

УДК 631.423

**ХИМИЧЕСКАЯ АВТОГРАФИЯ ПОЧВ
МЕТОДОМ КОНТАКТНЫХ ОТПЕЧАТКОВ
НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ БУМАГЕ**

В. И. САВИЧ, Е. В. ТРУБИЦИНА, В. С. КАЩЕНКО, Б. В. ЗАБОЛОТНОВ

(Кафедра почвоведения)

При изучении генезиса и плодородия почв важно знать особенности распределения элементов по мезо- и микрозонам почвенного профиля. Для их исследования ис-

пользуется ряд методов. Достаточно точным является метод контактной микрорадиографии, основанный на применении изотопов и фотопластинок; распределение Са

изучается с помощью фотопластинок и фильтруемого рентгеновского спектра [4]. Интересен метод с использованием индикаторной гармошки из фильтровальной бумаги, пропитанной 10,0—15,0 % раствором железосинеродистого калия для полуколичественной оценки содержания восстановленного железа, 0,4—0,6 % AgNO_3 , а затем 0,2—0,3 моль K_2CrO_4 для определения хлорид-иона, 10—12 % раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ для определения содержания сульфидов [1].

Ряд авторов предлагают опрыскивать индикаторами для выявления окисленных и восстановленных веществ непосредственно стенку разреза. В качестве таких индикаторов предлагаются 10 % $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, смесь 10 % KJ и 5 % растворимого крахмала в соотношении 10:1 [2, 3]. Однако в этих и в ряде других методов автографией производится качественная или полуколичественная оценка содержания ионов в горизонтах почвы, при этом практически невозможно установить содержание элементов в микрозонах. Предлагаемый нами метод позволяет определить содержание элементов в микрозонах и фракционный состав соединений этих элементов.

Нами предлагается несколько методов получения «фотографий» химических свойств почвенного профиля: 1) контактные отпечатки на хроматографической бумаге; 2) с использованием ионообменных мембран; 3) электролиза; 4) путем отбора почвенного раствора микрозон в вакуумный блок; 5) с применением блока ионоселективных электродов; 6) контактные отпечатки на фотобумаге и на хроматографической бумаге, инпрегнированной различными комплексонами, кислотами, щелочами, окислителями, восстановителями.

Отпечатки химических свойств почвенного профиля можно получить в полевых ус-

ловиях, с монолита почвы, естественной почвы и с почвы после обработки ее поверхности различными реагентами. Они могут быть проявлены при использовании специфических реакций, приводящих к образованию цветных растворов или осадков с определенными ионами, индикаторов на рН и окислительно-восстановительный потенциал. Затем с помощью денситометра находится содержание компонента в отдельных микрозонах.

В данной работе дается методика получения контактных отпечатков химических свойств почвенного профиля на хроматографической бумаге. Объектом исследования выбрана серая лесная среднесуглинистая почва со вторым гумусовым горизонтом. Отпечаток захватывал горизонт A_1 — 0—18 см.

Монолит почвы увлажняется дистиллированной водой до 70 % полной влагоемкости и выдерживается 2 сут для установления сорбционного равновесия. Затем на образец накладывается три сложенных вместе листа бумаги, смоченных водой или одним из применяемых растворителей. Верхний и нижний листы — фильтровальная бумага, она защищает средний лист — хроматографическую бумагу — от загрязнения. Сверху на листы накладывается слой толстой фанеры и груз массой 1 кг.

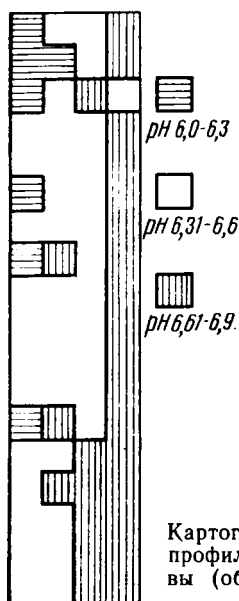
Через заданное время взаимодействия рабочая хроматографическая бумага разрезается на квадраты по 2 см². Из каждого квадрата поглощенные соединения при установлении рН и Eh элюируются дистиллированной водой объемом 5 мл. Для определения содержания катионов и анионов элюирование проводится 2 мл 0,1 н. HCl при времени взаимодействия 1 ч (или на 1 см² бумаги — 1 мл 0,1 н. HCl). В дальнейшем рН и Eh определяются в микро-

Т а б л и ц а 1

Изменение значений рН и Eh разбавленного водой почвенного раствора по мезозонам почвы (общая площадь монолита 72 см²)

№ мезозон по вертикали	№ мезозон по горизонтали							
	1		2		3		4	
	рН	Eh	рН	Eh	рН	Eh	рН	Eh
1	6,3	192	6,4	207	6,5	192	6,7	188
2	6,2	187	6,3	204	6,5	207	6,7	185
3	6,3	180	6,5	197	6,8	185	6,0	190
4	6,6	182	6,5	196	6,5	185	6,6	195
5	6,4	178	6,4	212	6,5	182	6,7	192
6	6,3	191	6,6	214	6,5	191	6,6	197
7	6,5	196	6,6	204	6,6	196	6,7	199
8	6,1	202	6,8	207	6,6	197	6,7	207
9	6,5	203	6,6	181	6,5	196	6,7	207
10	6,4	206	6,6	186	6,6	196	6,8	180
11	6,4	210	6,4	187	6,6	196	6,8	189
12	6,4	197	6,5	185	6,6	195	6,9	207
13	6,0	188	6,8	184	6,6	195	7,0	185
14	6,5	196	6,6	176	6,7	193	6,9	182
15	6,5	192	6,7	186	6,7	196	6,8	196
16	6,4	209	6,6	181	6,7	185	6,7	206
17	6,5	196	6,6	186	6,7	199	6,8	204
18	6,4	208	6,5	192	6,7	208	6,7	207

* рН_{вод} — 6,4, время взаимодействия — 30 мин, Eh — в мВ по хлорсеребряному электроду.



ячейке на потенциометре; катионы и анионы — на атомном абсорбционном спектрофотометре в 3-кратной повторности.

Для изучения состава почвенного раствора применяется только два слоя бумаги — подстилающий и рабочий. Монолит увлажняется снизу водой. Слои бумаги, прижатые к монолиту, остаются сверху открытыми. За счет испарения происходит конденсация почвенного раствора из мезозон и концентрация его в мезозонах хроматографической бумаги. Этот процесс становится более интенсивным при нагревании внешнего листа хроматографической бумаги с помощью инфракрасной лампы или лампы накаливания. В таком случае можно определить состав почвенного раствора, но не концентрацию ионов в нем. Достаточная экспозиция бумаги и монолита почвы при изучении почвенного раствора — 30 мин, при взаимодействии почвы с HCl, которой инпрегнирована бумага, — 15 мин.

Изменение значений pH и Eh разбавленного водой почвенного раствора по мезозонам почвы изучалось с использованием монолита общей площадью 72 см². В этом

Т а б л и ц а 2

Изменение содержания подвижных форм Fe и Ca (мг/л) по мезозонам почвы (общая площадь монолита 42 см²)

№ мезозон по вертикали	№ мезозон по горизонтали						
	1	2	3	4	5	6	7
Подвижные формы Fe							
1	0,6 8,9 0,2	0,2 4,8 0,2	0,4 3,6 0,1	0,2 2,0 0,1	0,0 2,9 0,2	0,1 3,5 0,1	0,1 11,4 0,1
2	4,0 0,0	2,7 0,1	2,2 0,0	1,6 0,1	1,7 0,3	2,0 0,1	5,6 0,3
3	2,4 0,0	2,5 0,1	4,3 0,1	—15,9 0,1	3,8 0,1	1,5 0,1	4,4 0,1
4	3,2 0,2	2,5 0,1	3,5 0,2	16,2 0,2	5,0 0,2	1,3 0,1	5,0 0,0
5	2,3 0,1	1,9 0,1	2,4 0,1	2,2 0,2	2,1 0,2	2,9 0,3	5,9 0,1
6	7,3	2,5	2,5	2,4	2,3	5,1	10,4
Подвижные формы Ca							
1	9,1 — 1,9	6,9 9,7 1,8	2,7 9,9 2,1	2,8 11,2 2,1	3,2 13,0 2,3	2,6 9,8 2,4	2,8 5,8 2,7
2	2,5 2,0	4,9 2,3	11,2 2,3	9,4 3,3	12,5 2,3	11,5 2,4	6,4 4,1
3	2,6 2,1	4,9 2,3	8,4 2,5	7,3 2,4	11,5 2,3	11,2 2,2	12,4 2,8
4	2,9 2,3	5,8 4,6	10,5 3,2	8,6 3,7	11,9 3,0	12,4 2,3	14,8 2,4
5	4,0 2,6	5,7 2,7	14,1 2,5	10,6 3,2	10,9 2,7	14,4 2,8	12,2 2,8
6	9,8	11,8	14,6	18,8	16,8	16,6	19,8

Примечание. В числителе — бумага смочена водой, в знаменателе — бумага смочена 0,1 н. HCl, время контакта 15 мин.

случае бумагу разрезали на квадраты 1 см^2 , элюирование проводили 5 мл H_2O .

Как видно из табл. 1, значения Eh колеблются от 178 до 214 мВ, рН — от 7 до 6. Максимум Eh в мезозоне не совпадает с минимумом рН, т. е. варьирование окислительно-восстановительного потенциала по мезозонам обусловлено не только рН среды, но и содержанием, а также отношением потенциалопределяющих окислительно-восстановительных пар. По значению рН на исследуемой площади можно довольно четко выделить мезозоны (рисунок). Интересно отметить, что в двух точках мезозоны с максимальными и минимальными значениями рН находятся рядом — 6,1 и 6,8; 6,0 и 6,8.

При использовании микроячейки рН и Eh не могут быть определены в растворе объемом менее 5 мл. Увеличение объема элюата и уменьшение размера мезозоны на бумаге приводят к нивелированию показаний Eh и рН по мезозонам. В то же время размер мезозоны на хроматографической бумаге не может быть больше 2 см^2 , так как элюат тогда будет поглощаться бумагой. Учитывая полученные результаты, мы считаем целесообразным проведение элюирования с 2 см^2 объемом воды 5 мл.

Для определения содержания подвижных форм Fe и Ca в мезозонах почвы к монолиту почвы (общая площадь 42 см^2) сначала прикладывали бумагу, смоченную водой, а затем — смоченную 0,1 н. HCl. В дальнейшем из 1 см^2 бумаги проводилось элюирование 1 мл 0,1 н. HCl при времени взаимодействия 1 ч.

На бумагу, смоченную 0,1 н. HCl, перешло больше подвижных соединений Fe, чем на бумагу, смоченную водой (табл. 2 и 3). Содержание Fe по мезозонам исследуемой почвы значительно варьировало.

На хроматографическую бумагу, смоченную водой и 0,1 н. HCl, перешло больше соединений Ca, чем Fe, что обусловлено достаточно высокой прочностью связи последнего с твердой фазой почвы. Соотношение количества элемента, вытесненного из твердой фазы почвы 0,1 н. HCl и водой, значительно выше для Fe, чем для Ca. Соотношение Fe:Ca для водорастворимых форм колебалось от 0,1 до 0,02, для соединений, растворимых в 0,1 н. HCl, возрастало до 0,11—1,5. Корреляции между содержанием Fe и Ca в растворе не установлено.

Коэффициент варьирования содержания подвижных форм этих элементов на площади 42 см^2 достигал 26%; он был минимален для водорастворимого Ca и сходен у водорастворимого Fe, подвижных форм Fe и Ca, растворимых в 0,1 н. HCl.

Выводы

1. Предлагается метод химической автографии почв с использованием контактных отпечатков их химических свойств на хроматографической бумаге, смоченной водой и инпрегнированной 0,1 н. HCl. Достаточное время контакта 30 мин.

2. Количество ионов H^+ , переходящих в течение 30 мин из монолита серой лесной почвы на хроматографическую бумагу, и количество ионов Fe^{2+} и Ca^{2+} , переходящих на бумагу в течение 15 мин, достаточно для их количественного определения на потенциометре и атомном абсорбционном спектрофотометре. При этом с 1 см^2 монолита почвы десорбировалось до $1,10^{-2}$ мг Fe и Ca.

3. Варьирование подвижных форм Fe и Ca на площади монолита горизонта A_1 серой лесной почвы 42 см^2 достигало 26%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ачканов А. Я., Неговелов С. Ф., Швыдская Л. А. Способ определения в полевых условиях содержания в почве водорастворимых компонентов. — Авт. св. СССР кл. G01 № 33/24. А.01. G7/00 № 859923 заявл. 4.08.79 № 2810764 опубл. 31.08.81. — 2. Дмитриев Е. А. К изучению пространственного распределения некоторых подвижных соединений в профиле

почв. — Почвоведение, 1971, № 7. — 3. Карпачевский Л. А., Воронин А. Д., Дмитриев Е. А., Строганова М. Н., Шоба С. А. Почвенно-биогеоценотические исследования в лесных биогеоценозах. М.: Наука, 1980. — 4. Carabajal H., Müller Siever S. K. — Soil Micromorphol. Proc. 5th Int Work Meet. Granada, 1977, vol. 1, 11. Granada, 1978.

Статья поступила 5 октября 1982 г.

SUMMARY

To evaluate the non-uniformity of soil horizons as to composition and properties in mesozones the method of chemical autography of soils profile elements on the chromatographic paper, impregnated with water or different solvents, is suggested. The time of contacting is 30 min.

The number of H^+ , Fe^{2+} , Ca^{2+} ions, passing from soil monolith to chromatographic paper within that time period (under eluting with 1 cm^2 of 1 ml of 0.1 normal HCl) is enough for their quantitative determination by potentiometer and atomic absorption spectrophotometer. Up to $1 \cdot 10^{-2}$ mg of iron and calcium desorb from 1 cm^2 of soil monolith.