



2004-2006 m. Bendrojo programavimo dokumento 2 prioriteto „Žmogiškųjų išteklių plėtra“ 4 priemonė „Mokymosi visą gyvenimą sąlygų plėtra“

Projekto sutarties numeris: **ESF/2004/2.4.0-K01-160/SUT-261**

Projekto pavadinimas: **Inovatyvūs mokymo(si) metodai ir naujausios technologijos gamtos mokslų bakalauro rengimui**

APL 3003. DIRVOŽEMIO EKOLOGIJA

Laboratorinis darbas

2. DIRVOŽEMIO RŪGŠTUMAS IR JO FORMOS

Darbo tikslas – nustatyti dirvožemio bandinių aktyvųjį, mainų ir hidrolizinį rūgštumą; nustatyti dirvožemio bandinio bazingumą ir pasotinimą bazėmis.

Dirvožemio pH yra vienas iš svarbiausių dirvožemio cheminių savybių rodiklių. Visos (bio)cheminės reakcijos dirvožemyje priklauso nuo protono H^+ aktyvumo, kuris išmatuojamas kaip dirvožemio pH. Daugumos natūralių dirvožemių pH reikšmės (nustatytos $CaCl_2$ ištraukoje) svyruoja nuo $< 3,00$ (ypač rūgštūs) iki $8,00$ (silpnai šarminiai). Įvairių junginių tirpumas dirvožemyje yra veikiamas dirvožemio pH (pvz., sunkiųjų metalų) bei mikroorganizmų aktyvumas.

TEORINĖ DALIS

Dirvožemio rūgštumas

Dirvožemio pH dažnai vadinamas pagrindiniu dirvožemio kintamuoju, kuris daro poveikį eilei cheminių reakcijų ir procesų. Dirvožemio reakcija reiškiamą neigiamu vandenilio jonų logaritmu – $pH = -\log(H^+)$. Vandenilio jonų koncentracijai didėjant, t.y. neigiamam logaritmui mažėjant, rūgštumas didėja, o laipsnio rodikliui didėjant – rūgštumas mažėja (2.1 lent.).

2.1 lentelė. Dirvožemio tirpalo pH ir jį atitinkanti vandenilio jonų koncentracija

<i>Tirpalo pH</i>	<i>Vandenilio jonai (g/l)</i>
9.0 (labai šarmiškas)	10^{-9} (0.000000001)

8.0 (šarmiškas)	10^{-8} (0.00000001)
7.0 (neutralus, grynas vanduo)	10^{-7} (0.0000001)
6.0 (vidutinio rūgštumo)	10^{-6} (0.000001)
5.0 (labai rūgštus)	10^{-5} (0.00001)
4.0 (ypač rūgštus)	10^{-4} (0.0001)

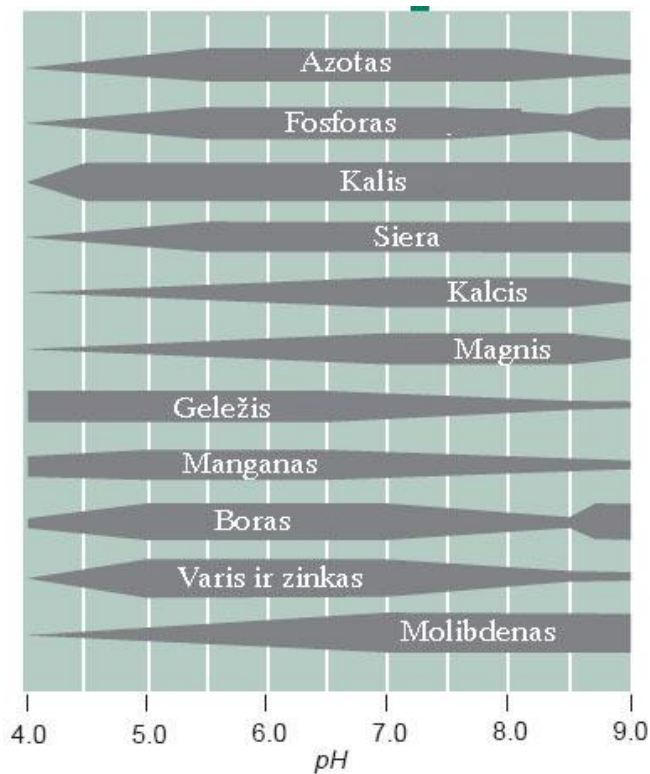
Dirvožemiai, kurių pH<7, yra rūgštūs, o tų, kurių pH>7 yra traktuojami kaip šarminiai. Jei pH lygus 7, dirvožemis vadinamas „neutraliu“ (nei rūgščiu, nei šarminiu). Rūgšti dirvožemio reakcija būna tuomet, kai dirvožemio tirpale ar sorbuojamame komplekse vyrauja H⁺ jonai, neutrali – kai santykis tarp H⁺ ir OH⁻ jonų lygus, o šarminė – kai vyrauja OH⁻ jonai. Dirvožemių pagal pH skirstymas pateiktas 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Dirvožemio tirpalo pH skirstymas ir aprašantys terminai

<i>Terminai</i>	<i>pH</i>
Ypač rūgštus	<4,5
Labai rūgštus	4,5-5,0
Rūgštus	5,1-5,5
Vidutinio rūgštumo	5,6-6,0
Neutralios reakcijos	6,1-7,3
Silpnai šarmiškas	7,4-7,8

Dirvožemio pH žymiai paveikia maisto medžiagų prieinamumą ir mikroorganizmus (2.1 pav.). Esant mažam pH, Al, Fe ir Mn tampa tirpesniais ir gali būti toksiški augalams. Padidėjus pH, jų tirpumas sumažėja. Augalams gali susidaryti kai kurių elementų trūkumas, kai pH padidėja iki neutralaus.

Viena iš svarbiausių problemų augalų augimui rūgščiam dirvožemyje yra aliuminio toksiškumas. Aliuminis dirvožemio tirpale yra sunykusių šaknų ir jautrių augalų viršūnių priežastis. Toksiškumo laipsnis priklauso nuo augalo tipo ir Al junginio. Mažas pH gali taip pat padidinti sunkiųjų metalų tirpumą, kurie gali taip pat būti žalingi augalams. Nerūgščiuose dirvožemiuose aliuminio aptinkama netirpių aliumosilikatų arba oksidų formos; jie neigiamo poveikio nedaro.



2.1 pav. pH poveikis maisto medžiagų, svarbių augalų augimui, prieinamumui.

Kodėl svarbus dirvožemio pH? Dirvožemio pH yra dirvožemio chemijos ir derlingumo rodiklis. pH veikia elementų cheminį aktyvumą bei daugelį kitų dirvožemio savybių. Skirtingi augalai geriausiai auga, esant skirtingoms dirvožemio pH reikšmėms.

Dirvožemio pH taip pat reguliuoja cheminę ir biologinę veiklą, kuri vyksta dirvožemyje ir taip pat indikuoja apie vietos klimatą, augaliją ir hidrologines sąlygas, kuriomis jis yra susidaręs. Dirvožemio pH (kiek jis yra rūgštus ar šarminis) yra veikiamas dirvodarinės uolienos, kritulių ir kitų iškritų, patenkančių į dirvožemį, cheminės sudėties žemės ūkio ir organizmų (augalų, gyvūnų ir mikroorganizmų), gyvenančių ir tarpstančių dirvožemyje veiklos. Pavyzdžiui, pušies spygliai yra labai rūgštūs ir jiems irstant, jie gali sumažinti dirvožemio pH.

Dirvožemio rūgštumo formos

Dirvožemio rūgštumo formos yra trys: 1) aktyvusis rūgštumas (angl. *active acidity*, dėl H^+ ir Al^{3+} jonų dirvožemio tirpale); 2) mainų rūgštumas (angl. *exchangeable acidity*, sudaro aliuminio ir vandenilio jonai, kurie pakankamai lengvai iš dirvožemio sorbuojamojo komplekso išstumiami neutralių druskų tirpalais) ir 3) hidrolizinis (angl. *residual acidity*, gali

būti neutralizuotas kalkėmis ar kitomis šarminėmis medžiagomis, bet negali būti nustatytas mainų reakcijomis). Šie trys rūgštumo tipai sudaro **bendrą dirvožemio rūgštumą**:

Bendras rūgštumas = aktyvusis rūgštumas + mainų rūgštumas + rezervinis rūgštumas.

Aktyvusis rūgštumas. Aktyvusis rūgštumas – tai H^+ jonų aktyvumas dirvožemio tirpale. Jis apima labai nedidelę dalį bendro dirvožemio rūgštumo, lyginant su mainų ir likusiu rūgštumu. Nežiūrint to, aktyvusis rūgštumas yra labai svarbus, nes apsprendžia daugelio junginių tirpumą ir sudaro dirvožemio tirpalo terpę, kurios yra veikiamos augalų šaknys ir mikroorganizmai.

Mainų rūgštumas. Mainų rūgštumas yra susijęs su mainų aliuminio ir vandenilio jonais, kurių gausu rūgščiuose dirvožemiuose. Šie jonai gali patekti į dirvožemio tirpalą katijonų mainų neutralia druska, tokia kaip KCl, proceso metu.

Patekęs į dirvožemio tirpalą, aliuminis hidrolizuojasi, suformuodamas papildomą H^+ . Mainų rūgštumas ypač rūgščiuose dirvožemiuose paprastai yra tūkstantį kartų didesnis nei aktyvusis rūgštumas dirvožemio tirpale. Net vidutiniškai rūgščiuose dirvožemiuose kalkių, reikalingų neutralizuoti šio tipo rūgštumą, paprastai daugiau kaip 100 kartų didesnė nei reikalinga neutralizuoti dirvožemio tirpalą (aktyvųjį rūgštumą).

Hidrolizinis rūgštumas. Mainų ir aktyvusis rūgštumas sudaro tik dalį bendro dirvožemio rūgštumo. Likęs hidrolizinis rūgštumas (arba rezervinis) yra susijęs su vandenilio ir aliuminio jonais (įskaitant aliuminio hidroksi jonus), kurie yra surišti nemainų formose organinėje medžiagoje ir moliuose. Kai pH padidėja, surištas vandenilis disocijuoja ir surišti aliuminio jonai atlaisvinami ir iškrenta kaip amorfinis $Al(OH)_3^0$. Šie pokyčiai atlaisvina neigiamas katijonų vietas ir padidina katijonų mainų gebą.

Hidrolizinis rūgštumas yra daug didesnis nei aktyvusis ir mainų rūgštumas. Jis gali būti 1000 kartų didesnis nei dirvožemio tirpalo (aktyvusis) smėlio dirvožemyje ir 50 000 ar net 10 000 kartų didesnis priemoliuose turtinguose organine medžiaga.

2.1. Dirvožemio aktyviojo ir mainų rūgštumo nustatymas potenciometrinio metodu

Metodo esmė. Vienas tiksliausių pH nustatymo metodų – potenciometrinis. Šiuo metodu skirtumas tarp H^+ jonų aktyvumo dirvožemio tirpale ir stikliniame elektrode sukelia elektrometrinio potencialo padidėjimą, kuris susijęs su dirvožemio tirpalo pH. Šiam elektrometriniam potencialui nustatyti yra naudojamas specialus pH-metras.

Užduotis – nustatyti dviejų dirvožemio bandinių aktyvųjį ir mainų rūgštumą.

Darbo priemonės

Prietaisai ir indai pH-metras

Maišyklė

Cheminiai reagentai Distiliuotas vanduo

Kalio chlorido (KCl) tirpalas

Tirpalai pH metro kalibravimui (pH 7,0 ir pH 4,0 buferiniai tirpalai)

Svarstyklės

Laboratorinė stiklinė 100 ml

Sietelis

Bandinio pasiruošimas. Rūgštumui nustatyti naudojamas orasausis ar išdžiovintas $\leq 40^{\circ}\text{C}$ temperatūroje dirvožemis. Dirvožemis išsijojamas per sietelį (2 mm tankumo).

Darbo eiga.

1. Išsijoto dirvožemio paimti tam tikrą tikslų tūrio bandinį – pavyzdžiui 5 ml.
2. Šį bandinį sudėti į laboratorinę stiklinę ir pridėti 5 kartus tokio pačio tūrio vandens ar KCl tirpalo.
3. Suspensija maišoma ant maišyklės apie 60 ± 10 min. (ne ilgiau nei 3 val.). Maišymas turi vykti tokiu greičiu, kad suspensija maišytųsi homogeniškai.
4. pH-metro kalibravimas

Kalibravimas atliekamas, naudojant du buferinius tirpalus su skirtingomis pH reikšmėmis – pH 4,0 ir 7,0. Elektroda nuplauti distiliuotu vandeniu ir pamerkti į buferinį tirpalą, kurio pH reikšmė 7,0. Nuspausti klavišą RUN/ENTER. Ekrane simbolis AR pradeda mirksėti. AR nustoja mirksėti, esant stabiliai vertei. Jei rodoma pH reikšmė skiriasi nei buferinio tirpalo pH reikšmės, klavišais $\uparrow\downarrow$ nustatyti tikslią buferinio tirpalo pH reikšmę, t.y. 7,0. Nuplovus stiklinę elektrodą distiliuotu vandeniu, jį pamerkti į pH 4,0 buferinį tirpalą ir nuspausti klavišą RUN/ENTER. Simboliui AR nustojus mirksėti, klavišais $\uparrow\downarrow$ nustatyti tikslią buferinio tirpalo pH reikšmę. Pakartoti šį kalibravimo procesą, kol pH-metro parodymai atitiks buferinių tirpalų pH reikšmes. Nuspaudus klavišą M, grįžtama į matavimų režimą. Esant didelėms pH reikšmėms ($> 7,0$), naudojami 7,0 ir 10,0 pH buferiniai tirpalai. Neteisingai sukalibruotas prietaisas pateikia neteisingas matavimo reikšmes.

5. Matuoti pH reikšmę iš karto, pasibaigus maišymuisi. pH-metro stiklinę elektrodą nuplauti distiliuotu vandeniu, nusausinti filtriniu popieriumi ir įmerkti į paruoštą suspensiją (apie 3 cm gylyje). pH reikšmę galima patvirtinti, kai simbolis AR nustoja mirksėti ekrane. Užsirašyti pH reikšmę su dviem skaičiais po kablelio.

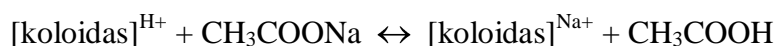
6. Išėmus pH-elektrodą iš suspensijos, jis praplaunamas distiliuotu vandeniu atliekoms skirtoje laboratorinėje stiklinėje ir atsargiai nusausinamas filtriniu popieriumi.

2.2. Dirvožemio hidrolizinio rūgštumo nustatymas

Metodo esmė. Hidrolizinis rūgštumas nustatomas šarmu titruojant acto rūgštį, kuri susidaro dirvožemį veikiant natrio arba kalcio acetatu. Veikiamas vandens natrio acetatas hidrolizuojasi:



Atsilaisvinęs Na hidroksidas dėl didesnio nei acto rūgšties disociacijos laipsnio tirpalą pašarmina. Toks tirpalas iš dirvožemio sorbuojamojo komplekso išstumia vandenilį:



Šarminėje terpėje natrio jonai išstumia vandenilio jonus iš dirvožemio sorbuojamojo komplekso, o vandenilio jonai, perėję į tirpalą, jungiasi su hidroksido jonais ir sudaro silpnai disocijuojančias vandens molekules. Susidaręs acto rūgšties kiekis proporcingas natrio jonų, mainų reakcijos metu išstūmusių H^+ jonus, kiekiui. Todėl perėjusio į tirpalą H^+ kiekis nustatomas pagal susidariusį acto rūgšties kiekį.

Užduotis – nustatyti dviejų dirvožemio bandinių hidrolizinį rūgštumą.

Darbo priemonės

Prietaisais ir indai Sietelis

Kūginė kolba (250 ar 500 ml) su kamščiu

Kūginė kolba (100 ml)

Maišyklė

Filtrinis popierius

Pipetė ar matavimo cilindras

Reagentai 1 M natrio acetatas (CH_3COONa)

Fenolftaleinas

0,1 M natrio šarmas (NaOH)

Darbo eiga

1. Svarstyklėmis atsverti 40 g orausio persijoto per sietelį dirvožemio.
2. Bandinys suberiamas į 250-500 ml talpos kūginę kolbą ir užpilama 100 ml 1 M natrio acetato tirpalu.
3. Kolba užkemšama guminiu kamščiu ir suspensija 1 val. plakama ant maišyklės.
4. Gauta suspensija filtruojama per filtrą, kad būtų gautas švaresnis tirpalas.

5. Pipete ar matavimo cilindru imama 50 ml filtrato ir supilama į mažesnio tūrio kolbą. Į filtratą įlašinama 2-3 lašai fenolftaleino.
6. Tirpalas titruojamas 0,1 M natrio šarmo tirpalu tol, kol per minutę pranyksta šviesiai rožinė spalva. Pagal titravimui sunaudoto šarmo kiekį sužinomas tikslus 0,1 N CH₃COOH arba H⁺ kiekis mililitrais.

Duomenų analizė. Hidrolizinis rūgštumas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$H = a \times 1000 \times 0,1 \times 1,75 / c \quad (2.1)$$

- čia H – hidrolizinis rūgštumas;
 a – NaOH kiekis (ml) sunaudotas titruojant;
 1000 – koeficientas, perskaičiuoti į 1 kg dirvožemio;
 1,75 – pataisos koeficientas, vandenilio jonams visiškai išstumti;
 c – dirvožemio masė (20 g), atitinkanti titruojamo filtrato tūrį.

Kalkių norma apskaičiuojama atlikus hidrolizinio rūgštumo analizę:

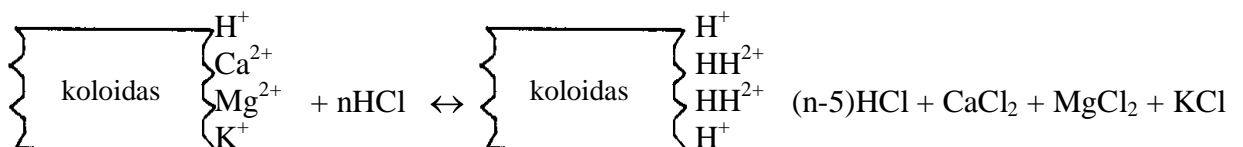
$$\text{CaCO}_3 \text{ t/ha} = a \times 50 \times 50 \times 1,75 \times 3\,000\,000 / 1\,000\,000\,000 \quad (2.2)$$

- čia a – NaOH kiekis (ml), sunaudotas filtratui titruoti hidrolizinio rūgštumo analizės metu;
 50 – koeficientas duomenis perskaičiuoti į 1 kg dirvožemio;
 50 – koeficientas H⁺ e-ekv perskaičiuoti į CaCO₃ mg;
 1000 – koeficientas, perskaičiuoti į 1 kg dirvožemio;
 3 000 000 – 1 ha dirvožemio ariamojo sluoksnio masė, kg;
 1 000 000 000 – CaCO₃ miligramais perskaičiuoti į tonas.

2.3. Dirvožemio bazingumo nustatymas druskos rūgšties ištraukoje

Metodo esmė. Dirvožemis turi sorbcinę savybę – sugeba pritraukti ir laikyti įvairias medžiagas. Didelę reikšmę turi fizikinė-mechaninė (mainų) sorbcija, t.y. dirvožemio geba sorbuoti tirpalo jonus (katijonus ar anijonus), mainais atlaisvinant tirpalui ankščiau sorbuotus jonus, katijonus ir anijonus. Sorbuojančiąją galią turi ne visas dirvožemis, bet tik jo dalis, sudaryta iš smulkesnių mineralinių bei organinių koloidinių dalelių ir turinti sorbuojamojo kompleksą vardą.

Dirvožemio bazingumas nustatomas veikiant dirvožemį 0,1 M druskos rūgštimi, kurios H⁺ mainais pakeičia sorbuotų bazių katijonus:



Druskos rūgšties perteklius nustatomas titruojant 0,1 M NaOH tirpalu. Pagal sutitruto HCl sužinome, kiek HCl sunaudota išstumti ir neutralizuoti sorbuotų bazių katijonus. Šis metodas tinka tik nekarbonatingiems dirvožemiams.

Darbo priemonės

Prietaisai ir indai Sietelis

Kūginė kolba (250 ar 500 ml) su kamščiu

Kūginė kolba (100 ml)

Maišyklė

Filtrinis popierius

Pipetė ar matavimo cilindras

Elektrinė viryklė

Reagentai 0,1 M druskos rūgšties tirpalas (HCl)

Fenolftaleinas

Darbo eiga

1. Svarstyklėmis atsveriamas 20 g orasausio dirvožemio, persijoto per sietelį.
2. Dirvožemis suberiamas į 250-500 ml talpos kūginę kolbą ir pipete ar matavimo cilindru užpilamas 100 ml 0,1 M druskos rūgšties tirpalas.
3. Kolba užkemšama kamščiu ir maišoma ant maišyklės 1 val.
4. Suspensija paliekama nusistovėti 24 val., o paskui filtruojama. Kad būtų greičiau, suspensija filtruojama iš karto.
5. Pipete ar matavimo cilindru imama 50 ml skaidraus filtrato ir supilama į 200-250 ml talpos kolbą. Į šią kolbą įlašinama 3 lašai fenolftaleino ir kaitinama ant elektrinės plytelės iki virimo.
6. Virinama 3-5 min. ir karštas tirpalas titruojamas 0,1 M natrio šarmu tol, kol maišant nepranyksta šviesiai rožinė spalva.

Duomenų analizė. Dirvožemio bazingumas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$S = (a-b) \times 1000 \times 0,1 / c \quad (2.3)$$

čia S – dirvožemio bazingumas, m-ekv/kg dirvožemio;
a – sutitruto tirpalo kiekis (ml);
1000 – koeficientas, perskaičiuoti į 1 kg dirvožemio;
0,1 – koeficientas, perskaičiuoti į m-ekv;
c – dirvožemio masė (10 g), atitinkanti titruojamo filtrato tūrį.

Duomenų interpretavimas.

2.3 lentelė. Dirvožemių skirstymas pagal bazingumą (m-ekv/kg dirvožemio)

Dirvožemių skirstymas pagal sorbuotų bazių kiekį	Vidutinio sunkumo ir sunkūs dirvožemiai	Lengvi dirvožemiai
Ypač bazingas	> 450	-
Labai bazingas	300-450	-
Bazingas	150-300	> 50
Vidutiniškai bazingas	100-150	30-50
Mažai bazingas	50-100	< 30
Labai mažai bazingas	< 50	-

2.4. Dirvožemio pasotینimo bazėmis apskaičiavimas.

Dirvožemio pasotinimas bazėmis rodo, kokią dalį sorbuotų katijonų sudaro baziniai katijonai (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+). Jis yra svarbus dirvožemio rūgštumo charakteristikos požymis. Procentinis pasotinimas bazėmis (V) apskaičiuojamas turint dirvožemio bazingumo (S) ir hidrolizinio rūgštumo (H) duomenis:

$$V = (S/S + H) \times 100 \quad (2.4)$$

čia S – dirvožemio bazingumas m-ekv/kg dirvožemio;
H – hidrolizinis rūgštumas m-ekv/kg dirvožemio;
100 – koeficientas, perskaičiuoti į procentus.

Duomenų interpretavimas.

2.3 lentelė. Dirvožemių skirstymas pagal pasotinimą bazėmis

Pasotinimas bazėmis	Sorbuotų bazių (%) sorbuojamame komplekse
Labai pasotintas bazėmis dirvožemis	> 90
Pasotintas bazėmis dirvožemis	70-90
Vidutiniškai pasotintas bazėmis dirvožemis	50-70
Mažai pasotintas bazėmis dirvožemis	30-50
Labai mažai pasotintas bazėmis dirvožemis	< 30

Vidutinio sunkumo ir sunkius dirvožemius, kurių pasotinimas bazėmis didesnis nei 75 %, ir lengvus – pasotinimas bazėmis didesnis kaip 60 %, vadiname sąlygiškai pasotintais bazėmis.

Literatūra

Manual for soil analysis – monitoring and assessing soil bioremediation. 2005. Margesin R, Schinner F. (eds.). Springer – Verlag Berlin. 68-71 p.
Dirvožemio reakcija, rūgštumas ir jo formos. Buivydaite V., Motuzas A. (sud.). 2000. Geologijos pagrindų ir dirvotyros laboratoriniai darbai. 61-67 p.