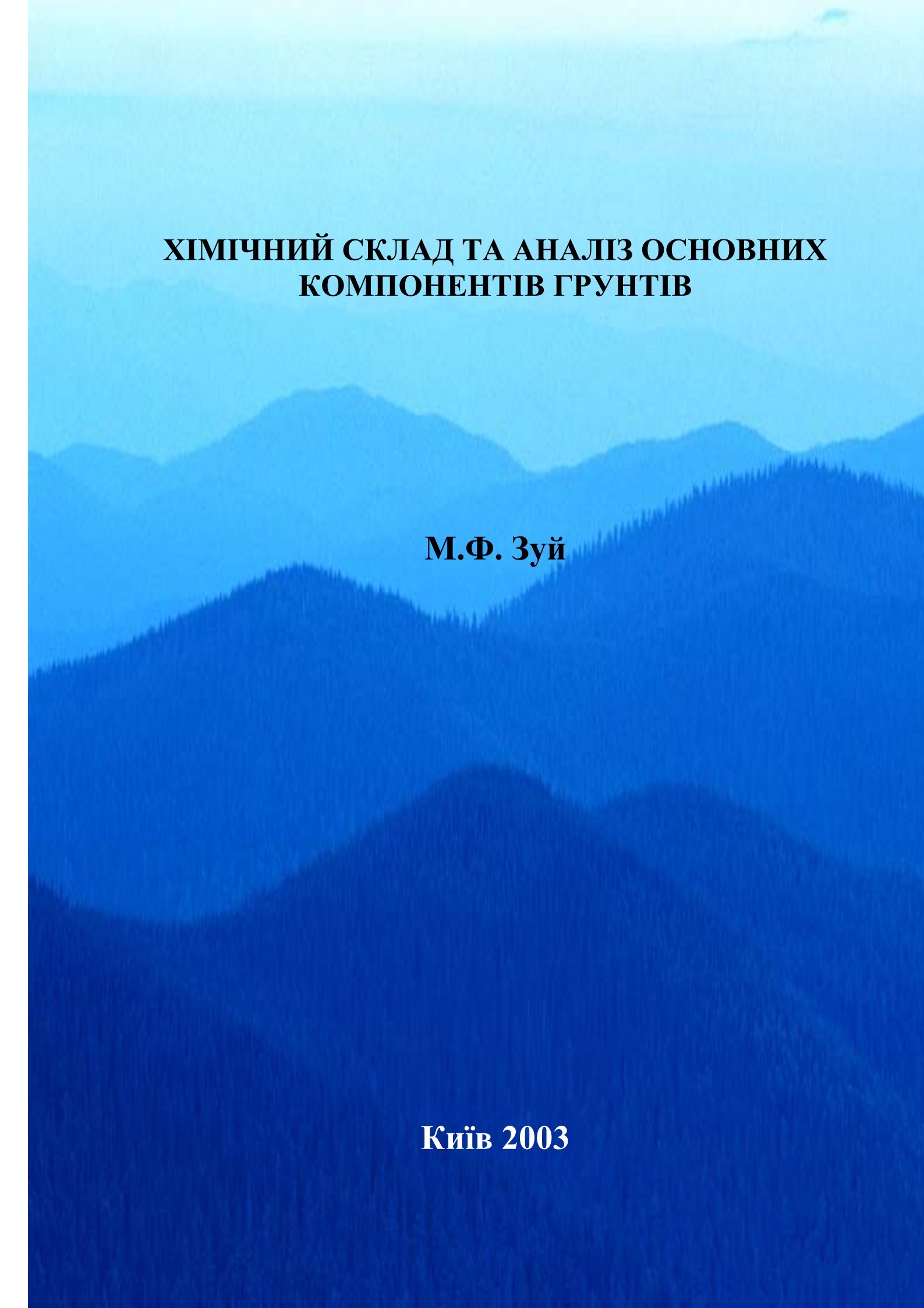


The background of the cover is a photograph of a mountain range. The mountains are covered in dense evergreen forests and are layered in the distance, creating a sense of depth. The sky is a pale, clear blue. The overall color palette is dominated by various shades of blue.

ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА АНАЛІЗ ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ ҐРУНТІВ

М.Ф. Зуй

Київ 2003

ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА АНАЛІЗ ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ ҐРУНТІВ

ЗМІСТ

1. Вступ.
2. Фази ґрунтів та їх характеристика.
 - 2.1 Тверда фаза.
 - 2.2 Рідинна фаза.
 - 2.3 Газова фаза.
3. Сорбція катіонів та аніонів в ґрунтах.
4. Основні хімічні компоненти ґрунтів.
5. Хімічний аналіз ґрунтів
 - 5.1 Відбір проб ґрунтів та їх підготовка до аналізу.
 - 5.2 Валовий склад ґрунтів.
 - 5.2.1 Гігроскопічна вода
 - 5.2.2 Втрати при прожарюванні
 - 5.2.3 Загальний вміст мінеральних речовин
 - 5.2.4 Вуглець органічних сполук
 - 5.2.5 Діоксид вуглецю карбонатів
 - 5.2.6 Азот органічних сполук та загальний азот
 - 5.2.7 Мінеральна частина ґрунтів.
 - 5.2.8 Сума полуторних окислів
 - 5.2.9 Кальцій та магній
 - 5.2.10 Фосфор
 - 5.2.11 Калій та натрій
 - 5.3 Катіоннообмінна здатність ґрунтів
 - 5.3.1 Визначення обмінних катіонів та обмінної ємності
 - 5.3.2 Солонцюватість
 - 5.3.3 рН сольової витяжки ґрунтів та обмінна кислотність.
 - 5.4 Гумусові речовини

ВСТУП

Грунт – це верхній шар земної кори, без якого неможливий ріст рослин та існування людей та тварин.

Грунти – один з найбільш важливих компонентів навколишнього середовища. Грунти сильно відрізняються за своїм складом і динамікою. Грунти складаються з гетерогенних матеріалів, які утворюють пористу матрицю. В грунтах розрізняють тверду, рідинну та газову фази. Між твердою, рідинною та газовою фазами в грунтах проходять різноманітні хімічні та біологічні процеси. Це обумовлює змінність властивостей ґрунтів.

Пористість ґрунтів обумовлена їхніми мінеральними (неорганічними) та органічними компонентами, причому водна фаза тут грає важливу роль. Взаємодія між твердою та рідинною фазами може змінювати пористість ґрунтів. А це, в свою чергу, впливає на транспорт води, різних хімічних речовин, неводних рідин та суспендованих часточок від ненасиченої зони поверхні ґрунтів до підземних вод.

Глава 2 ФАЗИ ГРУНТІВ ТА ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКА

2.1 ТВЕРДА ФАЗА ГРУНТІВ

Тверда фаза ґрунтів складається з глинистих (неорганічних) матеріалів та органічних речовин. Неорганічні компоненти ґрунтів мають найменші розміри часточок до 2 $\mu\text{м}$. Багато глинистих матеріалів утворюють слоїсті структури, в яких атоми кожного шару міцно пов'язані з сусіднім шаром і слабо з наступними шарами. В цих шарах містяться тетраедричний іон SiO_4^{4-} та октаедричний комплекс $\text{MX}_6^{(m-6n)}$, де M^{m+} - метал та X^{n-} - аніон. В результаті полімеризації цих двох структурних одиниць утворюється типова структура глинистих мінералів.

В додаток до силікатних шарів глиниста фракція ґрунтів може містити різноманітні мінерали такі як оксиди, карбонати металів, сульфат кальцію. Оксиди металів (в основному оксиди заліза та алюмінію) зустрічаються в будь-яких грунтах. Вони утворюють кристали різної форми, розміру та поверхні. Наприклад, поверхня оксидів заліза, таких як гематит - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетит - $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, часто в ґрунті гідроксильована, тобто має гідроксо-групи – OH. Алюміній може бути у вигляді $\text{Al}(\text{OH})_3$ та β -форми AlOOH . Поверхня гідроксидів алюмінію теж містить гідроксо-групи. Часточки сполук алюмінію малі, але більші, ніж

часточки оксидів заліза. Оксиди інших металів існують у більшому беспорядку, ніж оксиди алюмінію та заліза і мають менші розміри (біля 10 nm).

Оксиди металів, які знаходяться в ґрунтах, грають велику роль в окисно-відновних процесах, які відбуваються на поверхні ґрунтів. Багато ґрунтів містять великі кількості розчинного карбонату кальцію та сульфату кальцію.

Органічна фракція ґрунтів – це гетерогенна суміш продуктів мікробіологічного та хімічного розкладу органічних залишків. І хоча органічна фракція часто складає лише невеличку частину твердої фази ґрунтів, ця фракція найбільш сильно впливає на фізичні, хімічні властивості та властивості поверхні ґрунтів в цілому.

Основні органічні речовини ґрунтів – це **гумусові речовини**. Гумусові речовини – це аморфні полімерні речовини коричневого кольору. Вони класифікуються за розчинністю на **гумінові кислоти** (розчинні в лугах і нерозчинні в кислотах), **фульвокислоти** (розчинні і в лугах і в кислотах), **гумус** (нерозчинний в лугах), **гуматометалева кислота** (спирторозчинна фракція гумінової кислоти). Також до гумусових речовин відносять численні сполуки такі як полісахариди, поліпептиди, лігніни, які можуть бути синтезовані мікроорганізмами або утворюються в результаті хімічних перетворень. Середня молекулярна маса гумінових кислот лежить між 10000 та 50000, типова фульвокислота має молекулярну масу 500-7000.

Гумусова фракція ґрунтів – це колоїдний комплекс, який включає довголанцюжкові молекули або 2-х, 3-х розгалужені молекули, розмір та об'єм яких в розчині диктується величиною рН та наявністю нейтральних солей. Так, в нейтральному або слабколужному ґрунті молекули знаходяться в більш дисперсному стані за рахунок відштовхувань заряджених часточок. В кислому ґрунті з великою кількістю солей молекули агреговані в результаті зменшення заряду. Деякі великі органічні молекули мають гідрофобні властивості, що впливає на їх взаємодію з неіонними речовинами. Найбільш значні взаємодії в твердій фазі ґрунтів відбуваються між органічними сполуками та поверхнею мінеральних (глинистих) компонентів. При таких взаємодіях має місце іонний обмін між амінами та N-гетероциклічними сполуками, аніонами та лігандами (в першу чергу, за участю карбонат-іону), Ван-дер-Ваальсові взаємодії (за участю незаряджених неорганічних сполук або неполярних органічних функціональних груп). Гідратіння мінеральних компонентів ґрунтів грає центральну роль в адсорбції органічних молекул на неорганічних часточках і, таким чином, збільшує взаємодію між органічними молекулами та неорганічними речовинами ґрунтів.

В природному ґрунті найбільш значні взаємодії мають місце між глинистими матеріалами, наприклад алюмосилікатами, та гуміновими і фульвокислотами, які мають різні функціональні групи, здатні до зв'язування з мінеральними сполуками. Fe^{3+} та Al^{3+} утворюють комплексні сполуки з гуміновими кислотами через міцні координаційні зв'язки. Сполуки кальцію з гуміновими кислотами не такі міцні, хоча кальцій і може утворювати мостикові зв'язки.

Складові твердої фази ґрунтів найкраще класифікувати за площею поверхні. В ґрунтах з малою загальною поверхнею транспорт забруднювачів можливий як у вигляді розчинів, так і у вигляді парув речовин. В той час як в ґрунтах з великою загальною поверхнею має місце не лише транспорт забруднювачів, а їх хімічна деградація за рахунок більшого часу утримування в ґрунті.

2.2 РІДИННА ФАЗА

Рідинна та газова фази займають систему пор, яка міститься між агрегованими часточками ґрунту. Рідинну фазу складають неорганічні іони та розчинні органічні сполуки, які містяться в водному розчині ґрунту. Рідинна фаза ґрунтів являє собою водний розчин, склад та реакційна здатність якого обумовлюються речовинами, які потрапили в цей розчин при його взаємодії з твердою фазою, біологічними системами та атмосферою ґрунту. Рідинна фаза ґрунтів – це електролітичний розчин, в якому знаходиться багато неорганічних та органічних іонів в додаток до неіонізованих молекул. Концентрація іонів в ґрунтовому водному розчині визначається процесами окиснення, відновлення, сорбції, осадження та десорбції.

Рідинну фазу ґрунтів можна поділити на дві частини. Одна частина безпосередньо контактує з твердою фазою. Це найбільш важливі поверхневі реакції, які проходять в порах ґрунтів, в невеличких краплях рідинної фази. Інша частина рідинної фази – це “вільна” водна зона, яка відповідає за транспортування розчинів речовин і самої води в ґрунті.

Склад рідинної фази ґрунтів обумовлений дощовими водами, іригаційними водами, використанням пестицидів та фунгіцидів, стічними водами різних підприємств.

Вода може утримуватися оксидами заліза та алюмінію та гідроксидами металів через гідроксильні групи, катіони металів також координують молекули води. Вода також утримується на поверхні органічних сполук (в основному полярних, які мають карбоксильні, фенольні, оксидні, амініні, альдегідні та ефірні групи). Карбонат- іони та карбонати металів

також мають високу спорідненість до водних розчинів. В природі існує рівновага між твердою, рідинною та газовою фазою в ґрунтах.

Хімічні властивості водного розчину ґрунтів обумовлюються кислотністю або лужністю ґрунтів (рН ґрунтів); солонцюватістю ґрунтів або загальним вмістом солей (розраховується як вміст розчинних речовин або як електропровідність розчину - іони Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+); вмістом неорганічних мікроелементів, таких як більшість лужноземельних, перехідних та важких металів; вмістом органічних мікроречовин.

2.3 ГАЗОВА ФАЗА

Газова фаза ґрунтів може розглядатися як атмосфера ґрунту, де знаходяться найбільш леткі органічні та неорганічні сполуки у вигляді пари в порах ґрунту. Газова фаза ґрунту за своїм складом подібна до атмосфери, яка міститься над ґрунтом. Об'єм газової фази ґрунту обумовлюється пористістю ґрунту та вмістом вологи в ньому.

В атмосфері ґрунту присутні основні атмосферні гази CO_2 , N_2 , O_2 . Кількість вуглекислого газу в ґрунтовому повітрі приблизно в 8 разів вища, ніж в повітрі над ґрунтом. Оксиди азоту також можуть бути в складі газової фази. Однак, внаслідок високої реакційної здатності оксидів азоту з хімічними та біологічними речовинами, вони довго в ґрунті не затримуються. Як правило, вміст кисню в аеробних ґрунтах – біля 20% газової фази, а CO_2 – між 1 та 2%. З другого боку, вміст CO_2 може досягати 10% для ґрунтів з високим вмістом вологи. Склад атмосфери ґрунтів залежить від культивування ґрунту і від розчинення летких сполук в ґрунтовій воді. Він змінюється з глибиною і місцем відбору ґрунту.

Розчинність газів у воді залежить від типу газу, температури, концентрації солей, парціального тиску газів в атмосфері. Найбільш розчинні та іонізовані у воді гази – це CO_2 , NH_3 та H_2S . Кисень та азот – найменш розчинні гази.

Глава 3 СОРБЦІЯ КАТІОНІВ ТА АНІОНІВ В ҐРУНТАХ

В ґрунтах проходить процес сорбції та десорбції різних іонів. Іонний обмін іде між іонами, які містяться в ґрунтових колоїдах та іонами ґрунтового водного розчину. Від'ємні заряди ґрунтових колоїдів відповідальні за катіонний обмін. Ступінь, яка характеризує здатність компонентів ґрунту виступати катіонообмінниками, виражається **катіонообмінною здатністю** (СЕС за міжнародною термінологією).

Катіонообмінна здатність вимірюється в мекв/100 г ґрунту. Деякі приклади величин катіонообмінної здатності наведені в табл.1

Таблиця 1

Деякі приклади величин катіонообмінної здатності колоїдних компонентів ґрунтів

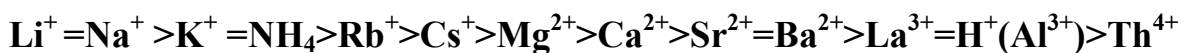
Компонент ґрунту	Катіонообмінна здатність, ммоль/100 г
Органічна частина ґрунту	150-300
Каолін	2-5
Іліт	15-40
Вермікуліт	150
Гідроксиди (Fe, Al, Mn)	4

Природні органічні речовини ґрунту мають більші значення катіонообмінної здатності порівняно з мінеральними колоїдами і грають важливу роль в сорбційних реакціях в ґрунтах, хоча вміст природних органічних речовин в ґрунтах набагато менший (1-10%) порівняно з мінеральною частиною ґрунту (до 80%). Піщані ґрунти мають низький вміст і природних органічних речовин і глин. Це приводить до низьких сорбційних властивостей цих ґрунтів і забруднювачі легко потрапляють крізь такий ґрунт у воду.

Від'ємний заряд поверхні ґрунтових колоїдів може бути двох типів: постійний заряд, який є результатом ізоморфного заміщення мінеральних компонентів ґрунту іонами низької валентності і заряд на оксидах Fe, Al, Mn, Si та органічних колоїдах, який залежить від рН. При рН 8 і більше гідроксиди заліза та алюмінію частіше всього позитивно заряджені, в той час, як силікати та алюмосилікати мають тенденцію до негативного заряду. Для більшості колоїдів із підвищенням рН ґрунту до 7 катіонообмінна здатність збільшується. Гумусові полімери ґрунтів мають негативний заряд за рахунок відщеплення протонів від карбоксильних та фенольних груп.

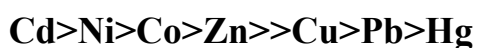
Здатність любого катіону до катіонного обміну залежить від його валентності, діаметру його гідратованої форми, а також типу і концентрації інших іонів, які присутні в ґрунтовому розчині. **За винятком протону, який веде себе як тривалентний іон, чим вище валентність, тим вища ступінь сорбції. Іони з великим радіусом гідратованого іону мають слабшу здатність обмінюватися, ніж іони з малим радіусом.** Наприклад, іони Na^+ та K^+ мають однакову валентність, але іон K^+ заміщує іон Na^+ , оскільки Na^+ має більший

гідратований радіус. За здатністю катіонів металів заміщуватися на інші катіони, їх можна розташувати в такому порядку:



Аніонна адсорбція проходить, коли аніони притягуються до позитивних зарядів ґрунтових мінеральних колоїдів. Оскільки гідроксиди заліза та алюмінію частіше всього позитивно заряджені, то зв'язані з ними аніони приймають участь в аніонному обміні в ґрунтах. **Більшість ґрунтів в значній мірі мають схильність до катіонного обміну, ніж до аніонного.** Деякі аніони, такі як NO_3^- та Cl^- , не адсорбуються в значній мірі, в той час як HPO_4^{2-} та H_2PO_4^- сильно адсорбуються. Деякі органічні пестициди можуть існувати як аніони при звичайному рН ґрунтів і слабо адсорбуються гідроксидами, погано утворюють водневі зв'язки з гумусовими речовинами.

Між деякими катіонами важких металів і більшістю аніонів проходить **специфічна сорбція**. При цьому утворюються частково ковалентні зв'язки з поверхневими лігандами на адсорбентах, особливо гідроксидах заліза, марганцю та алюмінію. Ця адсорбція сильно залежить від рН. В найбільшій мірі адсорбуються метали і аніони, які здатні утворювати гідросокомплекси. Порядок збільшення сили специфічної адсорбції для деяких важких металів можна показати так:



Сорбція важких металів на неорганічних компонентах ґрунтів, включаючи гідроксиди заліза, марганцю та алюмінію може відбуватися внаслідок співосадження. Cu, Mn, Mo, Ni, V та Zn співосаджуються на гідроксидах заліза. Cu, Fe, Ni, Pb та Zn співосаджуються на гідроксидах марганцю. Осадження заліза звичайно проходить в формі желатиноподібної сполуки $[\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3]$, яка поступово перетворюється в більш стабільні форми гідроксиду заліза. Внаслідок великої поверхні $[\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3]$ може сорбувати як катіони, наприклад, важкі метали, так і аніони, особливо HPO_4^{2-} або H_2PO_4^- та AsO_4^{3-} . Пірит (FeS_2) утворюється при відновлюванні мінералів сульфідом. При цьому сульфат відновлюється до сульфіду, утворюється H_2S , який потім реагує з Fe^{2+} утворюючи FeS та FeS_2 . Окиснення сульфідів, таких як пірит, є причиною кислотності ґрунтів. Спеціальні бактерії, *Thiobacillus ferrooxidans* та *Metallogenium spp.*, приймають участь в перетвореннях заліза та марганцю. Слідові метали, зазвичай, співосаджуються з основними мінеральними компонентами ґрунту:

з гідроксидами заліза співосаджуються V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo;

з гідроксидами марганцю - Fe, Co, Ni, Zn, Pb;

з карбонатами кальцію - V, Mn, Fe, Co, Cd;

з силікатами та алюмосилікатами - V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe.

Якщо в ґрунті є відновники, то іде розчинення оксидів заліза та марганцю. Крім того, збільшується концентрація деяких інших елементів. Так, Co, Ni, Fe, V, Cu, Mn більш біодоступні з вологих ґрунтів, ніж з сухих ґрунтів того ж самого складу.

Співосадження слідових металів на карбонатах (особливо, CaCO_3) дуже важливо для напіввисушених ґрунтів та для ґрунтів, основою яких є вапняки. У випадку кадмію, осадження CdCO_3 може іти водночас з хемосорбцією кадмію, який заміщує кальцій в кристалі кальциту.

Ґрунт можна розглядати як і біологічну систему. Мікроорганізми ґрунту – це безпосередня частина середовища ґрунту, яка впливає на мікробіологічну активність. Ці мікроорганізми грають важливу роль в поведінці забруднювачів. Мікроорганізми, такі як *Thiobacillus* – тіобактерії каталізують окиснення сульфідів. Часточки рудних мінералів, таких, як PbS , ZnS , CuFeS_2 окиснюються тіобактеріями. При цьому катіони металів Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cd^{2+} переходять в ґрунтовий розчин, де вони приймають участь в сорбційних реакціях. Окиснення сульфїду також є причиною збільшення кислотності ґрунтів, поки цю кислотність не зменшить достатня кількість карбонатів. Підвищення кислотності ґрунтів послаблює сорбцію металів і підвищує концентрацію металів в ґрунтовому розчині. Бактерії не переносять високу кислотність, оскільки розкладання рослинного матеріалу та органічних забруднювачів гальмується при низьких рН. Однак є і мікроорганізми, які здатні витримувати сильноокисле середовище.

Деякі мікроорганізми можуть переводити такі елементи як As, Se та Hg в метилпохідні (наприклад, CH_3HgCl). Ці сполуки можуть дифундувати в атмосферу.

Глава 4 ОСНОВНІ ХІМІЧНІ КОМПОНЕНТИ ҐРУНТІВ

Мінеральну частину ґрунтів становлять силікати та алюмосилікати, домінуючими компонентами яких є сполуки силіцію, алюмінію, заліза та кальцію. Сумарний вміст цих сполук становить понад 80-85%. Також до складу ґрунтів у значних кількостях входять сполуки магнію, кальцію, натрію, титану, мангану, фосфору (фосфати), сірки (сульфати) та неорганічного та органічного вуглецю. З органічних компонентів до валового складу ґрунтів входять органічний вуглець ($\text{C}_{\text{орг}}$) та азот ($\text{N}_{\text{орг}}$) (табл.2). Крім цього, повітряно-сухі ґрунти залежно від їх дисперсності містять до 10% гігроскопічної води.

Найбільш поширений вміст основних компонентів та мікрокомпонентів у ґрунтах та донних відкладах

Компонент	Концентрація, мг/л в донних відкладах водосховищ Дніпра	Концентрація, мг/л в ґрунтах водозабірної площі Дніпра
N _{орг}	0,01 – 0,4	0,1 – 1
P ₂ O ₅	0,01 – 0,5	0,1 – 0,2
C _{орг}	0,1 – 3	0,1 – 6
CO ₂		0,1 – 7,1
SO ₃		0,01 – 1
MnO		0,05 – 0,3
TiO ₂		0,3 – 0,7
Na ₂ O	0,5 – 2	0,6 – 2
K ₂ O	0,2 – 4	
MgO	0,1 – 2	0,5 - 2
CaO	0,5 - 4	1 – 10
Fe ₂ O ₃	1 – 10	2 – 6
Al ₂ O ₃	5- 20	6- 15
SiO ₂	20 – 70	40 – 80
Co	5- 30	5- 15
Cu	10 – 150	2 – 100
Mn	300 – 5000	200 – 800

За вмістом основних мінеральних компонентів ґрунти поділяються на кілька груп – підзолисті піщані, підзолисті суглинисті, лісостепові суглинисті, каштанові суглинисті, торф'яні тощо. Вміст оксидів металів у ґрунтах різних типів змінюється в досить вузьких межах, що полегшує вибір методів їх аналізу.

Вміст оксидів зменшується в ряду:



Вміст неорганічного фосфору (P₂O₅) в ґрунтах є досить сталим. В той же час вміст сульфатної сірки (SO₃), карбонатного вуглецю (CO₂), органічного вуглецю (C_{орг}) та органічного азоту (N_{орг}) може коливатися в широких межах.

До складу ґрунтів входять також мікроелементи, кількості деяких з них наведені в таблиці 3.

Середні кількості мікроелементів в ґрунтах

Елемент або сполука	Концентрація, мг/кг
Манган	20 – 5000
Мідь	1 – 150
Цинк	5 – 100
Кобальт	0,5 – 20
Молібден	0,2 – 10
NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-	3 – 15 мг N/100г
PO_4^{3-}	1 – 50 мг P_2O_5 /100г
K^+	5 – 50 мг K_2O /100г

Крім речовин природного походження, до складу ґрунтів входять також численні неорганічні та органічні сполуки, які є продуктами промислової та сільськогосподарської діяльності людини. Так, з атмосферними опадами у вигляді рідких та твердих аерозолей до ґрунтів потрапляють сірчана кислота (“кислотні дощі”), сульфати, хлориди, оксиди металів, органічні сполуки тощо. Речовини – забруднювачі вносяться до ґрунтів з органічними мінеральними добривами і при зрошуванні – забрудненою водою. Основними джерелами забруднення ґрунтів навколо великих промислових центрів є підприємства чорної та кольорової металургії, хімічної, нафтохімічної та енергетичної промисловості. Під впливом атмосферних опадів та розтавання снігу ці забруднення проникають в глибину ґрунтів на 20-30 см і більше залежно від їхньої розчинності у воді й сорбційної здатності.

ґрунти в значних кількостях акумулюють токсичні речовини-забруднювачі, такі як пестициди, сполуки важких металів, синтетичні миючі засоби тощо.

Важливою екологічною характеристикою ґрунтів є вміст у них радіонуклідів стронцію, цезію, плутонію та інших радіоактивних ізотопів, які можуть потрапляти до ґрунтів унаслідок аварій на підприємствах ядерної енергетики.

Хімічний склад донних відкладів річок, озер, водоймищ та інших природних водних об’єктів близький до хімічного складу ґрунтів. Вміст мікроелементів (металів) у донних відкладах дещо вищий, ніж у ґрунтах цього ж географічного району. Однак у цілому хімічний склад донних відкладів близький до складу ґрунтів не тільки за основними компонентами та мікроелементами, а також і за іншими інгредієнтами. Тому у більшості випадків аналіз ґрунтів та донних відкладів виконують однаковими методами.

Глава 5 ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ҐРУНТІВ

5.1 ВІДБІР ПРОБ ҐРУНТІВ ТА ЇХ ПІДГОТОВКА ДО АНАЛІЗУ

Всі інгредієнти ґрунтів можна поділити на три групи. До першої групи відносять речовини, які складають мінеральну частину ґрунтів, а також вуглець і азот органічних сполук. До другої групи належать біологічно активні та доступні для рослин компоненти. До третьої групи входять неорганічні та органічні токсичні речовини, які є антропогенними забруднювачами ґрунтів та донних відкладів. При цьому треба мати на увазі, що один і той же компонент може одночасно входити до різних груп. Наприклад, мікроелементи мідь, цинк, кобальт можуть одночасно бути і забруднювачами ґрунтів, якщо неподалік розташований комбінат кольорової металургії.

На відміну від природних вод та повітря хімічний склад ґрунтів і донних відкладів є більш стабільним у часі і в просторі, особливо щодо основних компонентів. А вміст мікрокомпонентів може змінюватися в залежності від глибини відбору проби і місця відбору.

Для визначення антропогенних забруднювачів проби ґрунтів та донних відкладів відбирають в районах найбільш інтенсивного забруднення. Відібраний для аналізу ґрунт висушують на повітрі протягом декількох діб. Донні відклади відбирають за допомогою спеціальних пристроїв – ґрунтовідбірників, відділяють від них воду фільтруванням під вакуумом і висушують на повітрі, як і ґрунти. Висушування сприяє припиненню мікробіологічних процесів, які призводять до зміни вмісту біогенних елементів та органічних сполук.

Підготовка проби до аналізу. Повітряно-сухий ґрунт або донні відклади масою 600-750 г розміщують на чистому папері і вилучають з них корені рослин, камінці на інші вclusions. Великі грудки ґрунту розтирають у фарфоровій ступці і перемішують з основною масою.

Середню пробу ґрунту готують до аналізу квартуванням. Для цього ретельно перемішану пробу розміщують на чистому папері у вигляді квадрата і шпателем ділять по діагоналі на чотири рівні частини. Дві протилежні частини відкидають, а дві інші об'єднують, перемішують і з цього ґрунту відбирають пробу для аналізу.

Для одержання однорідного зразка середню пробу перед аналізом просіюють через сито з діаметром дірочок 0,25 мм. Грудочки, які залишилися на ситі, розтирають у ступці і знову просіюють.

Просіювання через ґрунтові сита треба проводити з закритою кришкою і відкривати її не раніше ніж через 2-3 хв після закінчення просіювання. Це дає можливість осісти пилу і не втратити найбільш активну частину ґрунтів та донних відкладів – мулисту фракцію. Таку підготовку ґрунтів та донних відкладів виконують для проведення валового аналізу. При підготовці ґрунтів та донних відкладів для одержання витяжки досить просіяти пробу через сито з діаметром дірочок 1 мм.

5.2 ВАЛОВИЙ СКЛАД ҐРУНТІВ

Валовий склад ґрунтів та донних відкладів характеризують такими показниками, як гігроскопічна вода, втрата при прожарюванні (ВПП), вміст мінеральних речовин – вміст вуглецю та азоту органічних сполук, вміст загального азоту, вміст діоксиду вуглецю, карбонатів та хімічних компонентів мінеральної частини.

До мінеральної частини входять оксиди силіцію, заліза (III), алюмінію, марганцю(II), титану (IV), кальцію, магнію, калію, натрію, фосфору (V) та сірки (VI).

Валовим аналізом називають комплекс визначень, що дозволяє встановити валовий або компонентний склад ґрунтів, тобто, одержати уявлення про загальний вміст в ґрунті хімічних елементів та їх оксидів.

Валовий аналіз включає визначення гігроскопічної води, втрати при рпожарюванні, вмісту органічного вуглецю та азоту, а також вмісту оксидів, що входять до складу мінеральної частини ґрунтів (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , CaO , MgO , SO_3 , P_2O_5 , K_2O , Na_2O). В карбонатному ґрунті, крім того, визначають CO_2 карбонатів.

5.2.1 ГІГРОСКОПІЧНА ВОДА

Гігроскопічною називають ту воду, яка видаляється з ґрунту при його просушуванні при 100-105°C. Гігроскопічна вода знаходиться в рівновазі з паруватою водою атмосфери.

При температурі 100-105°C з ґрунту видаляються також CO_2 , NH_3 , N_2 та інші адсорбовані ґрунтом гази. Також при цій температурі можлива часткова втрата гідратної води, яка входить до складу хімічних кристалогідратів (наприклад, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Тому це значення може бути дещо завишеним.

При подальшому аналізі ґрунтів всі результати визначення перераховують на сухий, тобто висушений при 100-105°C ґрунт. Для цього результати аналізу повітряно-сухого ґрунту помножують на коефіцієнт $K = 100 / (100 - \%(\text{H}_2\text{O})_{\text{гтр}})$.

При аналізі донних відкладів проби також спочатку висушують при 100-105°C.

5.2.2 ВТРАТА ПРИ ПРОЖАРЮВАННІ (ВПП)

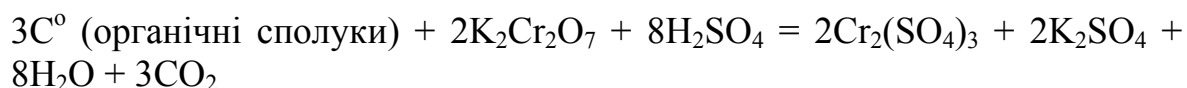
Зменшення маси сухого ґрунту або донних відкладів при їх нагріванні до температури 900°C характеризується **втратою при прожарюванні**. При цьому з ґрунту видаляються органічні сполуки : гумус, вуглекислий газ, карбонати, адсорбовані гази, частково хлориди та інші, а також залишкова гігроскопічна вода та хімічно зв'язана вода. Крім того, гігроскопічне прожарювання ґрунту супроводжується окисненням заліза(II) до заліза (III), перетворенням сірчистих сполук в сірчані сполуки, частковою втратою хлоридів натрію та калію.

5.2.3 ЗАГАЛЬНИЙ ВМІСТ МІНЕРАЛЬНИХ РЕЧОВИН

Загальний вміст мінеральних речовин в ґрунтах (в %) розраховують за формулою $m_{\text{м.р.}} = 100 - \text{ВПП}$,
де $m_{\text{м.р.}}$ - маса мінеральних речовин;
100 - загальна маса речовин в ґрунті;
ВПП - втрата при прожарюванні.

5.2.4 ВУГЛЕЦЬ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Вуглець органічних сполук можна визначати декількома методами. Найбільш точним методом є газооб'ємний метод, при якому пробу прожарюють при температурі більше 950°C і вимірюють за допомогою газоаналізатора об'єм діоксиду вуглецю, який утворився внаслідок згорання органічних сполук. Більш простий і експресний метод оснований на мокрому спалюванні органічних сполук. При цьому до ґрунтів додають дихромат калію в сірчаноокислому середовищі і органічні сполуки окиснюються до CO₂:



Залишок дихромату калію титрують розчином солі Мора. Вміст вуглецю органічних сполук визначають за різницею концентрації дихромату калію до і після проведення реакції.

Результати аналізу на вуглець органічних сполук не будуть вірними при високому вмісті гумусових речовин (понад 15%), карбонатів, хлоридів (більше 1%).

Якщо при кип'ятінні розчину з дихроматом він стає зеленим, то було недостатньо дихромату для повного окиснення органічних сполук і необхідно брати меншу пробу для аналізу.

5.2.5 ДІОКСИД ВУГЛЕЦЮ КАРБОНАТІВ

Вміст CO_2 карбонатів в верхніх шарах ґрунтів коливається в межах 0,1-7,0%. Вниз за ґрунтовим профілем кількість CO_2 карбонатів збільшується до 10% і більше. В верхніх шарах ґрунту кількість CO_2 обумовлена як кількістю карбонатів в ґрунті, так і життєдіяльністю рослин та мікроорганізмів. В нижніх шарах ґрунту кількість CO_2 обумовлена лише вмістом карбонатів в мінералах.

Карбонати ґрунтів можуть бути різними, але в основному вони складаються з кальциту CaCO_3 , арагоніту, який має той же склад, що і кальцит, та доломіту $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Магnezит MgCO_3 , сидерит FeCO_3 та інші зустрічаються значно рідше.

Карбонати в ґрунтах визначають гравіметричним або титриметричним методом.

Гравіметричний метод полягає у зважуванні маси CO_2 , який виділяється при розкладанні карбонатів хлороводновою кислотою:



Діоксид вуглецю хемосорбують у попередньо зважених поглинальних трубках, які містять розчин KOH . За збільшенням маси поглинальних трубок знаходять вміст CO_2 карбонатів.

Більш зручним і придатним для масових аналізів є титриметричний метод, який полягає в обробці твердої проби надлишком розчину хлороводнової кислоти з наступним титруванням її залишку розчином лугу.

При вмісті CO_2 карбонатів $\leq 15\%$ проби обробляють 0,02 моль/л розчином HCl , при вмісті в межах 16-18% CO_2 – 0,1 моль/л розчином HCl , при 18-20% CO_2 і більше – 0,2 моль/л HCl .

5.2.6 АЗОТ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ТА ЗАГАЛЬНИЙ АЗОТ

Азот входить до складу гумусових речовин ґрунтів. Накопичення його, як і накопичення вуглецю – характерна властивість ґрунтоутворюючого процесу, який обумовлений біологічним кругообміном речовин в системі “ґрунт-рослина”.

Азот - найважливіший елемент живлення рослин, тому його загальний запас в ґрунті вважають показником потенціальної родючості ґрунту. Вміст азоту в гумусі для всіх ґрунтів, окрім каштанових, сіроземів та червоноземів, дорівнює приблизно 5%.

Найбільш важливі неорганічні види азоту в ґрунтах – це нітрати, нітрити, здатний до обміну аміак, фіксований в мінералах іон амонію, газоподібний азот та оксид азоту (I) N_2O . Аміак, не здатний до обміну може складати до 50% від загального азоту в деяких ґрунтах, але в культивованих ґрунтах ця величина рідко перевищує 10%. Амонійний

азот, здатний до обміну, має малі кількості (1-10 мг/кг ґрунту). Загальний вміст азоту в верхніх шарах ґрунту змінюється на протязі року і пов'язаний з кліматичними змінами (біля 10 ppm взимку і до 50 ppm навесні).

До 90% всього азоту в поверхневому шарі вологого ґрунту може бути у вигляді органічного азоту. Базуючись на продуктах кислотного гідролізу, цей азот можна поділити на такі фракції: кислотно-нерозчинний азот, азот амінокислот, азот аміносахарів і здатний до гідролізу невідомий азот. Розподіл кожної фракції залежить від клімату. Сполуки органічного азоту є дуже стійкими до взаємодії з ґрунтовими мікробами. Ці комплекси (які мають зв'язки аміак-лігнін, нітрит-лігнін або гумінові комплекси) адсорбуються на глинистій мінеральній поверхні ґрунтів.

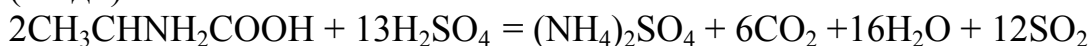
Цикл азоту в ґрунті – це невід'ємна частина природного циклу цього елементу. Азот залишається в ґрунті не тільки в результаті зв'язування азотвмісних сполук мікроорганізмами, але і внаслідок потрапляння аміаку та нітрат-іону через дощову воду. Важливі джерела азоту - це використання мінеральних добрив в сільському господарстві, тверді відходи та осад стічних вод. З іншого боку, втрати азоту з ґрунту ідуть при зборі врожаю, при випаровуванні (наприклад, амонію) при певних умовах, при денітрифікації під дією анаеробних бактерій в бідних ґрунтах при температурі 5-25°C і рН біля 7,5. Присутність надлишку нітрату та його відновний продукт, нітрит (в нітрозосполуках), мають згубний вплив на здоров'я людей та навколишнє середовище.

Важливими показниками якості ґрунтів є вміст азоту органічних сполук та загального азоту.

Азот органічних сполук може бути визначений двома методами: мокре розкладання (метод Кьельдаля) та сухе спалювання (метод Думаса). Метод Кьельдаля більш поширений і включає перевод органічного та неорганічного азоту в амонійну форму і наступне визначення концентрації іонів амонію. Метод К'ельдаля оснований на тому, що органічні азотвмісні сполуки розкладаються сумішшю концентрованої сірчаної кислоти та сульфату калію при 315-370°C в присутності каталізатора: солі міді, ртуті або металевого селену:



(аміди)



(амінокислота – аланін)

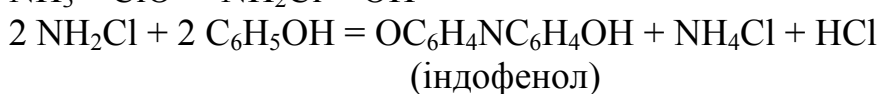
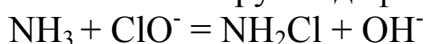
При цьому утворюється гідросульфат амонію. Далі до розчину додають надлишок лугу і відганяють аміак, збираючи його в розчин кислоти відомої концентрації. Вміст азоту в мг N/л визначають за різницею загальної кількості взятої кислоти в прийомнику та залишку кислоти після її взаємодії з перегнаним аміаком. Цю кількість сірчаної кислоти визначають зворотним титруванням розчином їдкого натру. При

використанні для поглинання аміаку розчину борної кислоти відігнаний аміак визначають прямим титруванням сірчаною кислотою.

Цим же методом може бути визначений і загальний азот (органічний та неорганічний). Тоді нітрати та нітрити в ґрунті спочатку відновлюють воднем до аміаку, а потім мінералізують, як вказано вище.

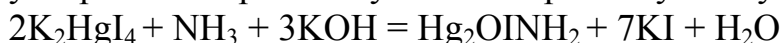
При великих кількостях азоту в ґрунті використовують розкладання органічних сполук сумішшю HF-HCl.

При малих кількостях азоту в ґрунті використовують фотометричний метод, який оснований на взаємодії іону амонію з фенолом в лужньому середовищі в присутності гіпохлориту, як окисника та нітропрусиду натрію, як каталізатора. При цьому утворюється сполука інтенсивно синього кольору - індофенол:



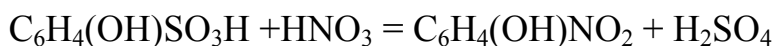
Даний метод також вимагає переведення всього азоту в амонійний.

Також можна використовувати для визначення малих кількостей аміаку фотометричний метод визначення з реактивом Неслера. У лужному середовищі аміак взаємодіє з тетраїодо меркуратом (II) калію, утворюючи нерозчинну жовто-коричневу сполуку:

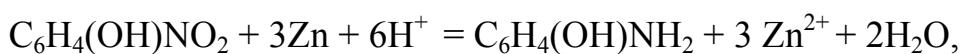


За методом Думаса ретельне перетирання зразків (як за методом Кьельдаля) необов'язкове. Метод Думаса включає безпосереднє окислення сполук азоту після їх відновлення в печі від оксидів азоту до молекулярного азоту і подальше його кількісне визначення за допомогою кондуктопровідного детектора.

Азот органічних сполук визначають за методом Йодльбауера. Метод заключається в тому, що органічні речовини розкладаються сірчаною кислотою в присутності фенолу, азотна кислота нітрує фенолсірчану кислоту з утворенням нітрофенолу:



При цьому нітратний азот переходить у зв'язану органічну форму. Подальше додавання цинку приводить до відновлення нітрофенолу до амінофенолу:

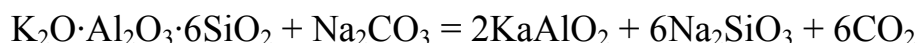


який при застосуванні методу Кьельдаля переводить азот амінофенолу в амонійний азот і потім відганяється у вигляді аміаку.

Для екстракції нітрат-іону та іону амонію з ґрунту використовують такі розчинники: насичений $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,03М NH_4F , 0,015М H_2SO_4 , 0,01М CaCl_2 , 0,5М NaHCO_3 , 0,01М CuSO_4 . Однак найчастіше використовують 2М розчин KCl . Найкраще всього проводити екстракцію зразу ж після пробовідбору. Іони амонію та нітрату в екстрактах KCl повинні бути визначені на протязі 24 годин. Інакше ці екстракти повинні бути заморожені.

5.2.7 МІНЕРАЛЬНА ЧАСТИНА

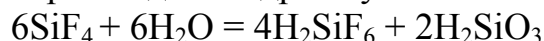
Основну частину ґрунтів та донних відкладів складають практично нерозчинні у воді силікати. Для визначення силікатів використовують сплавлення ґрунтів з різними плавнями, зокрема сумішшю карбонатів калію та натрію і одержаний сплав розкладають хлороводновою кислотою:



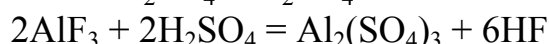
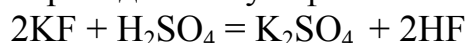
Також силікати можна розкласти фтористоводновою кислотою:



SiF_4 при випаровуванні видаляється з розчину. Присутність сірчаної кислоти допомагає повному видаленню силіцію, оскільки вона перешкоджає гідролізу:



Крім того, сірчана кислота розкладає утворені фториди металів і переводить їх в сульфати:



При розкладанні плавня хлороводновою кислотою силіцій випадає в осад у вигляді гідратованої силіцієвої кислоти, а в розчині залишаються в іонній формі залізо, алюміній, манган, титан, кальцій, магній, натрій та калій, сульфат- та ортофосфат-іони.

Після переведення силіцію у нерозчинну силіцієву кислоту $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ її визначають гравіметричним методом по зважуванню прожареного SiO_2 або за різницею в вазі прожареного SiO_2 та залишку в тиглі після обробки осаду в тиглі HF та видалення SiF_4 .

5.2.8 СУМА ПОЛУТОРНИХ ОКИСЛІВ

Полуторні окисли - це оксиди алюмінію, заліза, титану, а також фосфати алюмінію та заліза. За кількісним вмістом полуторні окисли займають друге місце після SiO_2 , оскільки алюмосилікати, ферісилікати та алюмоферісилікати є найбільш розповсюдженими сполуками кремнію в земній корі.

Алюміній, залізо та титан осаджують розчином гідроксиду амонію у вигляді гідроксидів. Разом з ними осаджують нерозчинні фосфати цих елементів. Осадження полуторних окислів проводять при рН 3-5. Потім сполуки відфільтровують, промивають водою, відмивають від хлоридів і прожарюють при температурі 900-1000°C до сталої маси.

Вміст Al_2O_3 в верхніх шарах ґрунту коливається в межах 6-15%. Вниз за ґрунтовим профілем вміст Al_2O_3 звичайно збільшується. Вміст Fe_2O_3 в верхньому горизонті ґрунту коливається в межах 1,5-6,0%. В піщаних підзолистих ґрунтах вміст Fe_2O_3 може знижуватися до 0,3%, а в бурому горно-лісовому ґрунті Криму може збільшуватися до 12%. Вглибину ґрунтового профілю вміст Fe_2O_3 збільшується для деяких ґрунтів або залишається на постійному рівні.

Брутто-формула для визначення полуторних окислів:



Вміст полуторних окислів, %, обчислюють за формулою:

$$(\text{M}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5) = a \cdot 100/g, \text{ де}$$

a – маса прожареного осаду полуторних окислів, г; g – маса наважки сухої проби, г.

5.2.9 КАЛЬЦІЙ ТА МАГНІЙ

Іони кальцію та магнію визначають комплексометрично у фільтраті після відділення полуторних окислів. Титрування проводять при рН 10 в присутності індикатора еріохром чорного Т в водно-етанольному розчині. При цьому титруються тільки іони кальцію, а іони магнію з комплексом III не взаємодіють. Далі в цьому ж розчині відтитровують магній.

5.2.10 ФОСФОР

Фосфор в ґрунтах може бути присутнім як неорганічному так і в органічному вигляді, які відрізняються за розчинністю та реакційною здатністю. Органічна фракція може складати від 5 до 90% від загального фосфору. Принципові форми неорганічного фосфору в ґрунті – це ортофосфат кальцію, адсорбовані ортофосфати та occluded фосфати. Ґрунти, де міститься багато оксиду кальцію мають високий вміст кальцію та високе значення рН, фосфат кальцію – домінуюча стабільна форма в них. Загальна кількість фосфору в ґрунті може змінюватися в широкому інтервалі (від 0,1-0,8 г Р/кг до 500-2000 г Р/кг сухого ґрунту). Фосфор, доступний для рослин складає лише малу частину загального фосфору. Концентрації розчинного фосфору у воді коливаються в інтервалі 0,03-3 мг/кг сухого ґрунту.

В усіх ґрунтах вміст фосфору в нижніх шарах ґрунту значно менший ніж в верхніх шарах. Значна частина фосфору знаходиться в ґрунті у

вигляді фосфорорганічних сполук. Збільшення вмісту фосфору в нижніх горизонтах деяких ґрунтів пов'язано зі складом гірничих порід.

Екстрагують фосфор з ґрунтів за процедурою Мекліха, в якій використовується багатокомпонентний розчин. Цей розчин містить 0,2 М HAc, 0,25 М NH₄NO₃, 0,015 М NH₄F, 0,015 М HNO₃ та 0,001 М EDTA.

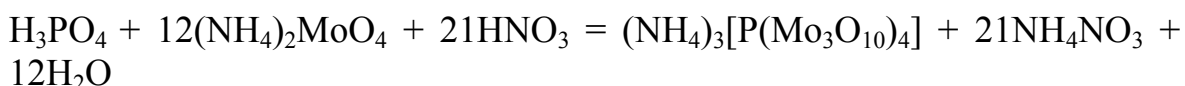
Часто необхідно визначати вміст загального та органічного фосфору. Для визначення загального фосфору використовують сплавлення зразка з карбонатом натрію та розкладання перхлорною кислотою. Також для розкладання фосфорвмісних сполук в ґрунтах використовують суміші NaBrO/NaOH або H₂SO₄/H₂O/HF.

Метод сплавлення з Na₂CO₃ широко використовується для визначення **загального фосфору** в ґрунтах. Але цей метод тривалий і потребує використання дорогих платинових тиглей. Тому для рутинних аналізів більше використовують метод розкладання фосфорвмісних сполук з азотною та перхлорною кислотами. Розкладання ведуть в колбі Ерленмейера або в автоклаві.

Органічний фосфор можна визначати за процедурою Мехта. В процедурі Мехта зразки ґрунтів послідовно оброблюють концентрованою соляною кислотою, 0,5 М NaOH при кімнатній температурі та 0,5 М NaOH при 90°C. **Фосфор неорганічний** визначають зразу ж після екстракції, **фосфор загальний** після окиснення органічних речовин за допомогою HClO₄. **Фосфор органічний** можна визначати за різницею між загальним фосфором та неорганічним. Можна проводити розкладання фосфорорганічних речовин сумішшю HClO₄ та NaOH.

Також для визначення фосфору можна проводити спалювання зразків ґрунту при низьких (250°C) та високих (550°C) температурах, щоб окислити неорганічний та органічний фосфор. Але екстракційний варіант більш розповсюджений для видалення фосфору з ґрунту.

Визначення фосфору можна проводити гравіметричним, титриметричним та фотометричним методом. Всі методи визначення фосфору ґрунтовані на здатності фосфору утворювати гетерополікислоти з молібденовою кислотою в кислому середовищі (pH 0,8-0,9):



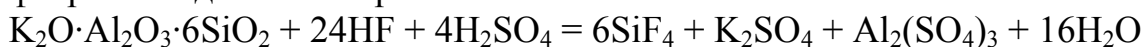
При дії відновника, наприклад, сульфїту, аскорбінової кислоти, гіразину, молібден (VI) у гетерополікислоті відновлюється до середнього ступеня окислення +5,5, який дорівнює суміші еквівалентних кількостей молібдену (V) і молібдену(VI). Внаслідок цього утворюється молібденова синь. Фосфор визначають фотометричним методом у

вигляді фосфорномолібденової сині у фільтраті після відділення силіцієвої кислоти. Велика концентрація іонів заліза (III) заважає визначенню, тому їх попередньо відновлюють до заліза (II).

Цю реакцію використовують для визначення неорганічного фосфору – суми ортофосфатів та поліфосфатів після гідролітичного розкладу останніх в кислому середовищі. Вміст поліфосфатів знаходять як різницю між неорганічним фосфором та ортофосфатами.

5.2.11 КАЛІЙ І НАТРІЙ

Калій і натрій визначають методом фотометрії полум'я. Перед визначенням необхідно розкласти силікати та алюмосилікати сумішню фтористоводневої та сірчаної кислот:



Кількість калію та натрію в верхніх шарах ґрунтів відносно невелика і коливається для K_2O в межах 1,3-2,5%, для Na_2O – в межах 0,6-2,0%. В більшості випадків кількість калію перевищує кількість натрію в ґрунтах і тільки для засолених ґрунтів співвідношення ґрунтів змінюється із збільшенням вмісту натрію.

Калій та натрій входять в склад польових шпатів та інших мінералів. З розчинних мінералів, які містять калій та натрій відомі карналіт $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каїніт $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, галіт NaCl , сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та інші. Присутність великих кількостей натрію в ґрунті обумовлює його солонцюватість та пов'язане з цим погіршення фізичних властивостей ґрунту.

5.3 КАТІОННООБМІННА ЗДАТНІСТЬ ҐРУНТІВ

5.3.1 ВИЗНАЧЕННЯ ОБМІННИХ КАТІОНІВ ТА ОБМІННОЇ ЄМНОСТІ

Катіоннообмінна здатність ґрунтів та донних відкладів відіграє важливу роль у кореновому живленні рослин. **Обмінна поглинальна здатність ґрунтів** за іонами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ та H^+ вказує на рівень забезпеченості ґрунту елементами так званого зольного живлення рослин. **Обмінна здатність ґрунтів** обумовлює направленість ґрунтових процесів і відіграє велику роль в кореновому живленні рослин, тому вміст обмінних катіонів в ґрунті, а також їх склад та загальна ємність поглинання вважаються важливими показниками хімічних та фізичних властивостей ґрунтів

Обмінною ємністю ґрунтів академік К.К.Гедройц назвав властивість ґрунтів обмінювати катіони ґрунтового поглинального комплексу (ПК) на катіони нейтральних сольових розчинів або іони водню кислоти. Катіони колоїдного комплексу, які вступають в обмінні реакції з

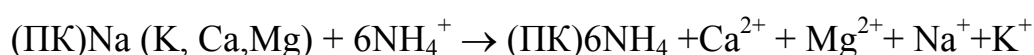
вказаними розчинами називають **обмінними** або **поглинальними катіонами**. Сумарна ємність поглинання за іонами Ca^{2+} , Mg^{2+} та Na^+ при рН 7 для різних ґрунтів змінюється в межах від 2 – 5 ммоль-екв/100 г (підзолисті піщані та супіщані) до 70 – 100 ммоль-екв/100 г (торф'яні).

Катіоннообмінна (поглинальна) здатність включає визначення обмінних катіонів, ємності поглинання, солонцюватості та кислотності. Основні закономірності іонного обміну ґрунтів, встановлені К.К.Гедройцем, такі:

1. Поглинений катіон може бути витіснений іншим катіоном.
2. Катіонний обмін у розчинах мінеральних солей відбувається швидко і в еквівалентних кількостях.
3. При підвищенні концентрації катіона-витіснювача збільшується кількість витіснених іонів, але ця залежність не прямопропорційна.
4. Здатність ґрунтів поглинати різні катіони зростає із збільшенням величини заряду катіону та його атомної маси:
 $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$.

Іон водню займає особливе місце, оскільки він поглинається ґрунтом краще ніж інші одно- та двохзарядні іони. Якщо порівняти іони натрію та амонію, то солі амонію витісняють з ґрунтів більшу кількість обмінних катіонів ніж солі натрію. Тому вміст обмінних катіонів визначають з використанням амонійних витяжок.

Витіснення обмінних катіонів 1 моль/л розчином NH_4Cl методом Гедройца відбувається за схемою:



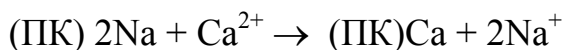
В наведеній схемі ПК означає органомінеральний поглинальний комплекс. Вміст обмінних катіонів виражають у ммоль екв/ 100г ґрунту або донних відкладів. Якщо проби містять значну кількість обмінних іонів водню, то при такій обробці в розчин частково переходять і іони полуторних окислів, які заважають визначенню іонів кальцію та магнію. Тому іони полуторних окислів треба відокремлювати перед аналізом. Для витіснення обмінних катіонів крім 1М розчину хлориду амонію використовують 1 М розчин ацетату амонію та 0,1М розчин хлороводневої кислоти. Визначення обмінних катіонів в карбонатних ґрунтах ускладнюється тим, що при взаємодії цих ґрунтів з сольовими розчинами відбувається часткове розчинення CaCO_3 та MgCO_3 .

5.3.2 СОЛОНЦЮВАТИСТЬ

Насичення ґрунтів розчинними солями приводить до кращого росту рослин, але може збільшувати і вміст токсичних речовин.

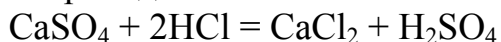
Основні солі, які відповідають за **солонцюватість ґрунтів**, мають катіони натрію, кальцію та магнію і аніони сульфат та хлорид. Також в ґрунтах можуть бути присутні іони калію, бікарбонату, карбонату та нітрату. Ці іони присутні в менших кількостях ніж основні іони. Висока концентрація натрію в ґрунтах призводить до підвищення дисперсності ґрунтів і заважає руху води та повітря в ґрунтах. Найбільш поширений метод визначення вмісту розчинних солей - метод електропровідності.

Ступінь солонцюватості ґрунтів характеризується відношенням кількості обмінних іонів натрію до ємності поглинання. Для визначення обмінних іонів натрію суху пробу обробляють 0,5 моль/л розчином NaCl, після чого визначають обмінні іони натрію, витісняючи їх іонами кальцію гіпсової води, тобто насиченим розчином $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за схемою:



ВМІСТ ГІПСУ

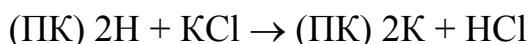
Визначення гіпсу (CaSO_4) в ґрунтах необхідно робити для оцінки гіпсоносності ґрунтів та для внесення поправки при розрахунку ємності поглинання гіпсоносних ґрунтів. Гіпс вилучають з ґрунтів дією хлороводневої кислоти:



В отриманому розчині визначають іони SO_4^{2-} і віднімають кількість сульфат-іонів водної витяжки. Кількість іонів кальцію та кількість гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ еквівалентні кількості знайдених іонів SO_4^{2-} .

5.3.3 рН СОЛЬОВОЇ ВИТЯЖКИ ҐРУНТІВ ТА ОБМІННА КИСЛОТНІСТЬ

Кислотність кислих ґрунтів визначають витісненням іонів водню 1 моль/л розчином KCl при рН 5,6-6,0:



Після отримання сольової витяжки розчину дають постояти 18-24 години, а потім визначають рН цього розчину потенціометричним методом.

За величиною рН отриманого розчину з'ясовують ступінь кислотності досліджуваної проби ґрунту та в залежності від неї встановлюють дози CaO , які необхідні для нейтралізації обмінної кислотності.

За ступенем кислотності розрізняють сильнокислі ґрунти ($\text{pH} \leq 4,5$); середньокислі ($\text{pH} = 4,6 - 5,0$); слабкокислі ($\text{pH} = 5,1 - 5,5$) та нейтральні ($\text{pH} \geq 5,6$).

5.4 ГУМУСОВІ РЕЧОВИНИ

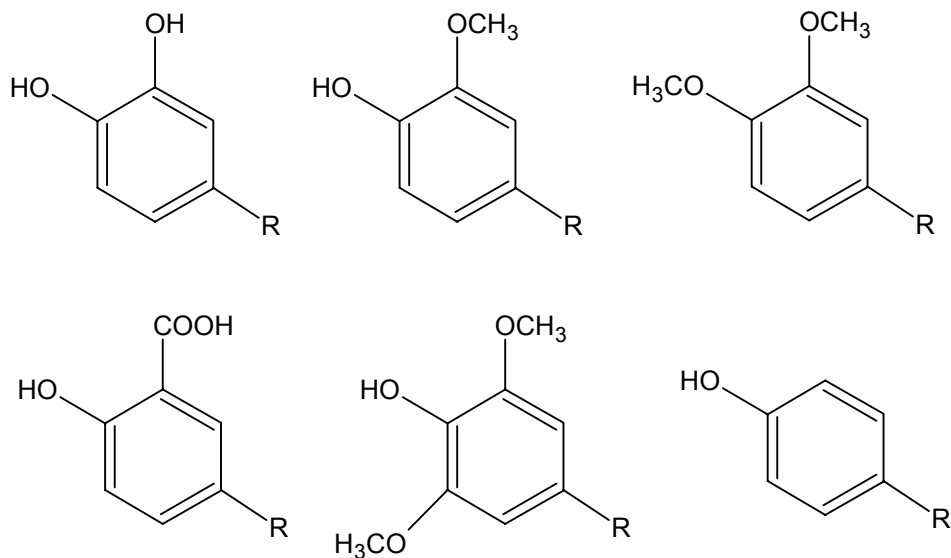
Гумусові речовини – це складні суміші біохімічно стійких високомолекулярних поліфункціональних сполук. Гумусові речовини знаходяться в ґрунтах, торф'яних відкладах, природних водах. Вони утворюються в результаті розкладу різноманітних біологічних матеріалів: рослин, залишків тваринного походження.

Класифікують **гумусові речовини** за розчинністю. Якщо гумусові речовини екстрагувати сильною основою, то нерозчинний залишок називається **гумусом**. Получений екстракт підкислюють. Ті речовини, що осаджуються з кислого екстракту, називаються **гуміновими кислотами**, а в кислому екстракті залишаються **фульвокислоти**. **Фульвокислоти** – це сполуки типу оксикислот, мають найнижчу молекулярну вагу і найвищий вміст кисню. Молекулярна вага фульвокислот – декілька сотен одиниць, а для гумінових кислот та гуміну – до десятків тисяч вуглеводних одиниць. Гумінові кислоти забарвлені в темно-коричневий колір і розчиняються у воді. При $\text{pH} = 2$ утворюються осади. Фульвокислоти забарвлені в жовто-коричневий колір і також розчиняються у воді.

Гумусові речовини – кислотно-основні сполуки, мають високі сорбційні та хелатоутворюючі властивості.

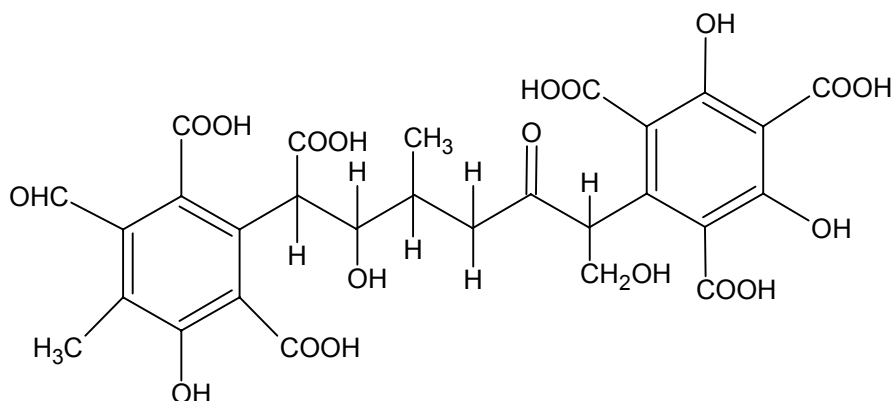
Гумусові макромолекули – це полідисперсні поліелектроліти, в ґрунті та відкладах їх молекули пов'язані між собою, а також з негуміновими органічними речовинами та мінеральними колоїдними компонентами через водневі зв'язки. Гумусові речовини утворюють міцні комплексні сполуки з металами, чим ускладнюють їх екстракцію з ґрунтів.

В гумінових речовинах присутні фенольні групи та їх похідні (див. мал.).

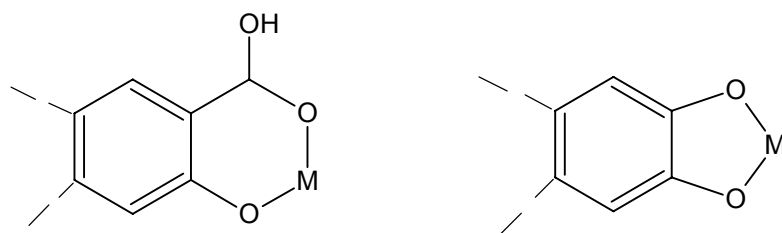


Мал. Фенольні групи, які присутні в структурі гумінових речовин.

Ці групи зв'язані в більші, складніші молекули за рахунок різних зв'язків, в першу чергу, водневих. Можлива структура компонента фульвокислоти наведено на наступному малюнку. Важлива властивість гумінових кислот – їх здатність до хелатоутворення, до зв'язування металів. Іони металів зв'язуються з гуміновими речовинами через карбоксильні та фенольні гідроксильні групи. Деякі структури комплексів показані на наступному малюнку.



Мал. Можлива структура компонента фульвокислоти



Мал. Хелатоутворення між іонами металу та фенольними та карбоксильними групами гумусових речовин.

На сьогоднішній день немає в світі такого універсального стандартного методу для екстракції, фракціонування та визначення гумусових речовин.

Чотири основні вимоги до розчинників, які повинні використовуватися для екстракції гумінових речовин з ґрунтів: висока полярність та висока константа діелектричної проникності (?); маленький розмір молекул, щоб проникнути в гумінові структури; здатність розірвати водневі зв'язки і створити умови для утворення водневих зв'язків між гумусовими речовинами та розчинником; можливість іммобілізувати катіони металів. На жаль, поки що не знайшли розчинників, які б відповідали всім цим вимогам. В таблиці 4 наведенні деякі розчинники та реагенти, які зараз використовуються для екстракції гумусових речовин з ґрунтів.

Таблиця 4

Розчинники та реагенти, які використовуються для екстракції гумусових речовин з ґрунтів

Сильні основи	NaOH (до 80%) Na ₂ CO ₃ (до 30%)
Нейтральні солі	Na ₂ P ₂ O ₇ , NaF (до 30%) Органічні кислі солі (до 30%)
Органічні хелати	Ацетилацетон (до 30%) Купферон 8-оксихінолін Na-ЕДТА (16%) Етилендіамін, 2,5 моль/л, рН 12,6 (63%) Етилендіамін безводний (5%)
Органічні розчинники	Пірідин (36%) ДМФА (18%) ДМСО (23%) Мурашина кислота (до 55%) Ацетон-вода-HCl (до 20%)

Фракціонування гумусових речовин досягається екстракцією лужними розчинниками; молекулярний розмір вимірюється гель-проникаючою хроматографією, ультрацентрифугуванням або ультрафільтрацією; заряд часточок вимірюється за допомогою електрофорезу.

Гумусові речовини можна очищати, пропускаючи через іонообмінні смоли, високошвидкісним центрифугуванням лужних розчинів-екстрактів з подальшим кислотним осадженням гумінових кислот або діалізом.

Після екстракції гумусові речовини поділяють на три фракції та визначають титриметричним методом. В кожній групі визначають хімічне споживання кисню і далі за допомогою емпіричних коефіцієнтів розраховують вміст вуглецю в кожній групі гумусових речовин.