$y = mp + b:$$

$$4,6 = 20m + b \text{ (z)}$$

$$7,2 = 40m + b \text{ (д)}$$

$$12,7 = 80m + b \text{ (e)}$$

Решая попарно эти уравнения, получим: $b = 0,128$; $0,133$; $0,137$; в среднем $0,133$ мг легкорастворимого калия (K_2O), или $13,3$ мг на 100 г почвы. Количество труднорастворимых соединений калия получим в результате вычитания: $34,0 - 13,3 = 20,7$ мг K_2O на 100 г почвы.

Метод Сердобольского, к сожалению, используется мало. Он заслуживает большего внимания, особенно при анализе сероземных, каштановых и черноземных почв.

3.2.3. Хлоркальциевая вытяжка (метод лаборатории агропочвоведения ВИУА)

Поступление обменного калия в почвенный раствор зависит не только от количеств обменного калия, но и от степени его подвижности. Количество обменного калия в почве (запас его) принимается как фактор емкости, степень подвижности – как фактор интенсивности.

В данном методе показателем «степени подвижности» калия служит концентрация калия (мг/л) в 0,005 н. растворе хлористого кальция, после его взаимодействия с почвой при соотношении раствор : почва = 2:1.

Предложенная методика обеспечивает получение сравнимых результатов по определению степени подвижности обменного калия для дерново-подзолистых, серых лесных почв и выщелоченных черноземов.

Ход анализа. В склянку на 200 мл берут 40 г воздушно-сухой почвы, приливают 80 мл 0,005 н. раствора хлористого кальция и взбалтывают на ротаторе в продолжение 1 часа. Раствор отфильтровывают через беззольный фильтр. В фильтрате определяют калий на пламенном фотометре или одним из химических методов. Шкалу образцовых растворов хлористого калия – при определении калия на пламенном фотометре – готовят на 0,005 н. растворе хлористого кальция. Содержание калия в миллиграммах K_2O на 100 г почвы (x) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot 200}{1000} = \frac{a}{5},$$

где a – концентрация калия (K_2O , мг/л) в испытуемом растворе, найденная по калибровочной кривой; 200 – объем вытяжки, соответствующий 100 г почвы, мл; 1000 – коэффициент для пересчета содержания калия (K_2O) в 1 мл.

Величина a , рассчитанная в миллиграммах на 1 л, выражает «фактор интенсивности». Расчет содержания калия в миллиграммах на 100 г почвы сделан в целях сопоставления с величинами обменного калия («фактора емкости») в почвах.

Реактивы:

1. 2,0 н. раствор хлористого кальция (запасный раствор). 219,2 г хлористого кальция ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) растворяют в 500–600 мл дистиллированной воды и затем доводят раствор до объема 1 л. В полученном растворе определяют концентрацию кальция объемным методом (титрованием с трилоном Б).

2. 0,005 н. раствор хлористого кальция (рабочий раствор). Из запасного раствора берут 2,5 мл, переносят в мерную колбу на 1 л и доливают водой до метки.

3.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНЫХ ДЛЯ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ КАЛИЯ

3.3.1. Определение общего количества обменного калия

Метод основан на полном вытеснении обменного калия из почв путем последовательного промывания их 1,0 н. раствором уксуснокислого аммония (77,1 г соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ растворяют в 1 л воды).

Ход анализа. 5–10 г воздушно-сухой почвы (в зависимости от содержания в почве обменного калия) помещают в склянки емкостью 100–200 мл, приливают 10-кратное количество 1,0 н. раствора уксуснокислого аммония и взбалтывают на ротаторе в продолжение 1 часа. Раствор отфильтровывают. Затем новыми порциями того же реактива почва из склянок полностью переносится на фильтр; почва на фильтре промывается до полного вытеснения всех обменных оснований; контроль на полноту вытеснения производят с помощью качественной реакции на кальций (со щавелевокислым аммонием при кипячении или с мурексидом).

В целях ускорения вытеснения обменных оснований каждую новую порцию реактива (примерно 10 мл) приливают после отфильтровывания предыдущей.

Вытеснение обменного калия (и других оснований) можно проводить и способом декантации: навески почвы берут не в склянки, а в фарфоровые чашки; почву обрабатывают небольшими порциями раствора вытеснителя; содержимое чашки тщательно перемешивают и после оседания почвы прозрачную жидкость сливают на фильтр и т.д. Убедившись в полноте вытеснения из почвы обменных оснований (по отсутствию реакции на кальций), объем фильтрата доводят водой до метки, тщательно перемешивают и анализируют. Полное вытеснение калия из почвы достигается, как правило, 50-кратным объемом раствора уксуснокислого аммония.

При определении калия на пламенном фотометре фильтрат анализируется непосредственно; при определении калия одним из химических методов производят разрушение реактива. Определенный объем фильтрата (50–100 мл) помещают в фарфоровые чашки и выпаривают на водяной бане. В процессе выпаривания реактив разрушается, уксусная кислота и аммиак улетучиваются. К сухому остатку для разрушения органического вещества приливают 2 мл 30%-ной перекиси водорода и 2 мл 10%-ного раствора HNO_3 ; раствор осторожно выпаривают; чашки с сухим остатком прокаливают в муфельной печи при температуре 400–450°C для удаления следов органического вещества и солей аммония. В охлажденные чашки приливают по 5 мл 10%-ного раствора HCl , с помощью стек-

лянных палочек кислотой обмывают стенки чашек; растворы переносят на фильтры воронок, вставленных в мерные колбы на 25 или 50 мл. Чашки и фильтры промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. В прозрачном фильтрате определяют калий одним из описанных выше методов.

Основную роль в питании растений играет обменный калий. Поэтому о степени обеспеченности почвы доступным калием судят по содержанию в ней этого калия.

Обменный калий извлекают из почвы солевыми вытяжками, вытесняя калий ионом аммония. В некарбонатных почвах применяют уксусноаммонийную вытяжку, в карбонатных – углеаммонийную. В указанные вытяжки переходят не только обменный калий, но и его водорастворимые соединения. Поскольку водорастворимых соединений калия в почве мало, большого значения в питании растений они не имеют.

В засоленных почвах определение доступного растениям калия не производят по той причине, что такие почвы перед использованием их в сельскохозяйственном производстве промывают, чтобы освободить от солей и содержание калия резко изменяется.

Калий в вытяжках определяют пламеннофотометрическим методом (Физико-химические методы..., 1980), вычисляя результаты определения по формуле (Химический анализ почв, 2005). Реактивы, используемые для приготовления солевых вытяжек, часто загрязнены калием, и поэтому необходимо проверять их растворы на содержание этого иона.

В зональных агрохимических лабораториях определение доступного растениям калия и фосфора часто выполняют в одной вытяжке.

3.3.2. Определение калия некарбонатных почв в вытяжке Масловой

В вытяжке А.Л. Масловой и З.В. Чернышевой определяют доступный для питания растений калий кислых почв – подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных, некарбонатных черноземов, красноземных и желтоземных почв. Калий извлекают 1 н раствором уксуснокислого аммония при соотношении почвы с раствором 1:10 и часовом взбалтывании. В раствор переходит обменный калий.

Выполнение определения. Берут 5 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями в 1 мм, помещают в склянку емкостью 200 мл и приливают 50 мл 1,0 н раствора уксуснокислого аммония с рН 7,0.

Взбалтывают на ротаторе 1 час, фильтруют вытяжку через складчатый фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата для удаления примесей из

фильтра. Фильтрат собирают в химический стаканчик емкостью 50 мл и проводят определение калия пламеннофотометрическим методом.

Сравнение интенсивности излучения ведут по эталонным растворам, содержащим от 1 до 100 мг K_2O в 1 л, приготовленным на 1 н растворе уксуснокислого аммония. Уксуснокислый аммоний в пламени разлагается и не мешает определению калия.

Об обеспеченности почв доступным для растений калием судят по показателям, приведенным в табл. 11.

Таблица 11

**Обеспеченность почв доступным калием (в мг K_2O на 100 г почвы)
по содержанию его в вытяжке Масловой**

Обеспеченность	Зерновые, травы	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры
Очень низкая	<5	<10	<15
Низкая	<10	<15	<20
Средняя	10–15	15–20	20–30
Высокая	>15	>20	>30

Реактивы:

1. 1,0 н. раствор CH_3COONH_4 . Отвешивают на технических весах 77 г уксуснокислого аммония, растворяют в 400–500 мл воды и доводят раствор до метки в мерной колбе емкостью 1 л. Проверяют pH и доводят его значение до 7,0 водным раствором аммиака, поскольку раствор обычно кислый.

При массовых определениях готовят 10–20 л раствора.

2. Запасной эталонный раствор и серия рабочих эталонных растворов калия. Рабочие эталоны готовят разбавлением запасного раствора 1,0 н. раствором уксуснокислого аммония. Расчет ведут по формуле (Химический анализ почв, 2005).

3. Основной эталонный раствор с содержанием K_2O 1 мг/мл. Навеску 1,583 г х.ч. KCl, высушенного до постоянного веса при температуре 105°, помещают в мерную колбу емкостью 1 л. Растворяют в 400–500 мл дистиллированной воды, доводят раствор до метки и перемешивают.

4. Серия рабочих эталонных растворов. Отмеривают бюреткой основной эталонный раствор в мерные колбы емкостью 1 л в следующих количествах:

№ рабочего эталона	1	2	3	4	5	6
Количество мл основного эталонного раствора	5	10	25	50	75	100
Содержание K_2O , мг/л	5	10	25	50	75	100

Прибавляют дистиллированную воду до метки, хорошо перемешивают и переливают в склянки для хранения. Для приготовления серийных эталонов в меньшем объеме раствора, например 500 или 250 мл, основной эталонный раствор отмеряют в соответственно меньших количествах.

Примечание. При определении обменного калия, а также при анализе водных вытяжек, пользуются эталонными растворами, приготовленными из расчета содержания в растворе ионов K^+ . В этом случае для приготовления эталонных растворов используют те же соли, но величина навесок будет иная:

Основной эталонный раствор с содержанием K^+ 1 мг/мл получают растворением 1,908 г х.ч. KCl в 1 л дистиллированной воды;

Для приготовления эталонных растворов можно использовать реактивы для колориметрии и нефелометрии (ГОСТ 4212-48), выпускаемые в ампулах.

Каждая ампула содержит точную навеску х.ч. KCl. Содержимое ампулы переносят в мерную колбу емкостью 1 л также, как фиксанал. Растворяют в воде, доводят объем раствора до 1 л, тщательно перемешивают и получают раствор с содержанием калия 1 мг/мл.

Содержание доступного растениям калия при определении пламенно-фотометрическим методом вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot V \cdot 100}{z \cdot 1000} \cdot K = \text{мг} / 100\text{г сухой почвы},$$

где a – концентрация K_2O в 1 л вытяжки по калибровочному графику; V – общий объем вытяжки; 1000 – коэффициент пересчета концентрации на 1 мл. Остальные обозначения те же, что и в формуле для колориметрического определения фосфора и азота.

3.3.3. Определение калия карбонатных почв в вытяжке Протасова

Доступный или подвижный калий извлекают из карбонатных почв по Протасову двумя последовательными вытяжками 0,2 н. раствором углекислого аммония и определяют калий пламеннофотометрическим методом.

Выполнение определения. 10 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в колбу емкостью 250 мл, после чего приливают 100 мл 0,2 н. раствора $(NH_4)_2CO_3$. Содержимое колбы взбалтывают 5 мин и оставляют отстаиваться 1 час.

После отстаивания суспензию снова взбалтывают и фильтруют через плотный фильтр. Затем почву с фильтром переносят в колбу, в которой

производилось отстаивание, и заливают второй раз 100 мл раствора углекислого аммония. Снова взбалтывают, дают отстояться и фильтруют.

Фильтровать можно в те же колбы, в которые собирался первый фильтрат, или же в разные колбы, а затем слить обе вытяжки. Объединенный фильтрат перемешивают и, если нужно, оставляют до следующего дня, закрыв колбы пробками.

Наливают растворы в химические стаканчики емкостью в 50 мл (в тигли или небольшие бюксы) и определяют калий пламеннофотометрическим методом.

Сравнение показаний анализируемых растворов ведут по серии эталонных растворов, содержащих от 2,5 до 100 мг калия в 1 л. Если вытяжки окрашены органическими веществами, следует иметь в виду, что окраска вытяжек не мешает возбуждению атомов калия в пламени и не искажает результаты определения.

Обеспеченность почв доступным для растений калием характеризуются показателями, приведенными в табл. 12.

Таблица 12

Обеспеченность почв доступным калием (в мг K_2O на 100 г почвы)
по содержанию их в вытяжке Протасова

Обеспеченность	Зерновые, хлопчатник	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры
Очень низкая	<10	<20	<30
Низкая	<20	<30	<40
Средняя	20-30	30-45	40-60
Высокая	>30	>40	>60

Реактивы:

1. 0,2 н. раствор углекислого аммония $(NH_4)_2CO_3$ растворяют 11,4 г в воде и доводят объем раствора до 1 л. Для массовых анализов готовят большие количества раствора, но следует иметь в виду, что при хранении раствор легко разлагается и концентрацию его следует контролировать титрованием 0,1 н. HCl в присутствии метилового оранжевого.

2. Запасной эталонный раствор на K_2O (см. выше.)

3. Серия рабочих эталонных растворов с содержанием 100; 75; 50; 25; 10; 5; 2,5 мг/л K_2O . Эталонные растворы приготавливают на 0,2 н. растворе углекислого аммония. Растворы, содержащие 10 мг калия в 1 л и меньше следует готовить из раствора содержащего 100 мг калия в 1 л.

Вычисление результатов ведут по формуле:

$$\frac{a \cdot V \cdot 100}{z \cdot 1000} \cdot K = \text{мг} / 100 \text{ г сухой почвы,}$$

где a – концентрация K_2O в 1 л вытяжки по калибровочному графику; V – общий объем вытяжки; 1 000 – коэффициент пересчета концентрации на 1 мл. Остальные обозначения те же, что и в формуле колориметрического определения фосфора и азота.

По показаниям прибора устанавливают по калибровочному графику концентрацию и высчитывают их процентное содержание калия в почве:

$$\frac{a \cdot V \cdot 100}{z \cdot 1000 \cdot 1000} \cdot K = \%K_2O(Na_2O),$$

где a – концентрация K_2O (Na_2O), найденная по калибровочному графику в мг/л; V – объем мерной колбы, в которой находится анализируемый раствор, т.е. весь объем раствора, содержащего щелочные металлы; z – навеска воздушно-сухой почвы, взятая для определения калия и натрия; K – коэффициент пересчета процентного содержания на почву, высушенную при 105° . 1000 – пересчет концентрации K_2O (Na_2O) на 1 мл; 1000 – коэффициент для пересчета миллиграммов в граммы.

3.3.4. Метод Мачигина

Метод основан на извлечении калия (и фосфора) из почвы 1%-ным раствором углекислого аммония при соотношении почва : раствор = 1:20; рекомендован при анализе карбонатных почв (черноземов, каштановых, бурых и сероземов). Если в почвенной вытяжке одновременно определяют фосфор и калий, то извлечение их производят при температуре $25^\circ C$. Если определяют только калий, то допустима комнатная температура ($18-20^\circ C$). В вытяжке калий определяют с помощью пламенного фотометра. Шкалу образцовых растворов готовят на 1%-ном растворе углекислого аммония.

3.3.5. Метод Кирсанова

Метод основан на извлечении из почвы калия (и фосфора) 0,2 н. раствором соляной кислоты. Соотношение почва : раствор = 1:5. Данный метод рекомендован для определения калия (и фосфора) в некарбонатных (подзолистых, дерново-подзолистых и серых лесных) почвах. Приготовление реактивов и вытяжек описано выше, в разделе определения подвижных форм фосфатов в настоящем пособии.

В вытяжке определяют калий с помощью пламенного фотометра. Шкалу образцовых растворов готовят на 0,2 н. растворе соляной кислоты.

3.3.6. Метод Чирикова

Метод основан на извлечении подвижного калия (и фосфора) из почвы 0,5 н. раствором уксусной кислоты при соотношении почва : раствор = 1 : 25. Метод рекомендован для определения подвижных форм калия (и фосфора) в некарбонатных черноземах. В вытяжке калий определяют с помощью пламенного фотометра. Шкалу образцовых растворов готовят на 0,5 н. растворе уксусной кислоты.

3.3.7. Метод Ониани

Метод основан на извлечении подвижных форм калия (и фосфора) из почвы 0,1 н. раствором серной кислоты при соотношении почва : раствор = 1 : 25. Рекомендован для определения подвижных форм калия (и фосфора) в красноземах, желтоземах и субтропических подзолистых почвах Грузии.

Приготовление реактивов и вытяжки описано выше, в разделе определения подвижных форм фосфатов в настоящем сборнике.

В вытяжке калий определяют на пламенном фотометре. Шкалу образцовых растворов готовят на 0,1 н. растворе серной кислоты.

3.3.8. Метод Эгнера–Рима

Калий (и фосфор) извлекают из почвы буферным раствором лактата кальция $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при соотношении почва : раствор = 1 : 50, при взбалтывании на ротаторе в продолжение 1,5 час.

В вытяжке определяют калий на пламенном фотометре, предварительно удаляя из нее кальций в форме оксалата путем добавления к 25 мл фильтрата 2 мл 10%-ной щавелевой кислоты.

Приготовление реактивов и вытяжки описано выше, в разделе определения подвижных форм фосфатов в настоящем пособии.

В ГДР и ФРГ принята группировка почв по обеспеченности их калием на основании анализа по Эгнеру–Риму, представленная в табл. 14.

Таблица 14

Обеспеченность почв калием по результатам анализов по Эгнеру–Риму, мг K_2O на 100 г почвы

Класс	Обеспеченность	Кислотность почв (рН в 0,1 н. растворе KCl)			
		<5,0	5,1–6,0	6,1–7,0	>7,0
III	Плохая	<10,0	<9,0	<8,0	<7,0
II	Средняя	10,1–20,0	9,1–18,0	8,1–16,0	7,1–14,0
I	Достаточная	20,1–40,0	18,1–36,0	16,1–32,0	14,1–28,0

В ГДР, ФРГ, Швеции, Нидерландах распространен разработанный Эгнером, Римом и Доминго метод уксуснокислого лактата аммония, сокращенно называемый «А-L метод». Преимущество его перед лактатным методом в том, что при определении калия на пламенном фотометре не требуется предварительное осаждение кальция из раствора. Шкалу образцовых растворов для определения калия готовят на AL-смеси.

Приготовление реактивов и вытяжки описано выше в разделе определения подвижных форм фосфатов в настоящем пособии.

На основании полевых опытов и лабораторных исследований в ГДР установлены классы обеспеченности почв калием, определяемым по методу Эгнера-Рима-Доминго, которые даны в табл. 15.

Т а б л и ц а 15

Обеспеченность почв калием по результатам анализов по Эгнеру-Риму-Доминго, мг K_2O на 100 г почвы

Класс обеспеченности	Содержание	Почвы по механическому составу		
		Легкие	Суглинки	Тяжелые
III	Низкое	<6	<12	<18
II	Среднее	6-12	12-18	18-24
I	Высокое	>12	>18	>24

3.3.9. Метод Шахтшабеля

Калий извлекают из почв буферным ацетатно-оксалатным раствором, который в отношении уксуснокислого аммония является 0,8 н., в отношении оксалата аммония 0,2 н., а в отношении ацетатно-оксалатного аммония 1,0 н. раствором. Щавелевокислый аммоний вводят в раствор для того, чтобы перевести в осадок обменный кальций. Определение калия производят на пламенном фотометре.

10 г воздушно-сухой почвы обрабатывают в колбе на 100 мл 25 мл буферного ацетатно-оксалатного раствора, имеющего рН 6,0±0,2. Продолжительность взаимодействия раствора с почвой 15-20 час. За это время суспензию периодически энергично взбалтывают (вращательным движением) по 2-3 мин: 2 раза после приливания раствора, через 1 и через 2 часа после приливания реактива, и 2 раза на следующий день за 1-2 часа до фильтрования. Раствор фильтруют и в фильтрате определяют калий на пламенном фотометре.

Автор считает, что при соотношении почва : раствор = 1:2,5 обменивается на аммоний 70-90% обменного калия. По нашим исследованиям

(Важенин, Карасева, 1959), при таком узком соотношении переходит в раствор 60–70% обменного калия.

Метод Шахтшабеля отличается простотой выполнения, быстротой анализа и общедоступностью реактивов.

Реактив. Ацетатно-оксалатный раствор. 61,6 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ растворяют в 700 мл воды; 15,2 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяют в 200 мл горячей воды и вливают его в раствор уксуснокислого аммония. После охлаждения объем раствора доводят водой до 1 л. Проверяют pH; прибавлением аммиака или уксусной кислоты устанавливают pH $6,0 \pm 0,2$.

3.4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕОБМЕННЫХ ФОРМ КАЛИЯ

Для определения обменного калия используются две группы методов, которые различаются по механизму воздействия реактивов на почву: 1) извлечение экстенсивнообменного калия на основе образования специфичной комплексной соли калия с тетрафенилборатом натрия (метод Магницкого и Малкова); 2) извлечение обменного калия в результате растворения и гидролиза кислотами калийсодержащих минералов почвы (метод Пчелкина, метод Гедройца). Первая группа методов характеризует почву в отношении более подвижных и более легкоусвояемых форм обменного калия, а вторая – связана с разрушением почвенного поглощающего комплекса и ряда первичных минералов (слюды, полевых шпатов и др.).

3.4.1. Метод Магницкого и Малкова

Почва обрабатывается раствором ацетата натрия, содержащим формалин, для связывания аммония. Затем добавляется щелочной раствор тетрафенилбората натрия (ТФБ-Na). При этом обменный и часть обменного калия, извлеченного реагентом, связываются в форме нерастворимого тетрафенилбората калия. После фильтрования почвенной суспензии в фильтрате определяют остаточное количество ТФБ-Na титрованным раствором цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) в присутствии индикатора бромфенолового синего. Реакция почвенной вытяжки должна быть слабощелочной или нейтральной.

Ход анализа. Навеску воздушно-сухой почвы в 20 г переносят в склянку емкостью 250 мл, приливают 20 мл вытесняющего раствора (реактив 9) и тщательно взбалтывают. Через 10 мин добавляют 20 мл 0,02 н. раствора ТФБ-Na¹ и суспензию взбалтывают на ротаторе в продолжение

1 часа; затем вытяжку отфильтровывают через плотный фильтр. Если содержание необменного калия в почве свыше 70–80 мг/100 г, то следует или уменьшить навеску почвы до 10 г, или приготовить раствор ТФБ-На более высокой концентрации, например 0,04 н. 5 мл фильтрата переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 50 мл воды, 10 капель индикатора бромфенолового синего и при перемешивании производят титрование (из микробюретки) 0,01 н. раствором цетилтриметиламмоний бромида, до момента перехода окраски от красно-фиолетовой к голубой.

Количество калия (мг К на 100 г почвы) вычисляется по формуле

$$x = (40K_7 - 8n - K_{II}) \cdot 0,3915,$$

где 40 – объем взаимодействующего с почвой раствора (20 мл раствора ТФБ-На + 20 мл вытесняющего раствора); K_7 – поправка к титру 0,02 н. раствора ТФБ-На; 8 – коэффициент пересчета с 5 мл фильтрата на общий объем 40 мл; n – количество 0,01 н. раствора ЦТАБ, израсходованного на титрование 5 мл фильтрата, мл; K_{II} – поправка к титру 0,01 н. раствора ЦТАБ; 5 – коэффициент пересчета с 20 г на 100 г почвы; 0,391 – коэффициент пересчета с мг-экв калия на мг в 1 мл 0,01 н. раствора.

Разность между калием, определенным в вытяжке уксуснокислого натрия + ТФБ-На, и обменным калием (по Масловой) характеризует величину экстенсивнообменного калия в почве.

Следует сказать об условности определения этой формы калия описанным методом. Исследованиями авторов (1968) показано, что при прочих равных условиях количество извлеченного из почвы калия увеличивается с повышением концентрации ТФБ-На в растворе; то же самое происходит с увеличением времени взаимодействия реактива с почвой, т.е. равновесие в системе почва — раствор устанавливается медленно (через много суток).

Реактивы:

1. 0,02 н. раствор тетрафенилбората натрия. 6,84 г ТФБ-На растворяют в 800 мл дистиллированной воды, добавляют 4 мл 1%-ного раствора $AlCl_3$ (для осаждения примесей), раствор перемешивают 10 мин и отфильтровывают в мерную колбу емкостью 1 л. К фильтрату добавляют 10 мл 1,0 н. NaOH (для стабилизации раствора) и доводят водой до метки.

2. 0,01 н. раствор цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ). 3,641 г соли растворяют в воде и объем доводят до 1 л.

3.4.2. Метод Пчелкина

В основу метода положено известное положение о различной растворимости в кислотах первичных калийсодержащих минералов; легче всего

растворяются слюды (биотит лучше, чем мусковит), труднее – гидрослюды, нефелин и труднорастворимые полевые шпаты (ортоклаз, микроклин). В качестве показателя степени подвижности почвенного калия автор предложил использовать две параллельные вытяжки из почв: 2,0 н. НСl и 0,2 н. НСl. Чем больше разница между величинами калия, получаемого при обработке почвы 2,0 н. и 0,2 н. НСl, тем больше имеется возможность мобилизации его; в этих случаях можно будет рассчитывать на более полное использование растениями калия почвы.

Ход анализа (Пчелкин и др., 1969). В склянки емкостью 200 мл помещают 2 г воздушно-сухой почвы, приливают 50 мл 2,0 н. раствора соляной кислоты. Содержимое склянок взбалтывают на ротаторе в продолжение 1 часа. Затем склянки с суспензией ставят в термостат на 2 суток при температуре 24°C.

После термостатирования раствор отфильтровывают. Фильтрат разбавляют водой в 4 раза (25 мл переносят в колбу на 100 мл, водой объем доводят до метки) и калий определяют на пламенном фотометре. Шкалу образцовых растворов калия (КСl) для построения калибровочной кривой готовят на 0,5 н. растворе соляной кислоты.

Одновременно производят определение содержания обменного калия в той же самой почве. Обменный калий определяют или в вытяжке 0,2 н. НСl или по Масловой в вытяжке 1,0 н. раствора уксуснокислого аммония. По разнице между содержанием калия, извлекаемого 2,0 н. НСl, и содержанием обменного калия рассчитывают величину необменного калия.

Величина необменного калия, определяемая по В.У. Пчелкину, обычно в несколько раз превосходит содержание обменного калия. По исследованиям авторов метода, наименьшие резервы необменного калия содержатся в почвах легкого механического состава и значительно большие - в почвах тяжелого механического состава; мало необменного калия в торфяных почвах и очень много в черноземах. Кроме того, этим методом выявляется удобренность почв калийными удобрениями.

3.4.3. Метод Гедройца

Растворимость и кислотный гидролиз почвенных минералов, как известно, резко возрастают при нагревании суспензий. Поэтому при характеристике почвенных запасов (резервов) в отношении калия и других минеральных веществ в почвоведении и агрохимии давно уже пользуются горячими кислотными вытяжками. В этом отношении очень обстоя-

тельные исследования были выполнены еще К.К. Гедройцем. Наибольшее распространение в свое время получила 10%-ная солянокислая вытяжка.

Ход анализа. Навеску воздушно-сухой почвы (для общего анализа вытяжки рекомендуется навеска 50 г) помещают в коническую колбу соответствующей емкости; в колбу приливают 10-кратное количество 10%-ной соляной кислоты (уд. вес 1,050). Если почва содержит карбонаты, то прибавление соляной кислоты должно производиться осторожно, небольшими порциями во избежание выплзания пенящейся жидкости; в этом случае в колбу следует прибавить, кроме рассчитанного объема 10%-ной HCl, столько концентрированной HCl (уд. вес 1,19), сколько соответствует количеству углекислота, выделяющейся из карбонатов во взятой навеске.

Навески почвы хорошо перемешивают с 10%-ной кислотой, накрывают небольшими воронками с короткими трубками и ставят на кипящую водяную баню на 10 час, в течение которых содержимое колб время от времени (примерно каждый час) перемешивают. Затем вытяжку отфильтровывают и фильтрат используют для анализа. Поскольку от режима, способа приготовления 10%-ной HCl вытяжки в значительной мере зависит «выход» растворимых элементов из почвы, способ приготовления горячих вытяжек должен быть унифицирован, чтобы полученные результаты были сопоставимы.

В настоящее время большое распространение получили кислотные вытяжки, концентрация которых выражается не в процентах HCl, а в нормальностях, в частности 2,0 н. солянокислая горячая вытяжка (Важнин, 1985).

2,0 н. соляная кислота по концентрации HCl является более слабой, чем 10%-ная HCl (в ней содержится 7,3% HCl). Однако она оказывается более удобной, так как дает возможность сравнивать результаты определения калия в этой вытяжке и в распространенных кислотных вытяжках (без нагревания), также выраженных в нормальностях: 2,0, 1,0, 0,2 н.

Ход анализа. 5 г воздушно-сухой почвы помещают в коническую колбу на 200 мл; приливают 50 мл 2,0 н. HCl и, закрыв колбу пробкой с обратным холодильником, ставят ее на электрическую закрытую (этернитовую) плитку. Умеренное кипячение поддерживают 30 мин. Убыль жидкости обязательно восполняют приливанием горячей дистиллированной воды до метки (нанесенной термостойким лаком). При массовых анализах, когда трудно sobлюсти одинаковый режим кипения жидкости в колбах, предпочтительнее выдерживание колб в термостате в продолжение 1 часа при температуре $98 \pm 1^\circ\text{C}$. Холодильники в таком случае заменяют-

ся маленькими воронками или коническими стеклянными пробками. Через каждые 15 мин. колбы встряхивают.

Жидкость в горячем состоянии отфильтровывают в сухую мерную колбу емкостью 50 мл. После охлаждения объем жидкости доводят до метки 2 н. раствором HCl. Определенную часть фильтрата (5 мл при анализе черноземов и каштановых почв, 10 мл при анализе серых лесных, дерново-подзолистых, красноземных почв и 20 мл при анализе песчаных и супесчаных почв разного типа) разбавляют дистиллированной водой в 5 раз (переноса указанные количества в колбы на 25, 50, 100 мл) и калий определяют на пламенном фотометре. Шкалу образцовых растворов калия готовят на 0,4 н. HCl.

3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЙНОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ БУФЕРНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЧВ В ОТНОШЕНИИ КАЛИЯ

3.5.1. Понятие о калийном потенциале

В практике сельского хозяйства основным показателем обеспеченности растений калием в настоящее время принято считать содержание в почве обменного калия. Однако растворы нейтральных солей и слабых кислот, используемые для определения обменного калия, по составу далеки от того почвенного раствора, в который переходит калий почвенного поглощающего комплекса в результате обменных реакций в почве.

Правильная характеристика калийного режима почвы должна включать не только количественное определение содержания подвижных соединений калия в почве, но и отражать степень его доступности растениям.

В последние 30 лет за рубежом начали развиваться представления о новом способе оценки обеспеченности почвы доступным калием, и разработаны методы, позволяющие производить такую оценку. Эта оценка основана на физико-химической взаимосвязи между ионами калия и кальция в системе «почва – почвенный раствор» и выражается через термодинамический потенциал калия, или так называемый калийный потенциал почвы.

Калийный потенциал не является показателем абсолютного содержания калия в почве в той или иной форме. Он характеризует способность катионов калия почвенного поглощающего комплекса переходить из твердой фазы почвы в почвенный раствор, т.е. дает им некоторую качественную оценку.

В отличие от воднорастворимого, обменного, необменного и других форм калия почвы, которые называют «факторами емкости», калийный потенциал рассматривается ими как «фактор интенсивности» почвенного калия.

Переход калия из почвенного поглощающего комплекса в почвенный раствор, откуда он непосредственно поступает в растения, зависит не только от содержания катионов калия в твердой фазе почвы, но и от содержания в ней других катионов, которые могут влиять на этот переход и которые поэтому необходимо учитывать при определении калийного потенциала. К числу таких катионов относится доминирующий катион поглощающего комплекса большинства почв Ca^{2+} и сопутствующий ему Mg^{2+} , на долю которых приходится до 90% обменной емкости поглощающего комплекса почвы. Однако при высокой насыщенности твердой фазы почвы катионами алюминия и натрия содержание этих элементов также необходимо принимать во внимание при определении калийного потенциала.

Согласно гипотезе о том, что в почве устанавливается динамическое равновесие между любой парой катионов поглощающего комплекса и почвенного раствора, реакцию обмена между кальцием поглощающего комплекса почвы и калием почвенного раствора можно представить следующим образом:



где K_p^+ и Ca_p^{2+} – катионы калия и кальция почвенного раствора; K_f^+ и Ca_f^{2+} – катионы калия и кальция поглощающего комплекса почвы.

Интенсивность поступления элементов питания из твердой фазы почвы в почвенный раствор в результате обменной реакции зависит от энергии реакции обмена. Расчет энергии любой реакции обмена при постоянной температуре, равной 25°C , и постоянном давлении, равном атмосферному, дает возможность охарактеризовать эту реакцию с помощью изобарно-изотермического потенциала Z_i , который сокращенно называется изобарным потенциалом или свободной энергией.

Определить абсолютную величину свободной энергии вещества нельзя, но подсчитать ее изменение ΔZ_i для любой равновесной обратимой реакции, в которой участвует это вещество, можно.

Изменение свободной энергии в обменной реакции (1) и будет калийным потенциалом почвы, который выражается уравнением

$$\Delta Z^0 = -2,3 RT (\text{pK} - 0,5\text{pCa}), \quad (2)$$

где ΔZ^0 – изменение свободной энергии в реакции обмена между калием и кальцием в системе «почва – почвенный раствор в стандартных условиях (стандартным состоянием для растворов принято считать: активность,

равную 1 моль/л, давление – 1 атм, температуру – 25°C или 298°K); R – газовая постоянная, равная 1,987 кал/град; T – температура в градусах Кельвина (273 + 25°); pK – отрицательный логарифм активности ионов калия в почвенном растворе; pCa – отрицательный логарифм активности ионов кальция в почвенном растворе.

Подставив значения R и T в уравнение (2), получим: $\Delta Z^{\circ} = -1364 (pK - 0,5 pCa)$ кал.

Исходя из того, что катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} поглощающего комплекса почвы обладают сходными обменными свойствами, предлагается выражать калийный потенциал не через отношение $a_{K^{+}} / \sqrt{a_{Ca^{2+}}}$, а через отношение $a_{K^{+}} / \sqrt{a_{Ca^{2+}} + a_{Mg^{2+}}}$, т.е. рассматривать сумму активностей ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} как активность ионов одного вида.

Поэтому формулу калийного потенциала более правильно записать следующим образом:

$$\Delta Z^{\circ} = -1364 [pK - 0,5p (Ca + Mg)] \text{ кал.}$$

Для краткости при дальнейшем изложении материала под величиной pCa всюду будет подразумеваться величина p(Ca+Mg). Часто, для облегчения расчетов, калийный потенциал выражают через отвлеченную величину, т.е. выражение (pK – 0,5 pCa) не умножают на –1364 кал.

Формула калийного потенциала выводится из закона действующих масс, уравнения изотермы полярной адсорбции Е.Н. Гапона и из химических потенциалов калия и кальция.

По величине изменения свободной энергии химической реакции можно оценить реакцию с точки зрения ее интенсивности. Чем больше отрицательное значение величины ΔZ° , тем с большей энергией кальций почвы спонтанно замещает калий почвенного раствора, переводя его в состояние, менее доступное растениям (в калий твердой фазы), тем интенсивнее протекает реакция (1) слева направо.

Калийный потенциал как индекс калийного режима почвы является величиной универсальной и применим ко всем видам почв. Этот показатель постоянен для данного вида почвы и до определенных пределов не зависит от ее влажности и концентрации почвенного раствора. Каждая почва имеет свое оптимальное значение калийного потенциала, соответствующее наиболее благоприятным условиям калийного питания растений.

Согласно грациям Вудруффа, изменение величины калийного потенциала от 2,5 до 2,9 (от –3500 до –4000 кал) свидетельствует о недостатке калия для нормального развития растений, изменение pK–0,5 pCa от 1,8 до 2,2 (от –2500 до –3000 кал) соответствует оптимальным условиям калийного питания растений, потенциал около 1,5 (–2000 кал) и ниже

свидетельствует об избытке калия («люкс-питание») (Агрохимические методы... 1975).

В исследованиях отечественных авторов величины калийного потенциала, соответствующие недостатку, избытку и оптимальному содержанию калия в почве, отличаются от приведенных выше значений.

Ряд исследователей определяет калийный потенциал в однократной водной или слабосолевой (0,002–0,01 М раствор CaCl_2) вытяжке. Предполагается, что активность ионов Ca^{2+} в таких растворах соответствует активности ионов Ca^{2+} в почвенном растворе, которая определяется растворимостью кальциевых солей почвы и переходом кальция из почвенного поглощающего комплекса в почвенный раствор. Концентрация используемых для определения калийного потенциала растворов хлористого кальция так мала, что она не влияет на физико-химические свойства почвы. Кроме того, слабые солевые вытяжки по сравнению с водными значительно облегчают отделение жидкой фазы почвы от твердой и позволяют заменить центрифугирование фильтрованием.

Однако водные вытяжки при узком отношении почвы к воде в большей степени имитируют почвенный раствор, чем слабые солевые вытяжки.

3.5.2. Определение калийного потенциала в водной вытяжке (Ulrich)

Ход анализа. 30 г воздушно-сухой почвы помещают в полиэтиленовую или стеклянную центрифужную пробирку на 50–100 мл и добавляют 20 мл 0,01%-ного водного раствора азиды натрия NaN_3 . (В лаборатории агрохимии Почвенного института им. В.В. Докучаева азид натрия заменяли тимолом, который добавляли в виде порошка в небольшом количестве на кончике ланцета в пробирку с 30 г почвы и 20 мл дистиллированной воды).

Азид натрия по Ульриху необходим для подавления микробиологических процессов во время определения потенциала. Взаимодействие почвы с раствором осуществляют при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ путем пропускания через пробирку в течение 15 мин. Тока воздуха, для чего используют компрессор типа КВМ-3. В целях экономии времени можно пропускать воздух сразу через несколько пробирок. Замена взбалтывания пропусканием атмосферного воздуха для достижения равновесия между почвой и раствором способствует поддержанию постоянного парциального давления CO_2 . Последнее исключает образование иона HCO_3^- , который может перевести в раствор дополнительное количество ионов Ca^{2+} за счет образования $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. После 15-минутного пропускания воздуха содержимое пробирок центрифугируют в течение 20 мин. При 15 тыс. оборотов в минуту

и пропускают через плотный фильтр для удаления корней, и других органических остатков, не осаждающихся при центрифугировании. Фильтраты двух или трех параллельных пробирок смешивают для получения достаточного количества «почвенного раствора». Последнее может быть достигнуто увеличением навески почвы до 60 г, а количества воды до 40 мл, для чего, однако, потребуются центрифужные пробирки большего размера. Фильтрат анализируют на содержание калия, кальция и магния.

Содержание калия определяют на пламенном фотометре и пересчитывают в моль на литр:

$$C_{K^+} = \frac{B}{39,1 \cdot 1000},$$

где C – содержание калия в почвенном растворе, моль/л; B – содержание калия в почвенном растворе, мг/л; 39,1 – атомный вес калия; 1000 – коэффициент для пересчета миллиграммов в граммы.

В случае повышенного содержания кальция в почве (карбонатные или известкованные почвы) определение калия в фильтрате почвенного раствора производят после осаждения кальция щавелевокислым аммонием по общепринятой методике или вводят компенсацию на кальций.

Суммарное содержание кальция и магния в фильтрате определяют трилонометрическим методом, путем титрования определенного объема фильтрата 0,02 н. раствором трилона Б. Полученные результаты пересчитывают в моли на литр:

$$Ca^{2+} = \frac{B \cdot 0,02 \cdot K}{A \cdot 2},$$

где Ca^{2+} – содержание кальция в почвенном растворе, моль/л; B – количество трилона Б, пошедшее на титрование, мл; 0,02 – нормальность раствора трилона Б; K – поправка к титру трилона Б; A – количество фильтрата, взятое на титрование, мл; 2 – валентность Са.

Расчет величины калийного потенциала производят следующим образом:

1. Вычисляют ионную силу раствора по формуле

$$\mu = 3C_{Ca^{2+}} + C_{K^+}.$$

Ионная сила раствора (μ) равна полусумме произведений концентраций всех присутствующих в растворе ионов (C_i) на квадрат их валентности (z_i^2)

$$\mu = \frac{\sum C_i z_i^2}{2}.$$

При определении ионной силы почвенного раствора Ульрих считает достаточным учитывать только концентрацию преобладающего катиона Ca^{2+} и катиона K^+ и эквивалентное количество одновалентных анионов:

$$\mu = \frac{(C_{Ca^{2+}} \cdot 2^2 + 2C_{Cl^-} \cdot 1^2) + (C_{K^+} \cdot 1^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2)}{2} = 3C_{Ca^{2+}} + C_{K^+}$$

2. Рассчитывают коэффициенты активности ионов калия и кальция по уравнению Дебая–Гюккеля

$$\lg f = -\frac{0,51 \cdot z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

где f – коэффициент активности соответствующего катиона (Ca^{2+} или K^+); z – валентность катиона (для Ca^{2+} $z = 2$, для K^+ $z = 1$); μ – ионная сила раствора.

3. Вычисляют активности ионов калия и кальция:

$$a_{K^+} = C_{K^+} \cdot f_{K^+}, \quad a_{Ca^{2+}} = C_{Ca^{2+}} \cdot f_{Ca^{2+}}$$

где a_{K^+} – активность ионов калия; $a_{Ca^{2+}}$ – активность ионов кальция; C_{K^+} – содержание калия в почвенном растворе, моль/л; $C_{Ca^{2+}}$ – содержание кальция в почвенном растворе, моль/л; f_{K^+} – коэффициент активности ионов калия; $f_{Ca^{2+}}$ – коэффициент активности ионов кальция.

4. Вычисляют величину

$$pK - 0,5 pCa,$$

где $pK = -\lg a_{K^+}$, а $pCa = -\lg a_{Ca^{2+}}$.

3.5.3. Вытяжка раствором хлористого кальция (Acquaue, Mac Lean)

Навеску почвы, равную 5 г, заливают 50 мл 0,002 М раствора $CaCl_2$ и взбалтывают в течение 12 ч. При $25 \pm 1^\circ C$. После взбалтывания суспензию фильтруют и в фильтрате определяют калий на пламенном фотометре, а кальций и магний трилометрически, как и в случае определения калийного потенциала в водной вытяжке. Шкалу образцовых растворов для определения калия готовят на 0,002 М растворе $CaCl_2$.

Вычисление калийного потенциала производят так же, как при определении его в водной вытяжке по методу Ульриха.

Реактивы:

1. 0,002 М раствор $CaCl_2$. Растворяют 0,438 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ в 1 л дистиллированной воды.

Остальные реактивы те же, что при определении кальция и магния в водной вытяжке (см. выше).

3.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЙНОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ БУФЕРНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЧВ (ПБС^К)

3.6.1. Понятие о ПБС^К

Снабжение растений калием зависит не только от «фактора интенсивности» доступного калия, т.е. калийного потенциала, но и от способности почвы поддерживать калийный потенциал на относительно постоянном для данной почвы уровне при уменьшении или увеличении содержания доступного калия в почве, что может иметь место при выносе калия растениями и при внесении калийных удобрений. Способность почвы противостоять изменению калийного потенциала Бекетт назвал потенциальной буферной способностью почвы в отношении калия – ПБС^К. Эта величина, по Бекетту, выражает зависимость между «фактором интенсивности» (калийным потенциалом почвы) и общим количеством подвижного калия в почве, которое Бекетт рассматривает как «фактор емкости».

Зависимость между указанными величинами выражается уравнением

$$\text{ПБС}^{\text{К}} = \frac{Q}{I},$$

где Q – «фактор емкости», количество подвижного калия в почве, мг-экв на 100 г почвы; I – «фактор интенсивности» (AR), отношение активности ионов калия к корню квадратному из активности ионов кальция

$$(a_{\text{K}^+} / \sqrt{a_{\text{Ca}^{2+}}}).$$

ПБС^К более полно характеризует калийный режим почв, чем один калийный потенциал. В зависимости от потенциальной буферной способности почв в отношении калия одна и та же величина калийного потенциала может свидетельствовать как о хорошей обеспеченности растений калием, так и о недостатке этого элемента в почве.

Для нахождения потенциальной буферной способности почвы в отношении калия определяют величину ΔQ , которую чаще обозначают ΔK . Величина $\pm \Delta K$ представляет собой количество подвижного калия, которое почва отдает ($-\Delta K$) или поглощает ($+\Delta K$) к моменту установления равновесия между калием почвы и калием раствора. Если дать провзаимодействовать навеске почвы с серией растворов CaCl_2 одной и той же концентрации, но содержащих разные количества калия, и в полученных равновесных растворах определить $\pm \Delta K$ и $a_{\text{K}^+} / \sqrt{a_{\text{Ca}^{2+}}}$, которое Бекетт обозначает через AR , а затем отложить на оси абсцисс значения AR , а на оси ординат соответствующие им значения $\pm \Delta K$ и соединить точки пере-

сечения этих показателей, то получится характерная линия AB – прямая в верхней и изогнутая в нижней части (рис. 3). Пересечение линии с осью абсцисс даст некоторую величину AR_0 , соответствующую отношению активностей $a_K / \sqrt{a_{Ca^{2+}}}$ в растворе $CaCl_2 - KCl$, при котором почва не поглощает и не отдает калия, т.е. отношению активностей, свойственному самой почве. Форма полученной линии не является случайной. Ионы подвижного калия занимают неравноценные обменные позиции в поглощающем комплексе почвы и поэтому удерживаются почвой с различной силой.

При экстраполяции участка AB_1 кривой AB на ось ординат получают некоторую величину – ΔK_0 , которая, по Бекетту, характеризует наиболее доступную часть подвижного калия – непосредственно доступный калий. Ионы этой части подвижного калия занимают так называемые неспецифические обменные позиции в поглощающем комплексе почвы и удерживаются в нем силами электростатического поля, похожими по характеру, но отличными по степени воздействия от сил, удерживающих другие катионы. С минералогической точки зрения, ионы непосредственно доступного калия – это катионы калия, расположенные на внешних поверхностях кристаллитов.

Интерполяция участка B_1B кривой AB на ось ординат даст величину K_L , которая представляет собой общие запасы подвижного калия в данной почве, близкие, но не эквивалентные содержанию в ней обменного калия. Разность между K_L и $-\Delta K_0$ дает количество труднодоступного подвижного калия (K_X), ионы которого занимают «специфические» обменные позиции, расположенные по краям кристаллической решетки или в ее гексагональных ячейках. Эти катионы удерживаются в твердой фазе почвы особыми силами, неспособными удержать другие обменные катионы почвенного поглощающего комплекса.

Катионы подвижного калия, занимающие специфические обменные позиции, переходят в почвенный раствор гораздо медленнее, чем катионы непосредственно доступного подвижного калия. Наличие в поглощающем комплексе почвы этих катионов калия объясняет, почему не весь подвижный почвенный калий является обменным, т.е. экстрагируется 1 н. раствором CH_3COONH_4 , и почему нельзя точно определить величину Q , а можно лишь установить $\Delta Q (\pm \Delta K)$. Отношение $-\Delta K_0 / AR_0$, т.е. $\text{tg} \alpha$, характеризует наклон участка AB_1 кривой AB к оси абсцисс и выражает, по Бекетту, потенциальную калийную буферную способность почвы ($ПБС^K$).

$ПБС^K$ является величиной постоянной для данной почвы в течение длительного периода времени. Установлено, что $ПБС^K$ не зависит от соотношения почва : раствор при использовании для ее определения рас-

творов CaCl_2 различной концентрации (не выше 0,06 моль/л), но зависит от времени уравнивания калия почвы с калием раствора $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$ и от температуры, при которой достигается состояние равновесия. Слишком длительное время уравнивания может привести как к искусственному увеличению количества непосредственно доступного калия за счет диффузии ионов межслоевого необменного калия в раствор и истирания граней и углов кристаллов глинистых минералов при длительном встряхивании почвы с раствором, так и к фиксации доступного калия. Недостаточное время уравнивания может не обеспечить полной дезагрегации всех почвенных частиц. Увеличение температуры на 10°C , по данным Бекетта, приводило к увеличению AR_0 на 15%, что в свою очередь изменяло ПБС^{K} .

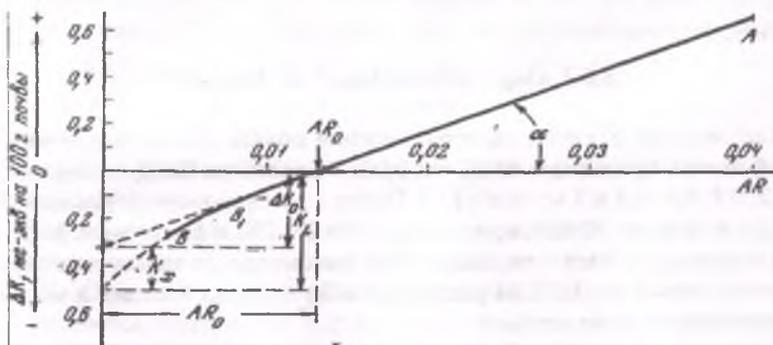


Рис. 3. Диаграмма определения потенциальной буферной способности почв в отношении калия (ПБС^{K}). Объяснение см. в тексте

Установлено, что ПБС^{K} не зависит от соотношения почва : раствор при использовании для ее определения растворов CaCl_2 различной концентрации (не выше 0,06 моль/л), но зависит от времени уравнивания калия почвы с калием раствора $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$ и от температуры, при которой достигается состояние равновесия.

Слишком длительное время уравнивания может привести как к искусственному увеличению количества непосредственно доступного калия за счет диффузии ионов межслоевого необменного калия в раствор и истирания граней и углов кристаллов глинистых минералов при длительном встряхивании почвы с раствором, так и к фиксации доступного калия. Недостаточное время уравнивания может не обеспечить полной дезагрегации всех почвенных частиц. Увеличение температуры на

10°C, по данным Бекетта, приводило к увеличению AR_0 на 15%, что в свою очередь изменяло PBC^K .

С помощью PBC^K можно косвенно судить об участии необменного калия почвы в питании растений. Когда в почве с высокой PBC^K запасы доступного калия истощаются за счет интенсивного выноса и достигают определенного «минимального уровня», растения начинают получать калий из запасов резервного необменного калия, который пополняет и поддерживает фонд доступного калия. Такой способностью не обладают почвы с низкой PBC^K , на которых при достижении свойственного им «минимального уровня» подвижного калия во избежание калийного голодания необходимо вносить калийные удобрения. Поэтому, исходя из PBC^K , можно судить о способности почвы снабжать растения калием в большей степени, чем исходя из данных экстракционных методов определения доступного калия.

3.6.2. Определение PBC^K по Беккету

Ход анализа. К серии навесок влажной почвы, соответствующих 5 г сухой почвы, приливают по 50 мл 0,002 М раствора $CaCl_2$, содержащего 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1 мг-экв/л KCl . Почву с раствором непрерывно взбалтывают в течение 30 мин. при температуре $25 \pm 1^\circ C$ и фильтруют. В фильтрате определяют калий на пламенном фотометре по шкале стандартов, приготовленной на 0,002 М растворе $CaCl_2$, и сумму кальция и магния – трилонометрическим методом.

Для каждого раствора $CaCl_2 + KCl$ находят значения $\pm \Delta K$ и AR , по которым строят линию AB (см. рис. 3), откладывая на оси абсцисс значения AR , а на оси ординат соответствующие им значения $\pm \Delta K$. На графике находят значения AR_0 (точка пересечения линии AB с осью абсцисс) и $-\Delta K_0$ (путем экстраполяции участка AB_1 кривой AB на ось ординат). По полученным значениям AR_0 и $-\Delta K_0$ рассчитывают PBC^K

$$PBC^K = \frac{-\Delta K_0}{AR_0}.$$

Расчет величины PBC^K производят следующим образом:

1. Вычисляют $\pm \Delta K$ для каждого равновесного раствора:

$$\pm \Delta K = K_{\text{всх}} - K_{\text{равн}},$$

где $\pm \Delta K$ – изменение содержания калия в растворе $CaCl_2 + KCl$ после его взаимодействия с почвой в мг-экв/л, что при соотношении между почвой и раствором $CaCl_2 - KCl$, равном 1 : 10, соответствует мг-экв на 100 г почвы; $K_{\text{всх}}$ – содержание калия в исходном растворе $CaCl_2 + KCl$,

мг-экв/л; $K_{\text{равн}}$ – содержание калия в равновесном растворе $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$, мг-экв/л.

2. Вычисляют AR для равновесного раствора $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$:

$$AR = \frac{a_{\text{K}^+}}{\sqrt{a_{\text{Ca}^{2+}}}},$$

где a_{K^+} – активность ионов калия и $a_{\text{Ca}^{2+}}$ – активность ионов кальция в равновесном растворе, моль/л.

Значения a_{K^+} и $a_{\text{Ca}^{2+}}$ вычисляют через ионную силу равновесного раствора, коэффициенты активности калия и кальция и их концентрации – в равновесном растворе (см. вычисление калийного потенциала).

3. Вычисляют ПБС^К по значениям $-K_0$ и AR_0 определенным графически:

$$\text{ПБС}^{\text{К}} = \frac{-\Delta K}{AR_0}.$$

Реактивы:

1. 0,002 М раствор CaCl_2 . Растворяют 0,438 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 л дистиллированной воды.

Поскольку растворы $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$ готовятся на 0,002 М растворе CaCl_2 , удобно приготовить сразу 10 л 0,002 М раствора CaCl_2 , для чего 4,38 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 10 л дистиллированной воды.

2. Растворы, содержащие 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1 мг-экв KCl в 1 л, 0,002 М раствора $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворяют 14,9; 29,8; 44,7; 59,6 и 74,5 мг перекристаллизованной соли KCl в 1 л 0,002 М раствора CaCl_2 .

Навески хлористого калия необходимо брать на аналитических весах. Содержание калия в приготовленных растворах должно быть проверено на пламенном фотометре перед использованием этих растворов для определения ПБС^К и должно быть равным следующим величинам:

Содержание KCl в 0,002 М

растворе CaCl_2 , мг-экв/л 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0

Содержание K^+ в 0,002 М

растворе CaCl_2 , мг/л 7,8 15,6 23,5 31,3 39,1

ЛИТЕРАТУРА

- Агрохимические методы исследования почв.* – М.: Наука, 1975. – 656 с.
- Ариушикина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 487 с.
- Воробьева Л.А.* Лекции по химическому анализу почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. – 151 с.
- Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. – 271 с.
- Гинзбург К.Е.* Фосфор основных типов почв СССР. – М.: Наука, 1981. – 244 с.
- Орлов Д.С.* Химия почв: Учебник. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. – 400 с.
- Середина В.П.* Калий в автоморфных почвах на лессовидных суглинках. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1984. – 216 с.
- Славнина Т.П., Кахаткина М.И., Середина В.П.* Элементы-биофилы в автоморфных почвах юго-восточной части Западной Сибири. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1984. – 130 с.
- Физико-химические методы исследования почв* / Под ред. Н.Г. Зырина, Д.С. Орлова. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 382с.
- Химический анализ почв: Учеб. пособие.* – Томск, 2005. – 81 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Формы азотистых соединений в почвах и методы их определения	3
1.1. Поведение азота в почвах	3
1.2. Методы определения доступных для питания растений форм соединений азота	6
1.2.1. Определение аммиачного азота	10
1.2.2. Определение нитратного азота дисульфосолевым методом	12
1.2.3. Определение нитритного азота по Грессу	16
1.2.4. Определение азота легкогидролизуемых соединений по Тюрину и Кононовой	18
1.3. Определение фракционного состава азота (вариант Шконде и Королевой)	20
2. Формы фосфорных соединений в почвах и методы их определения	23
2.1. Поведение фосфора в почвах	23
2.2. Методы определения доступных для питания растений форм соединений фосфора	26
2.2.1. Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Кирсанова	28
2.2.2. Колориметрическое определение фосфора по фосформолибденовой сини ...	30
2.2.3. Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Чирикова	33
2.2.4. Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Труога	35
2.2.5. Определение легкорастворимых фосфатов карбонатных почв в вытяжке Мачигина	36
2.2.6. Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Аррениуса	39
2.2.7. Определение подвижных соединений фосфора по методу Гинзбург и Артамоновой	40
2.3. Определение минеральных форм фосфатов почвы	41
2.3.1. Метод Гинзбург – Лебедевой	41
3. Формы калия в почвах и методы их определения	51
3.1. Поведение калия в почвах	51
3.2. Легкоподвижные легкоусвояемые формы калия	56
3.2.1. Водная вытяжка	56
3.2.2. Углекислотная вытяжка	57
3.2.3. Хлоркальциевая вытяжка (метод лаборатории агропочвоведения ВИУА)	60
3.3. Методы определения доступных для питания растений форм соединений калия	61
3.3.1. Определение общего количества обменного калия	61
3.3.2. Определение калия некарбонатных почв в вытяжке Масловой	62
3.3.3. Определение калия карбонатных почв в вытяжке Протасова	64
3.3.4. Метод Мачигина	66
3.3.5. Метод Кирсанова	66
3.3.6. Метод Чирикова	67
3.3.7. Метод Ониани	67
3.3.8. Метод Эгнера–Рима	67
3.3.9. Метод Шахтшабеля	68
3.4. Методы определения необменных форм калия	69
3.4.1. Метод Магницкого и Малкова	69
3.4.2. Метод Пчелкина	70
3.4.3. Метод Гедройца	71

3.5. Определение калийного потенциала и потенциальной буферной способности почв в отношении калия	73
3.5.1. Понятие о калийном потенциале	73
3.5.2. Определение калийного потенциала в водной вытяжке (Ulrich)	76
3.5.3. Вытяжка раствором хлористого кальция (Acquaue, Mac Lean)	78
3.6. Определение калийной потенциальной буферной способности почв (ПБС ^К)	79
3.6.1. Понятие о ПБС ^К	79
3.6.2. Определение ПБС ^К по Беккету	82
Литература	82

Отпечатано на участке оперативной полиграфии
редакционно-издательского отдела ТГУ

Заказ № 176 от «10» июля 2007 г. Тираж 50 экз.