ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ
БИОЛОГИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ
XXXII, 6, 1979

УДК 631.423.3

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОБМЕННЫХ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ПОЧВАХ

А. Н. БАГРАМЯН, С. А. АБРАМЯН, А. Ш. ГАЛСТЯН

Предложены ускоренные методы определения обменных кальция и магния в почвах с применением 1.0 н раствора NaCl при следующем отношении почвы к раствору: для бескарбонатных—1:(50+50), для карбонатных—1:50. Приведены их рабочие описания.

Состав и соотношение обменных оснований почв относятся к числу важнейших показателей, характеризующих их генетические и агрохимические свойства [1, 7, 9]. Рекомендуемые в настоящее время методы определения обменных оснований, особенно в бескарбонатных почвах, трудоемки и малопроизводительны. В связи с этим разработка и усовершенствование высокопроизводительных методов приобретает важное значение. Для определения обменных кальция и магния в бескарбонатных почвах рекомендуется неоднократная обработка вытеснителем до прекращения реакции на кальций. В практике исследований в качестве вытеснителя применяют 1,0 н растворы NH_4Cl (метод Гедройца), CH_3COONH_4 (метод Шолленбергера) или NaCl [2—4, 7, 10]. При применении методов Шолленбергера и Гедройца из вытяжки удаляют ион NH_4^+, который мешает трилонометрическому определению кальция. Из растворов CH_3COONH_4 его удаляют выпариванием и прокаливанием, а в случае с NH_4Cl—кипячением в присутствии щелочи. Все это усложняет определение обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} в бескарбонатных почвах. Этого недостатка лишен раствор NaCl, однако и при этом способе процесс вытеснения длителен [2—4].

Для ускорения процесса вытеснения обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} Ворониной [6] предложен новый способ, по сравнению с методом Шолленбергера более высокопроизводительный, однако дает заниженные результаты (табл. 1), что, видимо, является результатом узкого отношения почвы к раствору (1:20).

В настоящее время NaCl применяется также для определения емкости поглощения почв [3, 11]. Учитывая это обстоятельство, мы попытались усовершенствовать метод определения обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} применением 1,0 н раствора NaCl с целью поднятия его производительности при требуемой точности анализа. Были испытаны различные соотношения почвы и раствора и время взбалтывания. Согласуемые (100±5%) с результатами классического метода Шолленбергера данные получены при отношении почвы к раствору 1:100, двукратной

обработкой 1,0 н раствором NaCl (табл. 1). Производительность предлагаемого метода по сравнению с методом Шолленбергера увеличивается в 8 раз, при более чем 95%-ной воспроизводимости и ошибке опре-

Таблица 1

Определение обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} в бескарбонатных почвах различными методами, мэкв/100 г почвы

Почва	Горизонт, см	По Шолленбергеру			По Воронной			По ускоренному методу		
		$Ca^{2+}+Mg^{2+}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Ca^{2+}+Mg^{2+}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Ca^{2+}+Mg^{2+}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Горно-луговая, дерновая	$A_д$ 0—13	18,6	15,3	3,3	15,2	11,0	4,2	19,0	15,0	4,0
Горный чернозем, выщелоченный	$A_д$ 0—16	53,6	42,0	11,6	38,0	31,2	6,8	51,0	41,0	10,0
	$A_д$ 0—15	48,0	41,0	7,0	40,2	34,0	6,2	47,5	40,0	7,5
Горный чернозем, типичный	$A_д$ 0—17	49,7	41,3	8,4	37,3	30,4	6,9	49,6	39,6	10,0
	$A_д$ 0—17	40,6	35,4	5,2	36,4	31,3	5,1	40,1	35,7	4,4
	$A_п$ 0—20	36,0	28,0	8,0	29,9	22,7	7,2	34,0	28,0	6,0
	A 20—40	38,0	30,2	7,8	30,9	23,9	7,0	37,0	30,5	6,5
	$A_п$ 0—20	36,0	27,0	9,0	28,9	23,1	5,8	37,0	28,0	9,0
	A 20—40	36,5	27,5	9,0	31,1	24,7	6,4	39,0	33,0	6,0
	$A_п$ 0 20	37,1	27,2	9,9	30,7	22,5	8,2	37,0	30,0	7,0
	$A_п$ 0—20	36,0	27,5	8,5	28,6	21,6	7,0	36,0	29,0	7,0
Коричневые почвы переменно-влажных тропиков	A_1 0—18	18,0	14,0	4,0	15,7	11,3	4,4	17,7	13,5	4,2
	A_1 0—22	30,0	22,0	8,0	27,9	19,5	8,4	32,0	22,2	9,8
	A_1 0—20	17,0	15,0	2,0	15,7	14,2	1,5	17,7	15,2	2,5

деления до 5%. Оценка расхождения результатов двух методов по критерию Стьюдента [5] показывает несущественность разницы между ними (табл. 3).

Ход анализа. Навески (1,0 г) воздушно-сухой почвы, просеянной через сито в 0,25 мм (при массовых анализах в 1,0 мм), помещают в бутыли емкостью 200 мл или в колбы на 250 мл, приливают 50 мл 1,0 н раствора NaCl, закрывают резиновыми пробками и взбалтывают на ротаторе в течение 30 мин. Фильтруют декантацией в колбы емкостью 250 мл. По окончании фильтрации фильтры с почвой переносят в те же бутыли или колбы для второй обработки, приливают 50 мл 1,0 н раствора NaCl, взбалтывают в течение 30 мин и фильтруют в соответствующие колбы с первой частью фильтрата. В качестве контроля берут 100 мл 1,0 н раствора NaCl. Фильтрат тщательно перемешивают и помещают две аликвотные части по 20 мл в колбы емкостью 250 мл для определения суммы $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ и Ca^{2+}. Пробы в обеих колбах разбавляют дистиллированной водой до объема 100 мл. В случае с сильно ненасыщенными почвами в обе колбы перед разбавлением приливают 5—10 капель 1%-ного раствора гидроксиламина и 2—3 капли 1%-ного раствора сульфида натрия.

Для определения суммы кальция и магния в колбу приливают 5 мл

Таблица 2

Определение обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} в карбонатных почвах различными методами, мэкв/100 г почвы

Почва	Горизонт, см	По Иванову			По ускоренному методу		
		$Ca^{2+}+Mg^{2+}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Ca^{2+}+Mg^{2+}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Горный чернозем, карбонатный	A_1 0—15	32,8	31,2	1,6	33,5	30,0	3,5
	A 15—35	34,0	32,8	1,2	33,5	31,0	2,5
Горная каштановая	A 0—17	27,6	18,8	8,8	25,5	17,5	8,0
	B_1 17—39	28,4	21,2	7,2	27,0	20,0	7,0
	$A_п$ 0—23	28,4	23,6	4,8	29,0	22,0	7,0
Коричневая лесная, остепненная	A 0—12	32,6	26,8	5,8	32,5	28,5	4,0
	B_1 12—29	33,6	28,2	5,4	32,5	30,5	5,0
Горная дерново-карбонатная, лесная	A 1—10	79,6	76,0	3,6	77,5	76,0	1,5
	B_1 10—29	65,8	63,4	2,4	67,0	65,5	1,5
Пойменная	$A_п$ 0—25	22,2	16,8	5,4	22,0	18,0	4,0
	B 25—32	25,6	18,8	6,8	25,0	18,0	7,0
	$A_п$ 0—26	29,0	19,0	10,0	28,0	21,0	7,0
Солонец-солончак, мелиорированный	0—25	13,0	8,8	4,2	15,5	8,5	7,0
	25—50	13,6	8,6	5,0	14,5	10,3	4,5
	50—75	13,4	8,4	5,0	14,6	7,3	7,3

Таблица 3

Оценка расхождения данных обменных $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ в почвах, определенных различными методами, $\alpha=0,05$

Методы	Число определений, n	Среднее, M	Среднее квадратическое отклонение, σ	Ошибка среднего, m	t_d	Критерий Стьюдента, t
Шолленбергера	31	33,3	8,5	1,5	0,25	2,00
Ускоренный		33,8	7,1	1,3		
Иванова	36	28,5	3,9	0,6	0,84	1,98
Ускоренный		27,7	4,2	0,7		

аммиачного буфера и 5—8 капель 0,5%-ного раствора индикатора хромогена черного. Окрашенный раствор титруют 0,01 н раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в сине-голубую.

При определении кальция во вторую колбу приливают 2 мл 10%-ного раствора NaOH или KOH и 1—2 капли 1%-ного раствора индикатора мурексида. Окрашенный раствор титрует 0,01 н раствором трилона Б до перехода розовой окраски в фиолетовую. По разности миллилитров трилона Б, затраченного на эти два титрования, вычисляют со-

держание магния в растворе, с учетом показаний контрольного опыта.

Содержание кальция и магния в миллиэквивалентах рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot N \cdot T \cdot V \cdot K \cdot 100}{H \cdot V_1}, \text{ где}$$

X—мэкв Ca^{2+} или Mg^{2+} на 100 г почвы; A—количество раствора трилона Б, израсходованного на титрование Ca^{2+} или Mg^{2+} (по разности), мл; N—нормальность раствора трилона Б; T—поправка к титру; V—объем фильтрата, мл; V_1—объем аликвотной части фильтрата, мл; K—коэффициент для пересчета на сухую почву; H—навеска почвы, г; 100—коэффициент для пересчета на 100 г почвы.

Рекомендуемые методы определения обменных кальция и магния в карбонатных почвах также малопроизводительны. В качестве вытеснителя здесь используют раствор хлористого натрия; 3,0 н раствор при применении метода Иванова [7], с 4-часовым взбалтыванием, или 1,0 н—по Тюрину [2], при суточном отстаивании. Для повышения производительности анализа предлагается определение проводить при отношении почвы к 1,0 н раствору NaCl 1:50, взбалтыванием в течение 30 мин. Результаты сравнительного определения обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} в карбонатных почвах приведены в табл. 2. Расхождения между двумя методами несущественны. Производительность ускоренного метода по сравнению с методом Иванова увеличивается в 4 раза, при более чем 95%-ной воспроизводимости и ошибке определения до 5%. Следует отметить, что предлагаемый метод не пригоден для гипсоносных почв.

Ход анализа. Навески (1,0 г) воздушно-сухой почвы, просеянной через сито в 0,25 мм (при массовых анализах в 1,0 мм), помещают в бутыли емкостью 200 мл или в колбы на 250 мл, приливают 50 мл 1,0 н раствора NaCl, приготовленного на прокипяченной и охлажденной дистиллированной воде, закрывают резиновыми пробками и взбалтывают на ротаторе в течение 30 мин. В качестве контроля берут 50 мл 1,0 н раствора NaCl. Фильтруют, из фильтрата берут три аликвотные части, по 10 мл, и помещают в колбы емкостью 250 мл для определения суммы $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ и Ca^{2+}, в 100 мл—для HCO_3^-. Немедленно приступают к определению HCO_3^-. Для этого аликвотную часть титруют 0,01 н раствором H_2SO_4 в присутствии метилоранжа до розовой окраски.

Пробы, предназначенные для определения $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ и Ca^{2+}, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Для определения суммы кальция и магния в колбу приливают 5 мл аммиачного буфера и 5—8 капель 0,5%-ного раствора индикатора хромогена черного. Окрашенный раствор титруют 0,01 н раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в сине-голубую.

При определении кальция во вторую колбу приливают 2 мл 10%-ного раствора NaOH или KOH и 1—2 капли 1%-ного раствора индикатора мурексида. Окрашенный раствор титруют 0,01 н раствором трилона Б до перехода розовой окраски в фиолетовую.

Содержание $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, Ca^{2+} и HCO_3^- в миллиэквивалентах рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot N \cdot T \cdot V \cdot K \cdot 100}{H \cdot V_1}, \text{ где}$$

X—мэкв $Ca^{2+}+Mg^{2+}$, Ca^{2+}, HCO_3^- на 100 г почвы; A—количество раствора трилона Б, израсходованного на титрование $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ или Ca^{2+}; раствора H_2SO_4, израсходованного на титрование HCO_3^-, мл; N—нормальность раствора трилона Б или H_2SO_4; T—поправка к титру; V—объем фильтрата, мл; V_1—объем аликвотной части фильтрата, мл; K—коэффициент для пересчета на сухую почву; H—навеска почвы, г; 100—коэффициент для пересчета на 100 г почвы.

Полученные миллиэквиваленты HCO_3^-, соответствующие растворимым Ca^{2+} и Mg^{2+}, вычитывают из суммы $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ и Ca^{2+}. По разности между $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ и Ca^{2+} рассчитывают содержание Mg^{2+}.

При определении обменных кальция и магния в содовых солонцах-солончаках, для учета их растворимой части, вычитывают Ca^{2+} и Mg^{2+} водной вытяжки, поскольку значительная доля HCO_3^- в этих почвах связана с натрием

Реактивы Дистиллированная вода, проверенная на содержание Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}; 1,0 н раствор NaCl; 0,01 н титрованный раствор трилона Б; 0,01 н титрованный раствор H_2SO_4; аммиачный буфер, pH 10,0; 10%-ный раствор NaOH или KOH; 0,5%-ный спиртовый раствор хромогена черного; 1%-ный водный раствор мурексида; 1%-ный раствор $Na_2S \cdot 9H_2O$, 1%-ный раствор $NH_2OH \cdot HCl$; метилоранж.

Институт почвоведения и агрохимии
МСХ АрмССР

Поступило 11.IV 1979 г.

ՀՈՂԵՐՈՒՄ ՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԵՎ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Ա. Ն. ԲԱԳՐԱՄՅԱՆ, Ս. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Ա. Շ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ

Հողերում փոխանակային կալցիումի և մագնեզիումի որոշման մինչև այժմ կիրառվող մեթոդները աշխատատար են և ունեն ցածր արտադրողականություն։ Նկատի ունենալով այս հանգամանքը, մենք մշակել ենք արագ և բարձր արտադրողականություն ունեցող մեթոդներ։ Որպես արտամղիչ օգտագործվել է NaCl-ի 1,0 ն լուծույթ։ Կրաղուրկ հողերի համար առաջարկվում է հողի և արտամղիչի 1:100 հարաբերությունը, ընդ որում մշակումը կատարվում է կրկնակի (1:50+50), կարբոնատային հողերի համար՝ 1:50 միանվագ մշակումով։ Կալցիումի և մագնեզիումի իոնների քանակական որոշումը կատարվել է կոմպլեքսոմետրիկ եղանակով։ Տրվում է մշակված մեթոդների նկարագրությունը։

A METHOD OF EXCHANGEABLE CALCIUM AND MAGNESIUM CONTENT IN SOIL DETERMINATION

A. N. BAGRAMIAN, S. A. ABRAHAMIAN, A. Sh. GALSTIAN

A fast method of exchangeable calcium and magnesium content in soil determination has been proposed. It is based on the use of 1,0 N solution of NaCl; for none calcareous soils the ratio of the soil to the solution is 1 : (50+50), for calcareous — 1 : 50. It takes 30 minutes to shake the solution with soil.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Авакян Н. О.* Агрохимия, 8, 1969.
2. Агрохимические методы исследования почв. М., 1975.
3. *Александрова Л. Н., Найденова О. А.* Лабораторно-практические занятия по почвоведению. Л., 1976.
4. *Аринушкина Е. В.* Руководство по химическому анализу почв. М., 1970.
5. *Вознесенский В. Л.* Первичная обработка экспериментальных данных. Л., 1969.
6. *Воронина И. Н.* Агрохимия. 2, 1970.
7. *Гедройц К. К.* Избр. соч. *2*, М., 1955.
8. *Ивачов Д. В.* Растворимость твердой фазы почвенной массы в солевых растворах и новый метод определения адсорбированных оснований в почвах. Тбилиси, 1928.
9. Почвоведение. Под ред. И. С. Кауричева. М., 1974.
10. Практикум по почвоведению. Под ред. И. С. Кауричева, М., 1973.
11. *Papanicolaou E. P.* Soil Science, *121*, 2, 1976.