

57
A20



На правах рукописи

АХМЕД ХАЙДАР АЛЬЗУБАЙДИ

**ПРИМЕНЕНИЕ Na- И K-СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТИОНОВ В ПОЧВАХ
И НЕКОТОРЫХ ВОПРОСОВ ИОННОГО ОБМЕНА**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель
кандидат биологических наук
доцент Д. С. ОРЛОВ

Работа выполнена на кафедре почвоведения Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.
Защита диссертации состоится на биолого-почвенном факультете МГУ 1966 г.

Адрес: Москва, Ленинские горы, биолого-почвенный факультет МГУ.

Автореферат разослан 1966 г.

57
A20

В целях химической характеристики почв принято определять содержание (концентрацию) в почве различных компонентов. При исследовании почвенно-химических процессов этот прием оказывается часто недостаточным, так как содержание компонентов отражает лишь уровень их накопления в почвах, но не дает сведений об интенсивности химического взаимодействия и степени влияния различных соединений и ионов на свойства почв и условия питания растений. Количественной мерой участия веществ и ионов в химическом взаимодействии является их активность (активная концентрация), отличающаяся от аналитически определяемой концентрации множителем (коэффициентом активности), величина которого зависит от концентрации и свойств ионов почвенного раствора и поверхности твердой фазы почв.

Необходимость учета активностей ионов, а не концентраций, при почвенных исследованиях особенно велика в связи с гетерогенностью и многофазностью почв. Наибольшее значение активность катионов и анионов приобретает в изучении поглотительной способности почв, диссоциации почвенных коллоидов, процессов осолонцевания и засоления почв, условий минерального питания растений.

Впервые понятие активности использовано при почвенных исследованиях, по-видимому, Vanselow в 1932 г. и почти одновременно Никольским (1934). При вычислении констант обмена ионов в почвах коэффициенты активности учитывают Антипов-Каратаев (1937, 1940), Никольский (1934), Горбунов (1948), Лобанова (1947), Орлов (1955) и др. Несмотря на это, метод активности не получил пока необходимого развития в почвоведении, а область его применения ограничивается вопросами ионного обмена. Это было обусловлено отсутствием надежных методов прямого определения активностей ионов (за исключением ионов водорода) в таких сложных средах, как почвенный раствор и суспензии почв.

До недавнего времени активность ионов в почвах определяли косвенными методами путем введения коэффициентов активности, вычисленных по уравнению Дебая-Гюккеля или найденных для чистых растворов электролитов. Эти приемы только в некоторых случаях дают положительный результат. Прямые методы определения

244406

Центральная научная
библиотека
Академии наук Казахской ССР

активности амальгамными (Берестнева и Каргин, 1932, 1935) и глинистыми мембранными электродами (Marshall, 1939, 1941, 1942, 1947) оказались неприменимыми к смешанным растворам электролитов и к почвам. Для определения активности ионов щелочных металлов наиболее перспективны катионо-избирательные стеклянные электроды, разработка и применение которых связаны с именами советских (Никольский, 1937, 1951, 1953; Авакин, 1953, 1954; Шульц 1951, 1953; Зырин и Орлов, 1956, 1958, 1964; Алешин 1958, 1962; Колтунов 1964) и американских исследователей (Eisenman, 1957, 1962; Bower, 1959, 1960).

Трудности использования стеклянных электродов связаны с тем, что составы электродных стекол не стандартизованы, а области их возможного применения в почвоведении и смежных дисциплинах недостаточно изучены. Многие из ранее предложенных электродных стекол обладают низкой селективностью и непригодны для анализа почв.

В настоящей работе была поставлена задача прямого определения активностей ионов натрия и калия в почвах и оценки величин коэффициентов активности с тем, чтобы показать пригодность и перспективность метода активности для характеристики почв, а также для изучения ряда почвенно-химических процессов, таких, как диссоциация поглощенных катионов и ионный обмен в динамических условиях.

Для решения поставленной задачи оказалась необходимой предварительная методическая работа по отбору стеклянных электродов с металлической функцией и проверке их селективности.

Исследование натриевой и калиевой функции стеклянных электродов

Для определения активности ионов натрия использованы шариковые натриевые электроды из стекла № 13 (электрод № 2) и электрод, изготовленный на кафедре биофизики биолого-почвенного факультета МГУ (электрод № 4) (Колтунов, 1964); калиевый электрод также изготовлен на кафедре биофизики (табл. 1).

Таблица 1

Состав стекол для натриевых и калиевых стеклянных электродов

Тип электрода	№ электрода	Состав стекла, мол. %				
		Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Натриевый	2	25	—	9	5	61
	4	10,2	—	—	19,4	70,4
Калиевый	—	—	20,5	—	4,5	75

В конструкцию электродов нами внесены изменения, упростившие пользование ими и обеспечившие надежное соединение электрода со входом усилителя, без соединительных проводов. С этой целью на конец стеклянной трубки электрода была надета соединительная втулка из оргстекла с винтовой нарезкой, ввинчивающаяся в торец кожуха электрометрической лампы усилителя. Латунный контакт втулки обеспечивал прямое соединение электрода с сеткой электрометрической лампы. Такое устройство позволяло быстро заменять электроды и предохраняло внутренний раствор от испарения.

Измерения потенциала проведены на потенциометре ППТВ-1 с электрометрическим усилителем на лампе 2Э2П и отсчетом по шкале зеркального гальванометра М-21; компенсационная схема оказалась необходимой для устранения поляризации электродов. Погрешность измерения потенциалов не превышала $\pm 0,3$ мВ.

Потенциалы изученных нами натриевых и калиевого электродов прямолинейно зависят от величины $pNa = -\lg a_{Na^+}$ (или $pK = -\lg a_{K^+}$), если концентрация ионов натрия (или калия) находится в пределах от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1-2$ М.

Реакция раствора не влияет на определение калия, если рН находится в пределах от 2,5 до 10; определение натрия не зависит от реакции среды, если рН изменяется от 4,5 до 12.

Проверка электродов в чистых и смешанных растворах электролитов показала, что натриевый электрод № 4 мало реагирует на хлористый кальций и потенциал его незначительно меняется при широком варьировании отношения $[Na^+] : [Ca^{2+}]$ ($[Mg^{2+}]$). Электрод № 2 достаточно селективен вплоть до отношений $[Na^+] : [Ca^{2+}] = 1 : 10$ и $[Na^+] : [Mg^{2+}] = 1 : 5$, что хорошо согласуется с данными Шульца (1951); Горемыкина (1954) и Алешина (1958).

Калиевый электрод отличается высокой селективностью. Даже при высоком содержании ионов кальция и магния в растворе, превышающем концентрацию ионов калия в 20—30 раз, электродвижущая сила элемента с К-стеклянным электродом практически не отличается от э. д. с., измеренной в чистом растворе КСl. Только в случае магния при отношении $[Mg^{2+}] : [K^+] = 30 : 1$ обнаружено нарушение калиевой функции электрода. Значительно сильнее на К-стеклянный электрод влияют ионы натрия; снижение э. д. с. заметно, когда количество ионов натрия всего в три раза превышает количество ионов калия, а при дальнейшем увеличении концентрации натрия функция электрода постепенно переходит в натриевую.

Полученные результаты позволили нам использовать натриевый электрод № 4 для определения активности и концентрации ионов натрия в суспензиях и водных вытяжках из образцов различных почв, в том числе солонцеватых почв и солонцов. Калиевый электрод оказался пригоден для определения активности и концентрации ионов K^+ в суспензиях всех незасоленных почв, где содержание ионов натрия не превышает содержания ионов калия. Потенцио-

метрическое определение активности Na^+ и K^+ отличается быстротой, техника измерения не сложнее, чем при определении рН, а анализ осуществим в полевых условиях.

Активность ионов калия и натрия в почвах

I. Активность K^+ в почвах и определение содержания калия с помощью стеклянного электрода

Количество водорастворимого калия и его активность определены нами в образцах пахотных горизонтов некоторых почв по следующей методике. Навеску в 20 г воздушно-сухой почвы заливали 40 мл дистиллированной воды, перемешивали, и суспензию встряхивали на взбалтывателе 5 минут. Затем суспензии давали отстояться, и верхний осветленный слой сливали в электродный стаканчик, куда погружали калиевый стеклянный электрод и каломельный электрод сравнения. Измерив э. д. с. цепи, находили по градуировочному графику активность ионов калия в суспензии, а затем рассчитывали содержание калия в почвах (табл. 2). Параллельно определяли содержание калия на пламенном фотометре.

Таблица 2

Активность и содержание ионов калия в почвенных суспензиях, найденные при помощи К-стеклянного электрода

Почвы	Активность K^+ (по стеклянному электроду)	Концентрация K^+ в водной вытяжке (по пламенному фотометру) г-экс/л	Коэффициент активности γ_{K^+}	Содержание калия в мг/100 г почвы, най- денное:	
				на пламен- ном фото- метре	стеклян- ным элек- тродом
Дерново-подзолистые, Мос- ковская область	0,00040	0,00042	0,95	3,32	3,32
	0,00036	0,00037	0,97	2,89	3,07
	0,00047	0,00045	1,04	3,52	3,87
	0,00050	0,00050	1,00	3,91	4,14
	0,00042	0,00044	0,95	3,44	3,44
Серая лесная, Тульская об- ласть	0,00032	0,00038	0,84	3,07	2,58
Темно-каштановые, Кустанай- ская область	0,00045	0,00049	0,92	3,83	3,71
	0,00028	0,00021	1,33	1,64	2,27
	0,00049	0,00048	1,02	3,75	3,91
	0,00041	0,00036	1,14	2,82	3,36
	0,00056	0,00063	0,89	4,93	4,69
	0,00038	0,00031	1,22	2,42	3,13

В большинстве исследованных почв активность ионов калия очень близко совпадает с их концентрацией, найденной на пламенном фотометре, а коэффициенты активности ионов калия в почвенных суспензиях близки к единице. Последнее объясняется низкой солевой концентрацией водных вытяжек из дерново-подзолистых и серой лесной почвы. Темно-каштановые почвы отличаются несколько повышенными коэффициентами активности (1,02—1,33), что связано как с более высокими величинами рН в вытяжках, так и с возможным присутствием водорастворимых натриевых солей, несколько искажающих калиевую функцию электрода. Однако большинство отклонений не выходят за пределы точности измерения активности калия на потенциометре ППТВ.

Для пересчета активности ионов калия в концентрацию мы воспользовались табличными коэффициентами активности растворов KNO_3 . Расхождения между потенциометрическим и пламеннофотометрическим определением калия не превышают в основном 5—10% (табл. 2). Это позволяет считать, что калиевый стеклянный электрод по чувствительности и точности определения калия в почвах практически не уступает пламенному фотометру, тогда как диапазон концентраций калия, измеряемых потенциометрически без разбавления, значительно шире, чем обычно допускается для пламенного фотометра.

II. Активность ионов натрия в солонцах, солонцеватых и несолонцеватых почвах

Натриевый стеклянный электрод уже применялся ранее для определения активности и содержания водорастворимого и поглощенного натрия в почвах (Авакян, 1954; Зырин и Орлов 1956, 1958; Алешин и Болдырев, 1962; Орлов и Цикурина 1962, Bower, 1959, 1960).

С помощью Na-стеклянного электрода нами была измерена активность ионов натрия в водных суспензиях (1:5) ряда почв с целью их химической характеристики, диагностики солонцеватости и проверки применимости метода активности для характеристики натриевого профиля почв. Часть полученных результатов показана в табл. 3. Обращает внимание, что активность ионов натрия в водных суспензиях почти всех почв значительно отличается от концентрации натрия в водных вытяжках. В этом отношении натриевые показатели отличны от показателей для ионов калия; активность которых в незасоленных почвах весьма близко совпадает с их концентрацией.

Коэффициенты активности ионов натрия в почвенных суспензиях солонцов отличаются от единицы, причем наиболее значительно в более концентрированных растворах, что соответствует общей теории растворов электролитов (Харнэд и Оуэн, 1952). Значительные колебания величин коэффициентов активности обусловлены особенностями солевого состава растворов и влиянием твердой

фазы в суспензиях почв, причем преобладающее влияние оказывают содержание и состав солей.

Обнаруженные значительные отклонения активности ионов натрия от обычной, аналитически определяемой концентрации натрия в солонцеватых почвах ярко показывают необходимость прямого определения активности ионов для оценки их влияния на свойства почвы и растения.

По нашим данным, активность ионов натрия в почвах, как правило, хорошо коррелирует с содержанием поглощенного натрия (для несолончаковых или слабосолончаковых разностей), с распределением по профилю водорастворимых натриевых солей, а также с морфологическими признаками солонцеватости.

По активности ионов натрия в суспензиях почв удается отличать солонцы от несолонцеватых почв. С этой целью весьма удобно использовать определение величин $pNa = -\lg a_{Na^+}$ (по аналогии с pH) как в водных вытяжках из образцов почв — для характеристики активности ионов натрия, так и в солевых, оценивая тем самым запасы обменного натрия. Чем меньше pNa, тем выше активность ионов натрия в вытяжках или суспензиях и наоборот. Для несолонцеватых и не содержащих легко растворимых натриевых солей почв величина pNa обычно больше 3—4, т. е. активность ионов натрия меньше, чем 0,001—0,0001. Для солонцеватых (но не засоленных натриевыми солями) горизонтов характерно повышение активности натрия, а pNa соответственно уменьшается до 2,0—2,5 и более низких величин.

Эти материалы позволяют нам рекомендовать стеклянный электрод с натриевой функцией для быстрой характеристики солонцеватых и солончаковых почв. Применение этого метода вместо обычного аналитического определения натрия, не только упрощает аналитические операции, но и позволяет получить истинную меру воздействия ионов натрия на почвенно-химические и физиологические процессы.

III. Изменение активности ионов натрия в суспензиях почв под влиянием разбавления

Реакция почвенного раствора ряда солонцов и солонцеватых почв может быть обусловлена гидролизом почвенного поглощающего комплекса, содержащего ионы натрия. Применение Na-стеклянного электрода для прямого измерения активности Na^+ позволяет наблюдать этот процесс и отличать гидролитические явления при взаимодействии с твердой фазой почвы от простого растворения солей. Даже простое сопоставление pH суспензий с активностью ионов натрия выявляет четкую взаимосвязь этих величин в профилях солонцов и солонцеватых почв. При последовательном разбавлении суспензий ряда солонцов и солонцеватых почв выявляется практически прямая зависимость между pNa и pH, что явно указывает на большое значение гидролитических процессов в реакциях

взаимодействия почвенного поглощающего комплекса и почвенного раствора.

Для оценки возможной роли гидролитических процессов в естественных почвах мы проводили измерение pH и pNa в последовательно разбавляемых суспензиях при отношении почва : раствор

Таблица 3
Содержание и активность ионов натрия в солонцеватых почвах и солонцах

№ разреза и название почвы	Горизонт и глубина, в см	pH	pNa ($-\lg a_{Na^+}$)	C_{Na^+} (по плавленному фотометру) $g\text{-экв}/g$	a_{Na^+} (по стеклянному электроду) $g\text{-экв}/g$	γ_{Na^+}
303 Солонец средне-столбчатый, Кустанайская область	A 0—8	7,34	2,49	0,0059	0,0032	0,54
	B ₁ 8—18	7,26	2,05	0,0128	0,0089	0,70
	B ₂ 22—30	7,86	2,32	0,0132	0,0048	0,36
	C 150—160	7,20	2,32	0,0092	0,0048	0,52
12 Светло-каштановая солонцеватая почва, Кустанайская обл.	A 0—4	6,35	3,82	0,00018	0,00015	0,83
	B ₁ 25—35	6,70	3,61	0,00039	0,00025	0,64
	B ₂ 45—55	6,85	3,68	0,00034	0,00021	0,61
	B ₃ /C 220—230	7,50	2,70	0,00219	0,00199	0,90
4 Солонец луговой солончаковый, Иволгина долина (БАССР)	A 0—5	8,28	2,47	0,0031	0,0034	1,10
	B ₁ 5—10	8,42	2,35	0,0043	0,0045	1,04
	B ₂ 10—20	8,60	2,30	0,0050	0,0050	1,00
	B ₃ 40—50	8,34	3,51	0,0009	0,0003	0,33
С-90—Б Солонец среднестолбчатый, Кустанайская область	A 0—7	6,80	3,39	—	0,0004	—
	B ₁ 7—17	8,08	2,79	0,0039	0,0016	0,41
B ₂ 30—40	B ₂ 30—40	8,52	2,29	0,0117	0,0051	0,43
	С-93 Солонец степной среднестолбчатый, Кустанайская область	A ₁ 0—10	6,84	3,34	—	0,004
B ₁ 13—19		7,44	2,82	0,0042	0,0015	0,36
B ₂ 32—42		8,56	2,14	0,0208	0,0072	0,35
НВ-43 Солонец глубоколбчатый, Кустанайская обл.	A ₁ 0—5	6,24	2,55	—	0,0028	—
	B ₁ 5—10	7,12	2,78	—	0,0017	—
	B ₂ 20—30	8,56	2,58	0,0023	0,0026	1,13

Примечание: автор глубоко благодарен проф. Н. Н. Большеву за любезно предоставленные им в наше распоряжение образцы солонцов.

от 1:1 до 1:5. Экспериментальный ход изменений pNa был сопоставлен графическим способом с теоретическим изменением pNa , которого следовало ожидать при простом разбавлении (т. е. без участия гидролитических явлений). Это позволило установить следующие закономерности.

Изменение активности ионов натрия под влиянием разбавления связано с генетическими особенностями почв. Так, в верхних горизонтах солонцов при разбавлении суспензии преобладают процессы растворения ввиду незначительного содержания обменного натрия. Растворение солей более заметно при больших разбавлениях (почва : вода = 1:2, 1:3). В гор. В₁ характерны процессы гидролиза, связанные с высоким содержанием обменного натрия, а в глубоких горизонтах идут как процессы гидролиза, так и процессы растворения солей, причем растворение сильнее влияет на активность ионов натрия в суспензии, чем гидролитическое расщепление поглощающего комплекса. В средне- и слабосолонцеватых почвах активность Na^+ определяется преимущественно растворимостью солей.

Диссоциация поглощенного натрия

Натриевый стеклянный электрод является идеальным инструментом для определения степени диссоциации поглощенного натрия, так как он позволяет измерять активность ионов натрия непосредственно в суспензии почвы.

Измерение степени диссоциации проведено нами в модельных опытах с образцами мощного чернозема (Курская обл., содержание гумуса 6,2%) и гор. В₂ серой лесной почвы (Тульская обл.), практически лишенной органического вещества.

Образцы почвы предварительно насыщали в определенных порциях ионами Ca^{2+} и Na^+ , затем отмывали от избытка солей водой и подвергали диализу в целлофановых мешочках. Образцы, содержавшие разные количества поглощенного натрия, суспендировали в воде при различном отношении почва : вода. В суспензии измеряли активность ионов водорода и ионов натрия с помощью стеклянных электродов. Зная навеску почвы, содержание в почве поглощенных оснований и объем жидкой фазы можно было рассчитать степень диссоциации (α) поглощенного натрия по формуле:

$$\alpha = \frac{\text{активность ионов натрия в суспензии}}{\text{общее количество ионов натрия в суспензии}} \cdot 100\%$$

Результаты опытов представлены в табл. 4 и 5. Степень диссоциации для серой лесной почвы, полностью насыщенной натрием, почти не зависит от разбавления суспензии, а при насыщении натрием на 24% от емкости наблюдается тенденция к возрастанию степени диссоциации по мере разбавления. В опытах с образцами чернозема эта тенденция уже превращается в четко выраженную

закономерность. Характерно, что и в абсолютном выражении диссоциация черноземного комплекса значительно превышает диссоциацию поглощающего комплекса серой лесной почвы. Только при незначительном содержании поглощенного натрия (1,02% от суммы оснований) в черноземе степень его диссоциации оказалась неожиданно малой и близкой к степени диссоциации поглощающего комплекса серой лесной почвы. В среднем степень диссоциации почти прямолинейно зависит от концентрации суспензии. Последнее не подтверждает выводов Комаровой и Антипова-Каратаева (1964), но хорошо согласуется с общей теорией электролитов.

Низкая степень диссоциации поглощающего комплекса чернозема, содержащего 1,02% натрия от суммы оснований, обусловлена, по нашему мнению, тем, что натрий здесь связан преимущественно с минеральной частью почвенного поглощающего комплекса. Образование гуматов натрия, отличающихся высокой степенью диссоциации, начинается только при более значительном насыщении чернозема ионами натрия. Такая последовательность замещения хорошо прослеживается при сравнении степени диссоциации двух образцов чернозема.

Ионный обмен в динамических условиях

Кроме изучения активности ионов натрия и калия в образцах почв при равновесии между почвой и раствором мы применили Na -стеклянный электрод и для изучения динамики ионного обмена. Преимущества стеклянного электрода в этом случае заключаются в возможности непрерывного контроля за активностью катионов раствора, движущегося в почвенной толще, причем без выделения раствора из почвы. Те же опыты позволили нам одновременно выявить пригодность некоторых хроматографических понятий и констант для характеристики почв, в частности в связи с процессами осолонцевания почв. Кроме того, были получены кривые распределения поглощенных оснований в почве в зависимости от толщины поглощающего слоя и объема раствора, моделирующие условия формирования состава поглощенных оснований в генетических горизонтах почв.

Опыты по ионному обмену в динамических условиях были поставлены с образцами серой лесной почвы (гор. А и В₂) и мощного чернозема (гор. А₁, 0—60 см) и проводили в стеклянных колонках диаметром 79 мм и высотой 200 мм. Для заполнения колонок почвы предварительно насыщали ионами Ca^{2+} и отмывали от растворимых солей. В каждой серии опытов было использовано по 5 колонок.

Через колонки первой и второй серий опытов пропускали смешанные растворы $NaCl + CaCl_2$ (табл. 6). При движении растворов через почвенную колонку происходило постепенное послойное замещение поглощенных ионов кальция на ионы натрия. Присутствие ионов Ca^{2+} в исходном растворе позволяло создать разное

Активность и степень диссоциации поглощенных ионов натрия в опытах с гор. В₂ серой лесной почвы

Сумма поглощенных оснований Na ⁺ + Ca ²⁺	Na ⁺ поглощенный		Концентрация суспензии, %	Активность ионов натрия a _{Na⁺}	pNa	pH	Степень диссоциации ионов Na ⁺ , %
	мг-экв на 100 г почвы	в % к сумме (Na ⁺ + Ca ²⁺)					
11,2	11,2	100	11,6	0,0066	3,18	5,96	4,5
			10,0	0,0066	3,18	6,18	5,3
			9,0	0,0060	3,22	6,45	5,7
			7,7	0,0050	3,30	6,60	5,4
			6,2	0,0054	3,27	6,45	7,2
			5,4	0,0036	3,43	6,50	5,7
			4,7	0,0036	3,43	6,65	6,6
			4,1	0,0032	3,43	6,85	6,6
			3,6	0,0025	3,50	6,76	5,8
			2,6	0,0021	3,68	6,85	7,0
			13,01	3,16	24,2	20,0	0,00028
16,6	0,00022	3,66				6,32	3,5
14,3	0,00026	3,58				6,42	4,9
12,5	0,00025	3,61				6,60	5,5
10,0	0,00020	3,69				6,80	5,7
8,3	0,00025	3,61				6,60	8,7
7,1	0,00019	3,73				6,75	8,1
5,5	0,00016	3,81				7,00	8,6
5,0	0,00014	3,86				6,72	8,4
4,0	0,00014	3,85				6,80	10,2
3,5	0,00012	3,91				6,87	10,2
3,0	0,00011	3,96	6,85	10,8			

отношение [Na⁺]:[Ca²⁺] и тем самым выявить влияние отношения ионов на ход обмена. Аналитическая схема опытов заключалась в проведении фронтального анализа. С этой целью в отдельных порциях фильтрата определялась концентрация и активность ионов натрия, концентрация кальция и величины pH. По данным анализов были построены графики зависимости концентрации (активности) ионов натрия и концентрации кальция в фильтрате от объема фильтрата, т. е. так называемые кривые обмена, характеризующие динамику обмена ионов. Промывание колонок было прекращено, когда активность и концентрация ионов в фильтрате практически перестала изменяться, после чего в почве колонок было определено содержание поглощенных натрия и кальция.

Таблица 4

Активность и степень диссоциации поглощенных ионов натрия в опытах с гор. А₁ мощного чернозема

Сумма поглощенных оснований Na ⁺ + Ca ²⁺	Na ⁺ поглощенный		Концентрация суспензии, %	Активность ионов натрия a _{Na⁺}	pNa	pH	Степень диссоциации ионов Na ⁺ , в %			
	мг-экв на 100 г	в % к сумме (Na ⁺ + Ca ²⁺)								
29,37	3,35	11,4	17,0	0,00063	3,20	6,14	9,0			
			14,3	0,00072	3,14	6,52	12,9			
			12,3	0,00076	3,12	6,42	16,1			
			10,0	0,00066	3,18	6,65	16,1			
			8,0	0,00076	3,12	6,80	19,3			
			5,8	0,00039	3,23	6,90	24,4			
			5,1	0,00048	3,31	6,85	23,2			
			4,6	0,00054	3,29	6,90	29,8			
			3,2	0,00038	3,42	6,70	28,7			
			2,8	0,00036	3,45	6,70	31,5			
			29,50	0,3	1,02	20,0	0,000014	4,86	6,40	1,8
						17,3	0,000014	4,86	6,40	2,3
						14,5	0,000021	4,68	6,36	3,8
12,6	0,000022	4,66				6,60	4,9			
11,3	0,000022	4,66				6,75	5,9			
6,6	0,000016	4,81				6,80	7,5			
6,0	0,000015	4,83				6,85	8,0			

Во всех опытах концентрация ионов натрия в фильтрате изменялась параллельно изменению активности тех же ионов; как правило, активность была ниже, чем концентрация, и только в первых порциях фильтрата активность несколько превышает концентрацию. Это показало, что несмотря на возможные нарушения функции электрода при высокой концентрации ионов кальция Na-стек-

лянный электрод может быть с успехом применен для изучения динамики ионного обмена в почвах. Вместе с тем эти опыты позволили сделать и некоторые частные выводы. Так, установлено, что состав поглощенных оснований в почвах колонок (табл. 6) коррелирует с составом равновесного раствора, а процентное содержание натрия в составе поглощенных оснований почти прямолинейно зависит от отношений [Na⁺]:[Ca²⁺] в равновесном растворе. Это подтверждает, что обмен в динамических условиях регулируется законом действующих масс. Однако константы обмена не остаются постоянными при изменении состава растворов, что говорит о разнокачественности активных центров. По этим данным интенсивность замещения поглощенных ионов кальция натрием, или потенциал осолонцевания, зависит как от общей концентрации фильтрующегося через почву раствора, так и от соотношения ак-

Поглощенные основания и степень использования ионообменной способности в почвах колонок

№ опыта и почва	Колонка	Состав равновесного раствора, г-экв/л		[Na ⁺] [Ca ²⁺] в растворе		Поглощенные основания в почве, мг-экв/100 г			Na ⁺ % от суммы	[Na ⁺] [Ca ²⁺] поглощенные	Константы обмена		Степень использования ионообменной способности
		Na ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺ + Ca ²⁺			1*	2**	
Опыт № 1 Серая лесная почва, гор. В ₂	1	0,955		без Ca	нет	15,33		15,33	100	1,27:1	0,53	—	—
	2	0,66	0,276	2,4:1	7,49	9,49	16,98	16,98	55,9	0,57:1	0,43	0,28	—
	3	0,55	0,42	1,3:1	10,33	5,92	16,25	16,25	36,4	0,22:1	0,45	0,20	—
	4	0,31	0,63	0,49:1	12,37	2,73	15,10	15,10	18	0,15:1	1,36	1,92	—
	5	0,093	0,811	0,11:1	13,39	2,013	15,94	15,94	12,6				
Опыт № 2 Серая лесная почва, гор. А ₁	1	0,039		без Ca	6,4	5,70	12,10	12,10	47	0,16:1	—	—	0,229
	2	0,031	0,013	2,4:1	9,86	1,60	11,49	11,49	13,9	0,082:1	0,68	0,0043	0,173
	3	0,027	0,0198	1,4:1	11,05	0,90	11,95	11,95	7,5	0,039:1	0,059	0,0037	0,234
	4	0,014	0,030	0,47:1	11,15	0,44	11,59	11,59	3,8	0,036:1	0,083	0,0068	0,326
	5	0,009	0,0376	0,24:1	10,82	0,36	11,18	11,18	3,2		0,164	0,022	0,292
Опыт № 3 Чернозем, гор. А	1-5	0,05	—	Состав поглощенных оснований определен по слоям см. табл. 7			—	—	—	—	—	—	0,355

$$* \text{ По уравнению: } \frac{Na^+}{Ca^{2+}} = K \frac{[Na^+]_p}{[Ca^{2+}]_p}$$

$$** \text{ По уравнению: } \frac{(Na^+)_n^2}{Ca^{2+}} = K \frac{[Na^+]_p^2}{[Ca^{2+}]_p}$$

тивных концентраций ионов натрия и кальция. Наши выводы подтверждают мнение, что потенциальную возможность осолонцевания почвы, в частности при орошении соленоватыми водами, нельзя характеризовать каким-либо одним соотношением ионов натрия и кальция, а обязательно учитывать ионную силу раствора.

Кривые обмена позволили нам также вычислить некоторые новые характеристики почв как ионообменной системы.

Существенными динамическими характеристиками при мелиоративных и почвенно-химических исследованиях являются, по нашему мнению, полная емкость поглощения почвы, емкость поглощения до проскока и степень использования ионообменной способности почв. Эти величины, в отличие от равновесных констант, относятся к частным случаям обмена и выражают те конкретные условия, которые возникают в реальной природной обстановке. Емкость поглощения до проскока и полная емкость поглощения вычислены нами по кривым обмена ионов, а степень использования ионообменной способности почвы определена как отношение емкости до проскока к полной емкости поглощения.

Степень использования ионообменной способности почв имеет особое значение для изучения процессов перераспределения катионов по профилю почв и формирования состава почвенных растворов. Для изученных нами почв и условий обмена степень использования (табл. 6) зависит от состава и общей концентрации раствора, причем наблюдается тенденция к увеличению степени использования по мере уменьшения отношения $[Na^+]:[Ca^{2+}]$. Степень использования является характерной величиной для каждого типа почвы: в наших опытах эта величина больше для чернозема, чем для серой лесной почвы.

О распределении поглощенных оснований по горизонтам почвы

Один из опытов по динамике ионного обмена (колонки с черноземом) был использован для моделирования процесса формирования состава поглощенных оснований при нисходящем движении почвенных растворов. В соответствии с невысокой степенью использования ионообменной способности почв, найденной в предыдущих опытах, ионы натрия в фильтрате появляются задолго до полного насыщения почвы, что позволяло ожидать неравномерное распределение поглощенных оснований в толще колонки даже тогда, когда состав фильтрата приближается к равновесному. Для экспериментальной проверки этого предположения через 5 колонок, заполненных насыщенным кальцием черноземом, пропускали 0,05 н. раствор NaCl. Промывание прекращали, когда из каждой колонки было получено определенное количество фильтрата (табл. 7), соответствующее разным участкам кривой обмена ионов (до проскока и на разных этапах обмена после проскока с постепенным приближением к равновесному состоянию). После пре-

кращения опыта почва в колонках была разделена по вертикали на 5 слоев, в каждом из которых определено содержание поглощенных ионов кальция и натрия.

Таблица 7

Результаты послойного определения состава поглощенных оснований в почвах колонок

Колонка №	Общий объем фильтрата, в мл	Глубина взятия пробы, см	Содержание поглощенных оснований мг-экв/100 г			
			Na ⁺	Ca ²⁺	сумма	Na в % от суммы
I	47	0—2,6	7,65	22,90	30,55	25,04
		2,6—5,2	3,48	25,73	29,21	11,91
		5,2—7,8	0,75	28,24	29,00	2,58
		7,8—10,4	0,15	27,55	27,70	0,54
		10,4—13	—	28,22	28,22	—
II	220	0—2,6	8,82	21,78	30,60	28,80
		2,6—5,2	4,48	25,18	29,66	15,10
		5,2—7,8	2,23	26,92	29,15	7,65
		7,8—10,4	0,89	30,22	31,11	2,87
		10,4—13	0,23	28,22	28,45	0,80
III	575	0—2,6	9,23	18,70	27,90	33,08
		2,6—5,2	4,33	24,09	28,42	15,23
		5,2—7,8	3,10	26,94	30,04	10,31
		7,3—10,4	2,47	26,29	28,76	8,58
		10,4—13	1,48	28,27	29,75	4,97
IV	950	0—2,6	11,83	18,26	30,09	39,31
		2,6—5,2	7,74	19,70	27,04	28,62
		5,2—7,8	5,53	25,15	30,68	18,02
		7,8—10,4	3,75	25,48	29,23	12,82
		10,4—13	3,00	26,54	29,54	10,15
V	2450	0—2,6	14,37	17,48	31,85	45,11
		2,6—5,2	8,66	19,85	28,51	30,37
		5,2—7,8	6,57	20,09	26,66	24,64
		7,8—10,4	6,47	22,08	28,48	22,71
		10,4—13	6,36	24,46	30,82	20,63

При минимальном количестве фильтрата (т. е. до проскока — 47 мл) распределение поглощенных катионов в толще почвы наиболее неравномерное. Если в верхних слоях Na⁺ замещает до 25% кальция, то уже на глубине 9—12 см содержание поглощенного натрия падает до нуля. И только во второй колонке (перед самым проскоком) поглощенный натрий в нижнем слое содержится в количестве около 1% от суммы оснований. После проскока содержание поглощенного натрия растет быстро во всей толще, причем

увеличение содержания натрия пропорционально объему прошедшего через почву раствора.

Особый интерес представляет распределение натрия в пятой колонке, где кривые обмена показывают состояние, приближающееся к равновесному. Несмотря на это, распределение поглощенного натрия в толще колонки оказалось весьма далеким от равновесного. Эти экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими представлениями, развиваемыми Rible a. Davis (1955).

Таким образом, экспериментально удалось показать, что динамические закономерности обмена ионов, известные в общей теории хроматографии, применимы к анализу почвенных процессов и указывают, в частности, на неизбежность резкого дифференцирования состава поглощенных оснований в почвенном профиле при передвижении в почвенной толще почвенных растворов.

Выводы

1. Активная концентрация (активность) ионов является количественной мерой их влияния на свойства почв и степени участия в почвенно-химических реакциях.

2. Для прямого определения активности ионов натрия и калия в почвах предложено использовать катионо-селективные стеклянные электроды, состав стекла для которых разработан на кафедре биофизики биолого-почвенного факультета МГУ.

Исследования показали пригодность Na-стеклянного электрода для анализа почв, если соотношение [Na⁺]:[Ca²⁺] ([Mg²⁺]) не более 1:15, а pH находится в пределах от 4,5 до 12.

Калиевый электрод пригоден для анализа почв в широком интервале pH (от 2,5 до 10) при отношении [K⁺]:[Ca²⁺ + Mg²⁺] > 1:30 и [K⁺]:[Na⁺] ≥ 1:2.

3. Предложен потенциометрический метод определения содержания водорастворимого калия в незасоленных почвах с помощью K-стеклянного электрода; по чувствительности и точности метод не уступает пламеннофотометрическому, а по доступности и воспроизводимости превосходит последний.

4. В незасоленных почвах активность ионов калия близка к концентрации, а коэффициенты активности мало отличаются от единицы. В солончаковых почвах и солонцах активность ионов натрия значительно ниже концентрации; соответствующие коэффициенты активности определяются преимущественно солевым составом и ионной силой почвенных растворов.

5. Определение активности ионов натрия с помощью Na-стеклянного электрода можно рекомендовать как метод характеристики солонцов и солонцеватых почв. По величинам pNa (—lg a_{Na+}) удобно характеризовать натриевый профиль почв и различать почвы по степени солонцеватости.

С помощью Na-стеклянного электрода оказалось возможным изучение динамики ионного обмена в почвах, процессов гидролиза почвенного поглощающего комплекса и определение степени диссоциации поглощенного натрия.

6. Натриевый (pNa) и водородный (pH) показатели обнаруживают хорошо выраженную корреляцию в профиле солонцов и солонцеватых почв. При гидролизе почвенного поглощающего комплекса величины pH в среднем прямолинейно зависят от величины pNa.

7. Степень диссоциации поглощенного натрия в минеральных почвах колеблется от 4 до 10% и мало зависит от разбавления. Натрий, связанный с гумусовыми веществами чернозема, диссоциирует в значительно большей степени, а степень диссоциации возрастает по мере разбавления от 2—5 до 25—30%.

8. Вхождение ионов натрия в поглощающий комплекс почв при динамических условиях обмена зависит от соотношения активностей катионов и ионной силы раствора; количественно процесс обмена регулируется законом действующих масс.

9. Обмен ионов между почвенным поглощающим комплексом и почвенным раствором в динамических условиях характеризуется невысокой емкостью поглощения до проскока и низкой степенью использования ионообменной способности почв.

10. При нисходящем движении растворов через почву происходит дифференцирование почвенного профиля по составу поглощенных оснований. Распределение поглощенных оснований по профилю зависит от объема фильтрующегося раствора, его концентрации и мощности почвенного слоя.

Список опубликованных работ

1. Быстрый метод определения солонцеватости почв с помощью стеклянного электрода (в соавторстве с Д. С. Орловым). «Агрохимия», 1965, № 2.
2. Определение калия в почвах с помощью стеклянного электрода (в соавторстве с Д. С. Орловым). «Агрохимия», 1965, № 7.
3. К вопросу диссоциации поглощенных катионов. Диссоциация поглощенного натрия (в соавторстве с Д. С. Орловым). «Вестн. Моск. ун-та», 1966, № 1.

