



**ПИКНОМЕТРИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ
ПОЧВ И ГРУНТОВ**

215784

IX
1А-5172 II
МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА ЭСТОНСКОЙ ССР
ЭСТОНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЗЕМЛЕДЕЛИЯ И МЕЛИОРАЦИИ

Э. РЕППО

ПИКНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ И ГРУНТОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВАЛГУС» · ТАЛЛИН 1968

Исходя из обобщенных литературных данных и результатов собственных исследований автора, в книге рассматриваются основы и техника пикнометрического определения относительной плотности почв и грунтов и их составных частей, а также пористости, влажности, механического состава, емкости поглощения воздуха, плотного остатка и набухания коллоидов. Приводятся описания соответствующих приборов и свойств заполнителей пикнометров. Для определения относительной плотности твердой фазы рекомендуется применять неполярные жидкости и вакуумирование. Даны средние значения относительной плотности твердой фазы основных разновидностей почв и грунтов. На примере почв Эстонии выведены уравнения регрессии относительной плотности твердой фазы почв. Илл. 16. Табл. 25. Библ. 295.



ВВЕДЕНИЕ

Пикнометрическим анализом в почвоведении следует называть всякое изучение свойств почвы, сопряженное с точным определением с помощью пикнометра объема твердой, жидкой или газовой фазы взятых для анализа проб. Впервые применил пикнометрический анализ в почвоведении Шюблер (Schübler, 1833), определив относительную плотность твердой фазы некоторых почв и их составных частей. Однако понятие «пикнометрический анализ» было введено значительно позже П. Г. Наттингом (Nutting, 1936) для изучения различных свойств порошков и глин. Само название анализа происходит от стеклянного сосуда особого устройства — пикнометра.

Название «пикнометр» происходит от греческих слов *πικνος* — плотный и *μετρον* — измеряю. Первоначально так назывался небольшой стеклянный сосуд для определения плотности жидкостей и твердых тел небольшого объема. Сущность явления плотности вещества и основы методики измерения объема твердых тел по количеству вытесненной ими жидкости (воды) были впервые открыты Архимедом в связи с порученной ему экспертизой золотой короны царя. Первый специальный сосуд для таких измерений описал знаменитый хорезмский ученый Аль-Бируни в XI веке (Бонштедт-Куплетская, 1951). Указанный сосуд имел боковую трубку, по которой жидкость вытекала в приемник. Количество воды в приемнике определялось взвешиванием. К настоящему времени предложены пикнометры различного устройства и назначения, используемые в промышленных, контрольно-измерительных и научных лабораториях, обслуживающих самые различные отрасли народного хозяйства.

Наиболее распространено в почвенных лабораториях

пикнометрическое определение относительной плотности твердой фазы почв и грунтов. Среди методов определения физических свойств почв и грунтов пикнометрический анализ отличается высокой точностью и несложностью исполнения.

В связи с углублением исследовательских работ все большее внимание почвоведов-физиков привлекает изучение плотности жидкой и газовой фаз почвы, а также ее свойств, функционально связанных с плотностью отдельных фаз. Все это значительно расширяет применение пикнометрического анализа в почвенных исследованиях.

ОСНОВЫ ПИКНОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Лабораторное оборудование

Выполнение пикнометрического анализа почв и грунтов доступно любой лаборатории физики почв. Необходимое оборудование несложное и имеется во всех лабораториях, занимающихся физическими анализами почв и грунтов.

Достаточно иметь пикнометры, весы технические или аналитические, в зависимости от требуемой точности, большой кристаллизатор в качестве водяного термостата, вакуумное устройство, нагревательные приборы для кипячения воды и сушильный шкаф для сушки навесок при 378°K (105°C).

В последнее время многими лабораториями приобретены ультратермостаты, что значительно повышает продуктивность анализа по сравнению с примитивным кристаллизатором — водяным термостатом, в котором необходимая температура поддерживается подливанием и отливанием теплой и холодной воды. Изготавливаемые заводами ультратермостаты снабжены насосом и системой трубок, что позволяет действительно присоединить к прибору ванну (рис. 1).

Пикнометры. Существующие пикнометры, описанные в литературе, можно подразделить на жидкостные, газовые, воздушно-напорные и гидростатические.

Жидкостные пикнометры пригодны для определения объема взятых для анализа образца почвенного раствора, суспензии и твердой фазы. Объем твердой фазы навесок порошкообразных веществ измеряется по объему вытесненной жидкости. Последний устанавливается либо по массе, либо по объему прилитой или отлитой до метки жидкости по шкале бюретки.

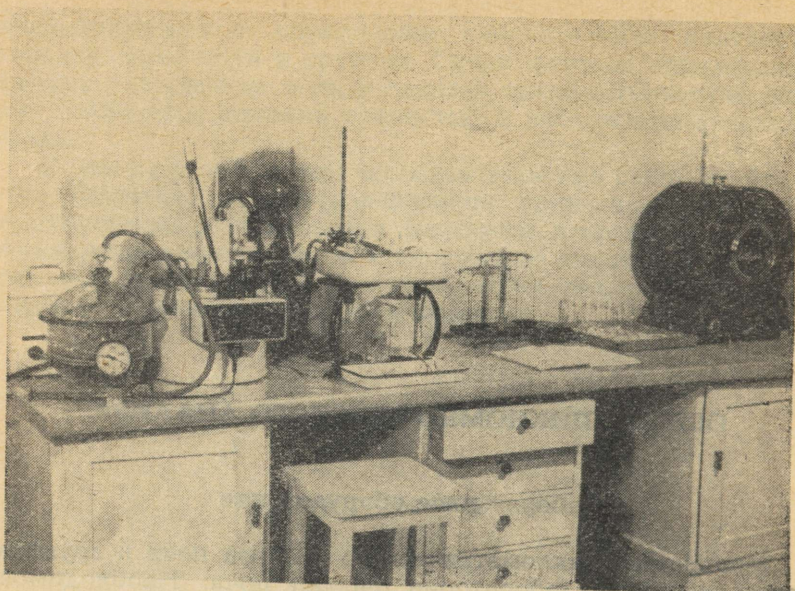


Рис. 1. Общий вид рабочего стола для выполнения пикнометрических анализов.

Наиболее распространен весовой способ определения объема по формуле

$$V = \frac{(m_1 + m_2) - m_3}{d},$$

- где V — искомый объем вытесненной жидкости;
 m_1 — масса пикнометра с жидкостью, долитой до метки;
 m_2 — масса навески в пикнометре;
 m_3 — масса пикнометра с навеской и жидкостью, долитой до метки;
 d — относительная плотность жидкости.

Объем пикнометра в формулу не входит, и для точного отмера вытесненной жидкости достаточно лишь одинаковое заполнение пикнометра до метки в обоих случаях, т. е. с навеской и без нее. Поэтому раньше пикнометры калибровались на заводах весьма приблизительно и их использование в качестве мерных колб не допускалось. Теперь заводами выпускаются пикнометры различной формы с объемом от 1 до 100 см³.

В настоящее время в соответствии с ГОСТом 7465-55 установлены допустимые отклонения вместимости пикнометров при температуре 293°К (табл. 1), и пикнометры часто используются в качестве мерных колб. Чем больше вместимость пикнометра, тем выше точность взвешивания. Однако в связи с неравномерным распределением температуры в объеме пикнометрической жидкости увеличивается ошибка, обусловленная ее переменной плотностью. Наилучшие результаты, по С. С. Кивилису (1959), обеспечивают пикнометры вместимостью 25—50 см³. Однако на примере почвенных образцов доказано преимущество пикнометров емкостью в 100 см³ (Slusarczyk и др., 1965).

Стандартные пикнометры, выпускаемые отечественной промышленностью, приведены на рис. 2: 1—12.

Таблица 1

Допустимые отклонения вместимости пикнометров с капиллярным отверстием

Класс точности	Номинальная вместимость, мл							
	1	2	3	5	10	25	50	100
А	±0,03	±0,03	±0,03	±0,03	±0,04	±0,05	±0,08	±0,12
В	±0,003	±0,003	±0,003	±0,003	±0,004	±0,005	±0,008	±0,012

В лабораториях физики почвы и грунтоведения наиболее распространены пикнометры объемом 100 см³, с узкой шейкой (рис. 2: 2). На шейке выше метки имеется расширение, препятствующее выбрызгиванию суспензии сжатым воздухом. Пикнометр снабжен притертой пробкой для предохранения от испарения содержимого и попадания в пикнометр посторонних тел во время анализа.

Наиболее точными являются пикнометры, снабженные термометром и имеющие специальный измерительный отросток. Пикнометр Менделеева имеет впаянный термометр и два градуированных отростка (рис. 2: 5). Наличие двух отростков делает удобным их наполнение, опоражнивание и мытье, так как воздух при этом свободно входит и выходит. Хотя пикнометр Менделеева предназначен для определения относительной плотности жидкостей, его успешно можно использовать и при пикнометрическом анализе почвенных коллоидов.

Очень удобен и точен в работе с почвами и грунтами пикнометр с притертой пробкой-термометром и с одним измерительным отростком, имеющим постоянную метку

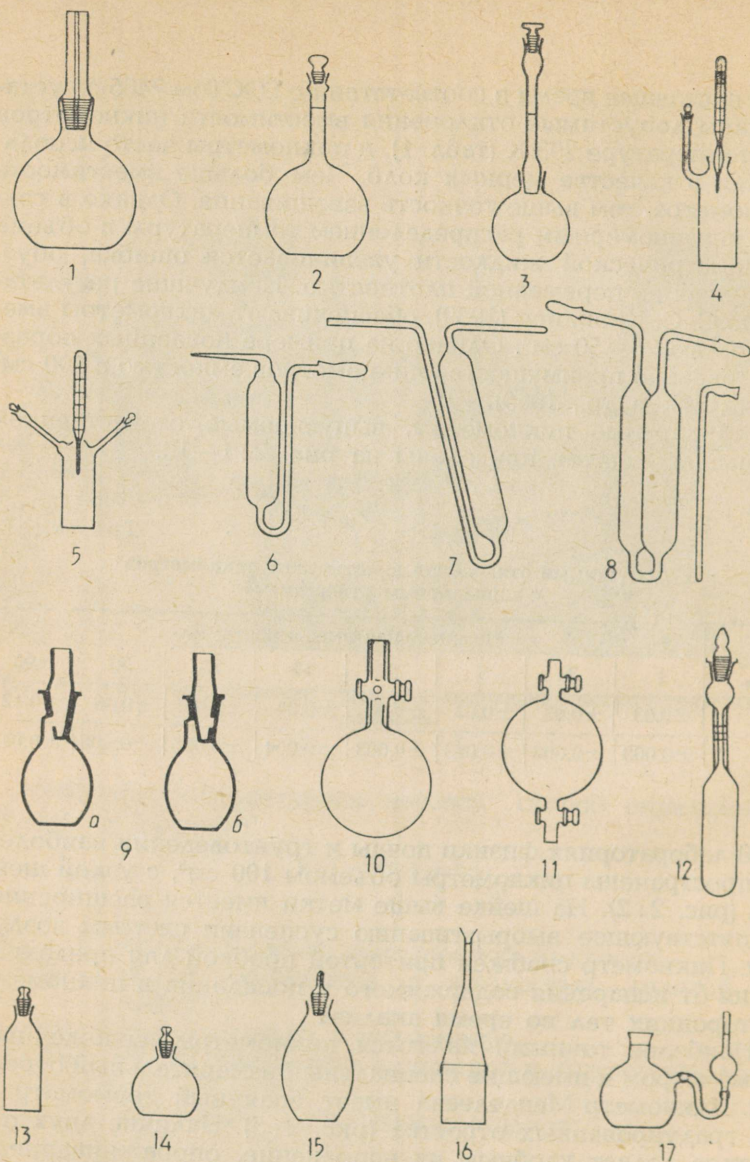


Рис. 2. Пикнометры.

1 — пикнометр шаровидной формы с капиллярным отверстием в пробке; 2 — пикнометр шаровидной формы с меткой на шейке; 3 — пикнометр шаровидной формы с разъемной шейкой; 4 — пикнометр с термометром; 5 — пикнометр Менделеева; 6 — пикнометр с коленом (Шпренгеля-Оствальда); 7 — пикнометр с коленом (Оствальда); 8 — пикнометр с коленом (Шпренгеля); 9 — пикнометр газовый без крана; а — открытый, б — закрытый; 10 — пикнометр газовый с одним краном; 11 — пикнометр газовый с двумя кранами; 12 — пикнометр бутылочный; 13 — пикнометр с капиллярным отверстием в пробке; 14 — пикнометр шаровидной формы с капиллярным отверстием в пробке; 15 — пикнометр эллипсоидальной формы с капиллярным отверстием в пробке; 16 — пикнометр Андрианова (1925); 17 — пикнометр Яркового (1940).

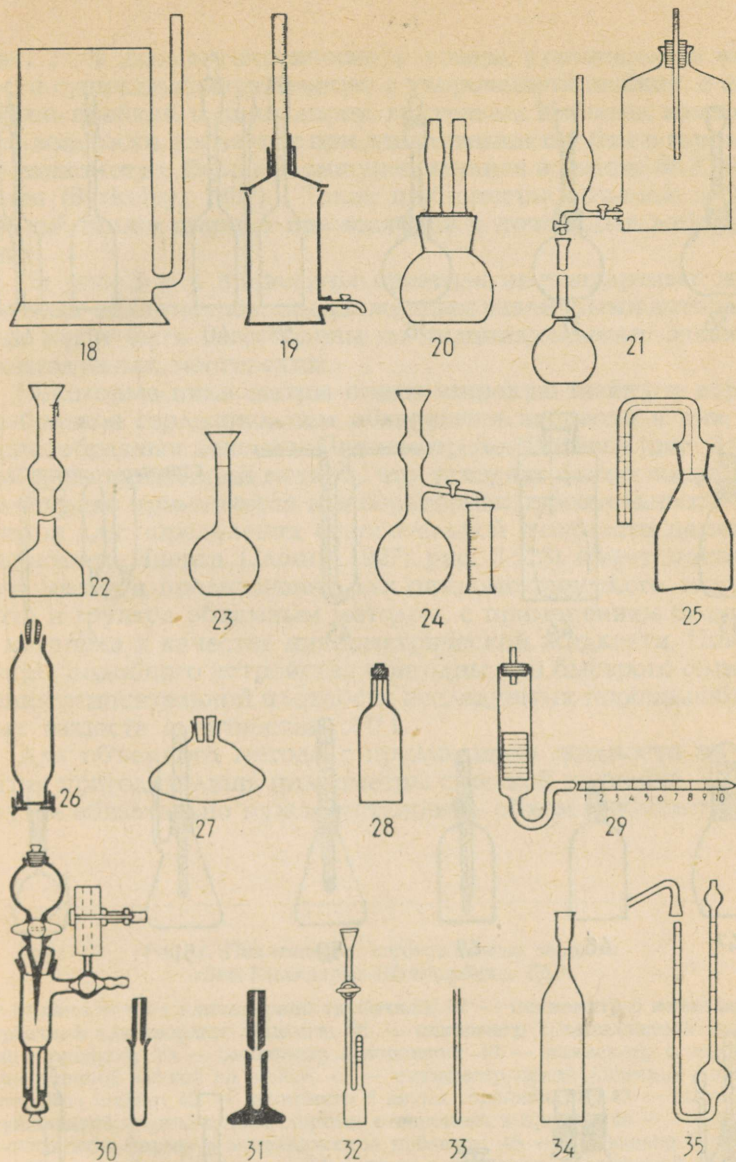
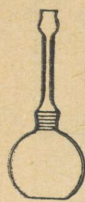


Рис. 3. Пикнометры.

18 — пикнометр Богуславского (1930); 19 — волюметр Димо (1949); 20 — пикнометр Савченко (1963); 21 — пикнометр Юнга (Jung, 1941); 22 — пикнометр Ле-Шателье; 23 — пикнометр Янерта (Janert, 1927); 24 — пикнометр Гятке (Gätke, 1958); 25 — пикнометр Элсуорта (Ellsworth, 1928); 26 — пикнометр Хайнеса (Haines, 1923); 27 — пикнометр Гей-Люсака; 28 — пикнометр Джонстона (Johnston, Adam, 1912); 29 — аппарат Винтекорна и Бавера (1937); 30 — микропикнометр Котельникова и Самсонова (1955); 31 — микропикнометр Уйнчела (Winchell, 1938); 32 — пикнометр Маковера (Makower a. o., 1937); 33 — стеклянный микропикнометр Сыромятникова (1930); 34 — пикнометр Ренье; 35 — пикнометр Липкина (Lipkin a. o., 1949).



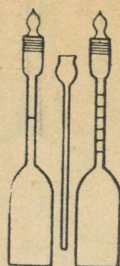
36



37



38



39

40



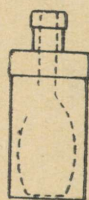
41



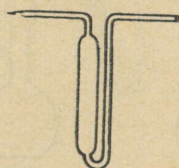
42



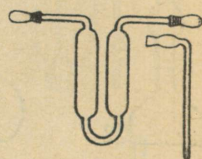
43



44



45



46



47



48



49



50



51



52



53



54



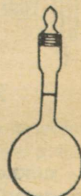
55



56



57



58

(рис. 2:4). Для автоматического отмера применяемой жидкости существуют пикнометры с укороченной шейкой, с притертой пробкой и капилляром внутри ее. Избыток измеряемой жидкости удаляется при вдавливании пробки в горлышко пикнометра. Впервые они упоминались в работе Ф. Г. Беркедея (Berkeley, 1897). Такие пикнометры объемом в 50 и 100 см³ также широко применяются в почвенных лабораториях.

На рис. 3 и 4 приведены примеры нестандартных жидкостных пикнометров, предложенных различными авторами. Они могут быть изготовлены по индивидуальному заказу в стеклодувных мастерских.

Некоторые пикнометры имеют широкую шейку и воронкообразное горлышко, чем облегчается введение в них порошкообразных веществ. Пикнометр Ле-Шателье (рис. 3:22) снабжен переменной меткой, что ускоряет отмер жидкости. Он широко применяется в лабораториях строительных материалов для определения относительной плотности цемента. Пикнометр Янерта (Janert, 1927; рис. 3:23) имеет постоянную метку и предназначен для пикнометрического анализа почв и грунтов объемным методом, с применением бюретки и метанола в качестве пикнометрической жидкости. Пикнометры подобного устройства пригодны для быстрого определения относительной плотности исследуемых порошкообразных веществ с точностью $\pm 0,1$.

Для объемного метода с приливанием жидкости из бюретки пригодны лишь пикнометры с меткой на шейке. В этом случае обязательно нужно установить объем пикнометра.

Рис. 4. Пикнометры, изготавливаемые заводом «Веб Главсверке Штюцербак», ГДР.

36 — пикнометр с капиллярной трубкой; 37 — пикнометр с капиллярной трубкой для твердых веществ; 38 — пикнометр с капиллярной трубкой и пробкой; 39 — пикнометр с воронкой; 40 — пикнометр с воронкой и переменной меткой на шейке; 41 — пикнометр цилиндрической формы с меткой на шейке; 42 — пикнометр с двумя горловинами; 43 — пикнометр грушевидной формы с капиллярным отверстием в пробке; 44 — пикнометр грушевидной формы в металлической рубашке; 45 — пикнометр Шпренгеля—Николя; 46 — пикнометр Шпренгеля с пробками и сифонной трубкой; 47 — пикнометр Вардена; 48 — пикнометр цилиндрической формы с капиллярным отверстием в пробке; 49 — пикнометр с пробкой-термометром; 50 — пикнометр конической формы с пробкой-термометром; 51 — пикнометр конической формы с пробкой-термометром и патрубком; 52 — пикнометр Боота с вакуумной рубашкой; 53 — пикнометр Боота с пробкой-термометром и патрубком; 54 — пикнометр Бергдаля; 55 — пикнометр Губбарда; 56 — пикнометр Губбарда—Кармика; 57 — пикнометр Ренье; 58 — пикнометр Ренье с пробкой.

Очень удачную конструкцию имеет пикнометр Гятке (Gätke, 1958), построенный по принципу Аль-Бируни. Метка заменена здесь отводящим отростком на горлышке, на которое надевается резиновая трубка с зажимом (рис. 3 : 24). Выше отростка на шейке имеется расширение; форма горлышка воронкообразная.

При работе пикнометр предварительно наполняют жидкостью, избыток которой удаляют через отросток. Затем при закрытом зажиме в пикнометр засыпают навеску и жидкость наполняет расширенную часть шейки. Когда навеска осядет на дно пикнометра, чему содействует постукивание о шейку, зажим открывается, избыток жидкости сливается через отросток в мензурку и измеряется. Объем отлитой избыточной жидкости соответствует искомому объему исследуемой навески. Пикнометр Гятке не требует чистки между отдельными определениями и опоражняется по мере наполнения. Без опораживания можно выполнить примерно десять определений.

Своеобразную разъемную конструкцию имеет пикнометр Юнга (рис. 3 : 21), к которому прилагается специальная бюретка (Jung, 1941).

Существуют и стандартные пикнометры, шейка которых соединяется с резервуаром с помощью шлифа (рис. 2 : 3). Они предусмотрены для работы с порошками, но, к сожалению, дают весьма неточные результаты, на что указал уже А. В. Раковский (1931). По непонятным причинам они изготовляются с широкой и длинной шейкой на маленьком резервуаре и поэтому легко опрокидываются.

Пикнометр С. Савченко (1963) имеет также разъемную конструкцию, но с двумя впаянными в крышку воронками (рис. 3 : 20). Емкость пикнометра 150 см³. Он предназначен для работы с почвенными образцами в их ненарушенном строении и одновременно служит сушильным стаканом.

Предложены также очень простые, но точные пикнометры (Ellsworth, 1928). Очень удобен в работе металлический прибор Э. В. Фокса (Fox, 1959), предложенный для пикнометрического анализа почво-грунтов.

Недавно В. Е. Владимиров (1967) предложил новую конструкцию пикнометра, предназначенного для акустической дегазации испытуемой пробы. Для указанного пикнометра характерны грушевидная форма колбы и нижняя часть капилляра пробки, выполненная в виде конусообразного расширения, чем облегчается выход воздуха из сосуда. В отличие от других аналогичных приборов, окончательное заполнение пикнометра Владимирова осуществляется через капиллярное отверстие в пробке с помощью тонкой медицин-

ской иглы, вставленной в резиновый шланг нижней части бюретки. После заполнения избыток жидкости, выступающей из капиллярного отверстия, отсекают пружинистой гидроробизированной задвижкой, подвижно закрепленной в верхней части пробки. Эта же задвижка служит одновременно для герметического закрытия выхода капилляра.

Для пикнометрического анализа почвенных минералов, выделяемых в малых количествах, существуют специальные микропикнометры (Retgers, 1889; Hauptmann, Schulze, 1934; Winchell, 1938; Ksanda, Merwin, 1939; Котельников, Самсонов, 1955). Многие из них имеют форму капиллярной трубочки (Сыромятников, 1930; Syromyatnikov 1935; Bannister, Neu, 1938).

Из приборов, предназначенных для промышленных лабораторий, заслуживают внимания цельнометаллический пикнометр Г. Н. Подбельского (1953) и прибор С. С. Федорова (1955).

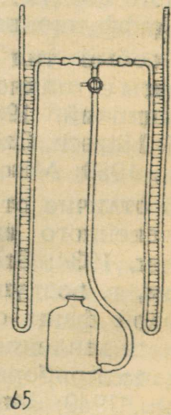
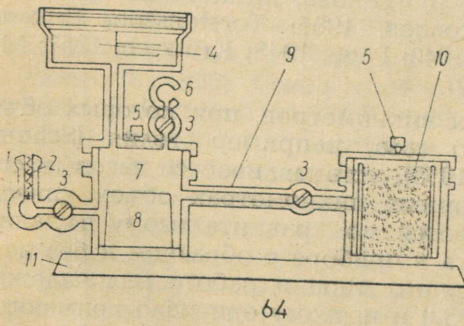
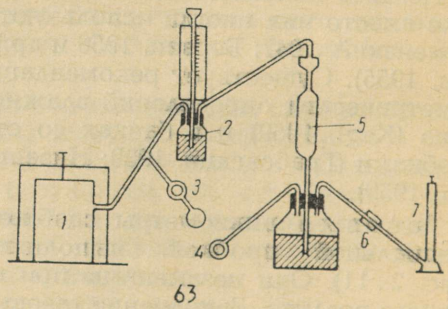
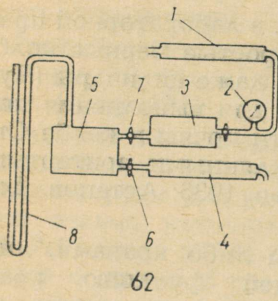
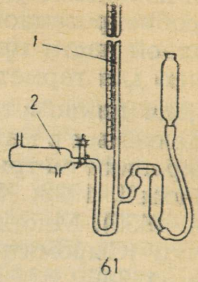
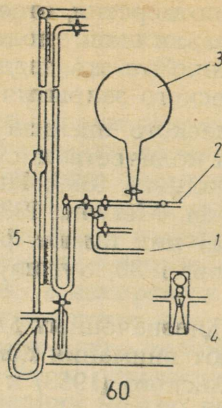
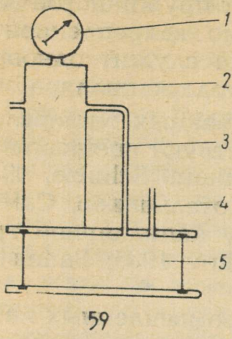
Помимо специальных пикнометров, в лабораторной практике вместо них иногда используют простые мерные колбы (Гуменский, 1947; Берзин, 1956 и др.) и даже цилиндры (Чуприн, 1955). Существует рекомендация для выполнения пикнометрических определений влажности почвы в колбе Стомана (Kegl, 1959) и в банках со стеклянными притертыми пробками (Грабовский, 1939; Низеньков, 1936; Астапов, Долгов, 1959).

Газовые пикнометры снабжены либо кранами, либо специальной пробкой, выполняющей функцию крана (рис. 2: 11). Они незаменимы при изучении плотности почвенного воздуха. Заполнение газовых пикнометров происходит диффузионным путем, протягиванием или же в вакууме.

Особый тип приборов представляют воздушно-напорные пикнометры (Богданова, Шапошникова, 1934; Свенцицкий, 1964; Николаев, 1965; Torstensson, Eriksson, 1935; Nitzsch, Czeratzki, 1940; Page, 1948; Krutzsch, 1957; Malcolm, 1959; Misono, 1962).

В отличие от газовых пикнометров, при которых объем вытесненного инертного газа, например гелия (Schumb, Rittner, 1934; Gradwell, 1955), устанавливается весовым способом, в воздушно-напорных пикнометрах объем навески твердой фазы определяется по сравнительному изучению объема давления воздуха в приборе с образцом и без него. Однако приборы указанного типа в работе мало надежны (Димо, 1949; Jamison, 1953) и поэтому они мало применяются в почвенных исследованиях.

Для примера на рис. 5 приведены некоторые воздушно-напорные пикнометры.



Гидростатические пикнометры используются для измерения плотности жидкостей. Искомую плотность находят по разнице высоты столбов жидкостей с известной и искомой плотностью, находящихся в равновесии. Приведенный на рисунке образец прибора состоит из двух U-образных трубок, соединенных с аспиратором, наполненным ртутью (рис. 5: 65). Гидростатический пикнометр Мерсама (цит. по Воскресенскому, 1967) значительно проще и состоит всего лишь из одной U-образной трубки. Пикнометры указанного типа могут применяться для определения плотности почвенного раствора.

Вакуумное устройство. Необходимое для пикнометрического анализа вакуумное устройство состоит из насоса, вакуумметра, толстостенных резиновых труб и герметической камеры. В качестве вакуумной камеры могут быть использованы стеклянные вакуумоустойчивые эксикаторы, металлические анаэрометры, вакуумный сушильный шкаф (например, ВШ-035-М), а также герметически закрываемые автоклавы. Последние могут быть и вышедшие из строя. Из насосов наиболее доступен насос Комовского. Минералогии пользуются также водоструйными насосами (Бонштедт-Куплетская, 1951). Из механических насосов с электрическим приводом могут быть рекомендованы масляные насосы ВН-494 (мощность 13 л/мин, вес 36 кг) и ВН-461 (мощность 50 л/мин, вес 75 кг). Необходимые сведения о работе с вакуумными насосами весьма обстоятельно изложены в пособии В. И. Кузнецова (1959).

Рис. 5. Газо-, воздушно-напорные и гидростатические пикнометры.

59 — пикнометр Малколма (Malcolm, 1959: 1 — манометр, 2 — напорная камера, 3 — труба, соединяющая камеры, 4 — к насосу, 5 — камера для пробы); 60 — пикнометр Шумба и Ритнера (Shumb, Rittner, 1943: 1 — к вакууму, 2 — к резервуару гелия, 3 — камера давления, гелия, 4 — камера для образца, 5 — манометр); 61 — пикнометр Гауптмана и Шульце (Hauptmann, Schulze, 1934: 1 — манометр, 2 — контейнер для пробы); 62 — пикнометр Пейджа (Page, 1948: 1 — к газу, 2 — манометр давления, 3 — напорная камера, 4 — к вакууму, 5 — камера для пробы, 6 и 7 — краны, 8 — манометр); 63 — пикнометр Нитша (1 — колокол для помещения цилиндра с почвой, 2 — ртутный манометр, 3 — кран и резиновый баллон («груша»), 4 — кран, 5 — пипетка, 6, — зажим на резиновой трубке, 7 — воздушный насос, 8 — баночка); 64 — пикнометр Свенцицкого, 1964 (1 — вентиль, 2 — пружинка, 3 — краники, 4 — манометр, 5 — зажимы, 6 — кран тонкого регулирования вакуума, 7 — вакуумная камера, 8 — редуктор, 9 — фильтр, 10 — почвенный образец в цилиндре, 11 — подставка); 65 — гидростатический пикнометр.

Заполнители пикнометров и их свойства

При изучении плотности почвенного воздуха и раствора, а также грунтовых вод пикнометр заполняется пробой исследуемого образца. При пикнометрическом анализе твердой фазы, тонких водяных пленок вокруг почвенных частиц и т. д. объем исследуемой пробы измеряется по объему вытесненного заполнителя. В зависимости от типа пикнометра в качестве заполнителей могут быть применены воздух, газы (гелий, водород, азот — Номегау, 1910), песок или жидкости, причем наиболее часто последние, т. е. пикнометрические жидкости.

Для получения достоверных данных об объеме исследуемой навески применяемая пикнометрическая жидкость должна обладать следующими свойствами: хорошо смачивать исследуемую почву, быть по отношению к ней химически инертной, обладать низкой вязкостью и постоянством плотности по всему объему фазы. Разумеется, что такой идеальной жидкости, которая бы полностью соответствовала указанным требованиям, не существует. Поэтому необходимо иметь некоторое представление об указанных свойствах, а также о том, как они влияют на результаты анализа.

В пикнометрическом анализе применяются дистиллированная вода или даже ее тридистиллат (Deeds, Olphen, 1961), бензин, тетралин, декалин, парафин, вазелин, керосин, метанол, этанол, толуол, бензол, ксилол, четыреххлористый углерод и другие жидкости. Некоторые сведения об их свойствах приведены в табл. 2.

Первое условие, определяющее успешность анализа, — явление смачивания жидкостью всей поверхности почвенных частиц. Неполное смачивание ведет к завышению искомого показателя объема взятой для анализа навески почвы за счет пустот на границе соприкосновения фаз, заполненных воздухом. Этому содействует неровная поверхность почвенных частиц.

Физическая сущность смачивания раскрывается в молекулярном взаимодействии жидкости с поверхностью твердого тела на границе соприкосновения трех фаз. Этими тремя фазами в пикнометрическом анализе являются почва, воздух и пикнометрическая жидкость. В процессе смачивания воздух вытесняется и жидкость входит в непосредственный контакт с поверхностью твердой фазы.

Явление смачивания характеризуется величиной угла смачивания θ и поверхностью натяжения. Если на гладкую твердую поверхность поместить каплю какой-либо жидкости, то под влиянием молекулярных сил, действующих меж-

Физические и физико-химические свойства
некоторых пикнометрических жидкостей

Жидкость	Формула	Относительная плотность $d_{293^{\circ}\text{K}}^{227^{\circ}\text{K}}$	Поверхностное натяжение, дин/см	Вязкость, спз	Дипольный момент D	Диэлектрическая постоянная
Вода	H ₂ O	0,99823	72,75	1,0050	1,84	81,0
Метанол	CH ₃ O	0,7915	22,61	0,584	1,69	33,7
Этанол	C ₂ H ₅ O	0,78945	22,75	1,19	1,70	25,8
Четыреххлористый углерод	CCl ₄	1,5939	26,8	0,97	0,0	2,23
Толуол	C ₆ H ₅	0,865	28,43	0,586	0,4	2,29
Бензин	—	0,690—0,760	—	0,005	0,0	—
Ксилол (H)	C ₈ H ₁₀	0,861	30,10	0,61	0,0	—

Примечание. $1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-20}$ СИ₀; $1\text{пз} = 0,1$ н.сек/м²; 1 дин/см = 10^{-3} н/м.

ду твердым телом и жидкостью, т. е. адгезионных сил, и сил, действующих внутри жидкости, т. е. когезионных сил, указанная капля будет иметь различную форму или же растекается. Когезионные силы стремятся придать капле крупную форму. Адгезионные силы, наоборот, обуславливают притяжение жидкости к твердой поверхности. Та часть поверхности капли, которая соприкасается с гладкой поверхностью твердого тела, образует в разрезе прямую. Остальная часть образует кривую. Угол внутри жидкости между плоскостью раздела твердой и жидкой фаз и касательной, проходящей через точку, где кривая пересекает плоскость, и называется углом смачивания Θ .

Угол смачивания определяется формулой

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} - 1,$$

где σ_1 — работа адгезии;

σ_2 — работа когезии.

Из приведенной формулы явствует, что угол смачивания определяется отношением адгезии жидкости к твердому телу и когезией самой жидкости. Если указанные когезионные и адгезионные силы равны или же когезионные силы превышают адгезионные, то твердая поверхность не смачивается

жидкостью и Θ равняется 90° или имеет большую величину. Явление смачивания имеет место при значении Θ меньше 90° . При полном смачивании Θ равняется 0° .

Как известно из физики поверхностей, работа когезии в жидкости является функцией свободной поверхностной энергии и находит математическое выражение через показатель «поверхностного натяжения». Чем большее значение имеет Θ , тем меньше поверхностное натяжение жидкости. Только абсолютно чистая поверхность стекла смачивается некоторыми жидкостями полностью. Во всех остальных случаях смачивание неполное. Это, естественно, обуславливает при определении объема исследуемой навески почв и грунтов некоторое отклонение от действительности.

Лучше смачивает та жидкость, поверхностное натяжение которой на границе с твердой стенкой сосуда незначительное (Чапек, 1933 б). Поэтому при выборе пикнометрической жидкости следует предпочесть жидкость с более низким показателем поверхностного натяжения.

Необходимо отметить, что смачивание зависит от соприкасающейся третьей фазы (среда) и связано с изменением поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение в системе вода — бензол составляет 36,6 дин/см, вода — оливковое масло соответственно 20,6 и вода — эфир — 12,2 дин/см (Mihelson, 1946). При наличии воздуха четыреххлористый углерод смачивает сухую почву значительно лучше по сравнению с водой, испытанной отдельно. В системе же вода — четыреххлористый углерод — сухая почва вода легко вытесняет четыреххлористый углерод. Указанное явление использовалось Буйюкосом (Bouyoucos, 1927) в его опытах по изучению сокращения объема воды под влиянием твердой фазы.

Поверхностное натяжение зависит также от наличия электромагнитных полей. Так, установлено, что под влиянием магнитного поля смачиваемость твердых тел водой снижается (Классен, 1966).

Не менее важным условием является отсутствие химических взаимодействий между жидкостью и почвой. Будучи гетерогенной полидисперсной системой, отдельные компоненты твердой фазы почв и грунтов по-разному относятся к различным жидкостям. Любые жидкости способны их растворять с разной степенью интенсивности. Вода растворяет минеральные соли и подвижные фракции гуминовых кислот. Причем, как это установил С. М. Драчев (1932), между объемом растворителя и количеством электролитов, переходящих в раствор, существует функциональная зависимость. Бензин, толуол, спирт и др. растворяют органическую часть почвы. Поэтому трудно выбрать такую жидкость, которая была бы

в одинаковой мере инертна ко всем компонентам почв и грунтов.

Растворение сопровождается изменением первоначальной плотности растворителя. Если в качестве жидкости взята вода, то переходящие в раствор ионы гидратируются. Сгущение молекул воды вокруг ионов обуславливает переменную плотность воды в объеме, что вызывает искажение результатов измерения объема твердой фазы в сторону уменьшения. Указанное искажение тем больше, чем выше растворимость твердой фазы. Поэтому пикнометрический анализ засоленных почв с применением воды не допускается.

Вязкость жидкости влияет на формирование мениска и тем самым на точность анализа. Жидкости с большой вязкостью не образуют четко очерченного мениска. Их избыток с трудом удаляется со стенки пикнометра, что особенно нежелательно при массовых пикнометрических анализах. Притом многие вязкие жидкости, например парафин, химически инертны по отношению к твердой фазе почвы и хорошо смачивают ее. Работу усложняет, однако, то обстоятельство, что парафин плавится при температуре 315—327°K, а более или менее достаточная вязкость достигается при 343—348°K.

Ссылка на применение в качестве пикнометрической жидкости парафина имеется у Э. У. Рассела (Russell, 1934).

Поглощение воздуха и газов твердой фазой почвы

В пикнометрическом анализе почв и грунтов аналитик всегда сталкивается с явлением поглощения воздуха и газов исследуемой навеской образца. И. Н. Антипов-Каратаев (1948) расчленяет указанное явление на следующие индивидуальные процессы:

- 1) адсорбция — сгущение газа на твердой поверхности;
- 2) абсорбция — поглощение газа за счет диффузии в массу твердого тела;
- 3) хемосорбция — химическое взаимодействие с твердым телом;
- 4) капиллярная конденсация — поглощение пара в результате его конденсации в порах твердого тела.

В естественных условиях поровое пространство почв и грунтов занято водой и воздухом. При этом поверхность почвенных частиц всегда покрыта водой. Молекулы воздуха в непосредственный контакт с поверхностью почвы не вступают, так как адгезионные силы между водой и поверхно-

стью твердой фазы превышают адгезионные силы между воздухом и указанной поверхностью.

В лабораторных условиях почвенные образцы сушат до воздушно-сухого состояния. Если в качестве пикнометрической жидкости применяется не вода, а какая-нибудь другая жидкость, то навески дополнительно сушат в термостате при 378°K и охлаждают в эксикаторе над водоотнимающими веществами (хлористый кальций, серная кислота). Все это обуславливает сорбцию воздуха почвой. Процесс сорбции воздуха сопровождается выделением тепла, что указывает на сложное физическое и химическое взаимодействие между составными частями воздуха и твердой фазой почвы. Теплота молекулярной адсорбции (адсорбции силами Ван-дер-Ваальса) составляет меньше $16,7$ кдж/мол. Теплота хемосорбции газов значительно выше: $41,9$ — $837,4$ кдж/мол (Андрианов, 1946). Молекулярная сорбция и хемосорбция газов протекают одновременно в результате взаимодействия ненасыщенных силовых полей поверхностных атомов твердого тела с силовыми полями молекул воздуха.

По данным некоторых авторов (Никольский, 1956), газовые оболочки могут достигать значительных размеров — $0,05$ мк. Их можно изучать методом ультразвуковых колебаний (Синий, Белинский 1965).

Сгущение молекул воздуха на сухой почве легко измерить с помощью напорно-воздушного пикнометра. Указанный прибор можно сконструировать из двух вакуумных сосудов с известным объемом, соединенных посредством трубки с краном (Page, 1948). Пикнометр снабжен чувствительным вакуумметром. Если в один сосуд поместить сухую почву, а в другом создать разрежение, то после выравнивания вакуума в обоих сосудах посредством открывания крана окажется, что давление в сосудах выше расчетного и пропорционально поглощенному воздуху. Наличие воздушных оболочек подтверждается также уменьшением объема насыпи песка в вакууме (Spring, 1903).

Разные почвы поглощают различное количество воздуха. Способность почвы поглощать воздух и газы зависит прежде всего от ее химического состава, емкости поглощения катионов, дисперсности и влажности. Из составных частей почвы наибольшей поглотительной способностью обладают гумус и гидрат окиси железа (Ammon, 1879).

Согласно исследованиям Джэмисона (Jamison, 1953), сухая харрикейнская глина адсорбировала 15 см³ воздуха на 100 г почвы при комнатной температуре. При 10% влаги сорбция воздуха падала до нуля. Другая глина из Лойда в тех же условиях адсорбировала всего лишь $3,7$ см³ воздуха

на 100 г почвы. Но с повышением содержания влаги сорбция воздуха понижалась значительно медленнее и прекращалась лишь при влажности почвы 20%. С понижением температуры сорбция газов повышается (Birell, Packard, 1958).

По М. В. Чапеку (1930), взаимосвязь между влажностью почвы и количеством в ней поглощенного воздуха выражается уравнением

$$V = e^{c_1 x + c_2},$$

где V — поглощенный воздух;
 x — содержание воды в почве;
 c_1 и c_2 — константы;
 e — основание натуральных логарифмов.

Согласно Чапеку, адсорбция воздуха при влажности почвы, соответствующей ее максимальной гигроскопичности, незначительна. Эта подтверждается также опытами и других авторов (Горбунов, Бекаревич, 1951). Повышению сорбции воздуха почвы по мере снижения ее влажности должно содействовать также некоторое увеличение растворимости кислорода в связанной воде (Nakayama, Scott, 1962).

В табл. 3 приведены заимствованные из работы М. В. Чапека (1930) данные, характеризующие способность коллоидов из различных почв адсорбировать воздух.

Таблица 3

Поглощение воздуха коллоидами

Коллоиды из почвы ($< 0,00025$ мм)	Количество поглощенного воздуха, см ³ на 100 г почвы	
	до прока- ливания	после про- каливания
Кубанская	15,65	12,71
Харьковская	19,30	14,60
Полтавская	13,20	9,03
Вятская	6,25	6,99
Опытное поле ТСХА	4,05	4,93

В ничтожных количествах поглощаются почвой благородные газы, азот. Установлено, однако, активное необратимое поглощение указанных газов свежееобразованными поверхностями твердой фазы после ее механического раздробления (Ходаков, 1966).

Несмотря на малое поглощение гелия, его применение в качестве заполнителя пикнометра, как это рекомендуют не-

которые авторы (Howard, Hulett, 1924; Makower а.о. 1937; Gradwell, 1955), приводит к завышенным результатам относительной плотности твердой фазы почвы по сравнению с определениями в толуоле.

Разумеется, что отдельные компоненты воздуха поглощаются почвой с различной интенсивностью. Так, например, в литературе есть указание, что в поглощенном коллоидами воздухе совершенно отсутствует кислород (Соколовский, 1927). Однако исследованиями Ф. С. Накаяма (Nakayama, Scott, 1962) и других авторов (Runkles, Scott, Nakayama, 1958) доказано, что почвенные коллоиды способны поглощать и кислород. Влажная почва поглощает кислород в основном путем растворения его в почвенной влаге. Растворимость кислорода в прочно связанной воде выше, чем в свободной. Наибольшей способностью поглощать кислород обладает термостатно-сухая почва.

Сорбированный воздух на поверхности твердой фазы значительно снижает ее смачиваемость жидкостью. Некоторые почвы, особенно торфяно-болотные, даже при наличии гигроскопической влаги (в воздушно-сухом состоянии) не смачиваются капельножидкой влагой. Капля воды на такой почве не просачивается, а сохраняет свою форму. Перенесенные в воду частицы такой почвы плавают на поверхности и только после интенсивного взбалтывания или кипячения оседают на дно пикнометра. В. Нитш и В. Цератцки (Nitzsch, Szeratzki, 1940) объясняют указанное явление изменения свойств поверхностного слоя твердой фазы. Они предполагают, что при дегидрации диполи воды заменяются другими полярными молекулами, у которых один конец полярный и гидрофильный, а другой неполярный и гидрофобный. Такие молекулы свойственны некоторым органическим соединениям. В процессе отложения на твердой поверхности указанные молекулы ориентируются гидрофильным концом наружу, превращая таким образом твердую поверхность в гидрофобную. На указанном объяснении основывается ошибочное суждение многих авторов (Васильев, 1952; Kitse, Piho, 1959; Kask, Reppo, 1962) о том, что высушивание почвы снижает молекулярное взаимодействие между почвой и жидкостью.

Нам кажется, что сущность явления снижения смачиваемости заключается в основном в сорбции воздуха. Поглощение составных частей воздуха во время термической обработки при 378°K (105°С) некоторыми богатыми органическим веществом почвами доказывается общеизвестным явлением невозможности достигать сушкой их постоянной массы. Масса навески сначала постепенно убывает, а затем снова наблюдается некоторый ее прирост.

По величине сил, которыми молекулярно сорбированный воздух удерживается на поверхности твердой фазы почвы, связанный воздух, аналогично воде, можно разделить на прочно и рыхло связанный. Рыхло связанный воздух вытесняется водой при простом взбалтывании. По прекращению выделения пузырьков воздуха можно легко установить отсутствие рыхло связанного воздуха на поверхности почвенных частиц. Если пикнометр с такой навеской заполнить до метки и создать в нем разрежение, то можно наблюдать следующее явление. По мере понижения давления уровень воды в пикнометре поднимается и жидкость начинает выходить из пикнометра. Это так называемый эффект Жамина (Jamin, 1860, цит. по Smith, Crane, 1930) — результат работы расширения прочно связанного воздуха. Размер указанного объемного изменения пропорционален количеству поглощенного почвой прочно связанного воздуха. При восстановлении атмосферного давления в пикнометре уровень жидкости снова опускается, но останавливается несколько ниже метки. Если опыт проводить с песком или с материалом с развитой поверхностью, предварительно удалив воздух, то указанное явление не наблюдается. Таким образом, по стабилизации уровня мениска воды в пикнометре при попеременном чередовании разрежения с атмосферным давлением можно судить об отсутствии молекулярно связанного воздуха. Вакуумный контроль более надежен и прост, чем физико-химические методы.

Отметим, что указанное явление в случае применения бензина не наблюдается. Воздух освобождается пузырьками, создавая впечатление, что содержимое пикнометра закипает. Если по прекращении выделения пузырьков увеличить разрежение, содержимое снова «закипает». О проверке на содержание воздуха после прекращения выделения пузырьков упоминает уже А. В. Раковский (Раковский, Полянский, 1931).

При пикнометрическом анализе удаление воздуха с поверхности почвенных частиц обязательно, так как сорбированный воздух повышает искомый показатель объема твердой фазы исследуемой навески и тем самым понижает определяемую величину ее относительной плотности.

Для удаления поглощенного воздуха водой широко применяется кипячение. Пески и супеси кипятят полчаса, суглинки и глины — 1 час, а торфяно-болотные почвы — 8 часов. Согласно опытам автора, торф связывает воздух настолько прочно, что даже после 8-часового кипячения в нем можно обнаружить следы воздуха, вызывающие соизмеримое изменение объема воды в вакууме.

Поскольку пикнометры являются мерной посудой, то кипячение в них не допускается, так как под влиянием обогрева стекло расширяется и после охлаждения пикнометра его объем несколько отклоняется от прежнего. Поэтому рекомендуется кипячение заменить откачкой в вакууме (Krüger, 1916; Митчерлих, 1957). Предложено также сочетать вакуумирование с нагреванием (Low, Anderson, 1958). В некоторых руководствах (Hallik, 1948) предусмотрено кипячение навески в отдельной посуде и перенос ее после охлаждения в пикнометр. Это значительно усложняет работу и снижает ее продуктивность. В. Н. Новожилов и И. Н. Шульц (1956) рекомендуют удалять воздух качанием на механической качалке. Ф. А. Баннистер и М. Х. Хей (Bannister, Hey, 1938) предлагают в этих же целях применять центрифугирование. Из более современных способов следует отметить акустическую дегазацию в ультразвуковой установке с применением пикнометра особой конструкции (Владимиров, 1967).

Многие авторы рекомендуют для лучшего выделения воздуха заменять воду жидкостью с меньшим показателем поверхностного натяжения, например спиртами, бензином, бензолом и др. Некоторые авторы при этом предполагают, что указанные жидкости могут вытеснить сорбированный воздух при простом взбалтывании (Качинский, 1931; Hallik, 1948 или при постукивании (Heinonen, 1954).

В. Смит (Smith, 1943), наоборот, считает эту операцию весьма трудной и рекомендует многократное вакуумирование (чередование откачки с нормальным давлением). Процесс освобождения связанного воздуха посредством чередования разрежения и сжатия описан также Д. П. Крыным (1928). Такие противоположные высказывания различных авторов побудили нас проверить существующие способы десорбции воздуха с поверхности частиц в пикнометрическом анализе.

Для опыта на десорбцию воздуха брали образец из гумусового горизонта слабоподзолистой почвы (образец 829). Механический состав его (по Качинскому) следующий: песка 48,0%, пыли 40,1% и ила 11,9%. Содержание органического вещества (по Тюрину) 2%, емкость поглощения 15,3 мг · экв на 100 г почвы. Другой образец (728) брали из горизонта ВС насыщенной дерновой тяжелосуглинистой почвы.

В опыте сравнивались между собой способности бензина, керосина, толуола, бензола, метанола, этанола и четырехлористого углерода вытеснять воздух с поверхности почвенных частиц (табл. 4).

Описание опыта. Предварительно высушенные в термостате при 378°K до постоянной массы навески (20 г) перенос-

силы в пикнометры и доливали жидкостью так, что последняя покрывала навеску слоем толщиной 1 см. Затем содержимое пикнометров тщательно взбалтывали вручную, пока не прекращалось заметное выделение воздуха. Пикнометры доливали примерно до метки. Выравнивание до метки выполнялось в ультратермостате при 293°K. Пикнометр с содержимым взвешивался на технических весах с точностью 0,01 г.

Для дополнительной откачки сорбированного воздуха жидкость над осевшей почвой отливали сифоном в другую посуду и пикнометры с навесками вакуумировали в течение двух часов. После откачки воздуха пикнометры снова дополнялись жидкостью до метки и взвешивались. Затем проверяли посредством описанного выше вакуумного контроля полноту десорбции. По разнице двух последовательных определений вычисляли ошибку в объеме за счет невытесненного воздуха. Средние трех параллельных определений приведены в табл. 4. Из приведенных данных явствует, что на примере изученных почв различные жидкости вытесняют воздух с различной интенсивностью. Наиболее полно вытеснил воздух при взбалтывании четыреххлористый углерод. Объем, занятый сорбированным воздухом в пикнометре, составлял 0,02 см³ на 100 г почвы. В данной серии опытов наилучшее смачивание наблюдалось у спиртов и толуола.

Таблица 4

Интенсивность вытеснения сорбированного воздуха различными органическими жидкостями ручным взбалтыванием

Номер образца	Жидкость	Объем невытесненного воздуха, см ³ на 100 г почвы	Абсолютная ошибка в определении относительной плотности, обусловленная воздухом
829	Толуол	2,74 ± 0,30	+0,17
829	Метанол	2,50 ± 0,63	+0,15
829	Этанол	1,84 ± 0,15	+0,11
829	Керосин	1,35 ± 0,25	+0,09
829	Бензин	1,08 ± 0,30	+0,06
829	Бензол	0,37 ± 0,00	+0,02
728	Четыреххлористый углерод	0,02 ± 0,00	+0,01

Ошибка в искомом объеме, определенном бензином, составляет +1,08 см³ на 100 г почвы. Она снижает показатель относительной плотности на 0,06. Во всех руководствах при определении относительной плотности твердой фазы почвы допускается абсолютная ошибка не больше ±0,01. Таким

образом, ручное взбалтывание не обеспечивает надлежащего вытеснения сорбированного на поверхности почвенных частиц воздуха и поэтому его следует признать непригодным. Исключения составляют четыреххлористый углерод и бензол. Применение бензола ограничено из-за его свойства растворять органические соединения почвы.

Вода еще хуже смачивает почву. При этом частицы высушенного образца торфяно-болотной почвы совершенно не оседают без эвакуации воздуха кипячением. Подобное поведение торфа отмечается и в литературе (Адам, 1947).

Несмотря на это, М. Бахардинов (1955) предлагает при определении относительной плотности твердой фазы почвы объемным методом даже в полевых условиях вытеснить воздух водой с помощью ручного взбалтывания. Из литературы известно (Митрофанова, 1954), что точность пикнометрического анализа в полевых условиях меньше, чем в лабораторных. Поэтому утверждение М. Бахардинова, что указанный способ обеспечивает точность $\pm 0,05$, вызывает некоторое сомнение. Как известно, только объем песка, имеющий незначительную удельную поверхность, определяется примерно с одинаковой степенью точности любыми предложенными в литературе способами. Сухой же торф, наоборот, вовсе не смачивается.

Э. А. Митчерлих (1957), рекомендуя откачку в вакууме вместо кипячения, не указывает необходимого давления. Поэтому мы изучили влияние степени разрежения на полноту вытеснения воздуха и тем самым на результаты определения относительной плотности твердой фазы почвы. Для опыта взяли девять образцов. Разрежение составляло $65,9 \text{ кн/м}^2$ и $85,3 \text{ кн/м}^2$ (494 мм и 640 мм). В контрольном определении воздух вытеснялся кипячением. Повторность анализов трехкратная. Все предусмотренные варианты опыта были проведены последовательно с одними и теми же навесками, чем исключалось влияние вариации на результаты анализа. Результаты опыта приведены в табл. 5.

Из приведенных данных явствует, что в преобладающих случаях разрежение $65,9 \text{ кн/м}^2$ (494 мм) является недостаточным. Ошибка из-за невытесненного воздуха может достигать $+0,16 \text{ г}$ (образец 908). Разрежение $85,3 \text{ кн/м}^2$ (640 мм) обеспечивает более полное вытеснение сорбированного воздуха с поверхности почвенных частиц.

Таким образом, кипячение может быть успешно заменено откачкой воздуха в вакууме. Вакуумным контролем мы установили, что при разрежении 96 кн/м^2 и выше воздух легко откачивается из глины однократным вакуумированием.

Таблица 5

Влияние степени разрежения на полноту удаления воздуха
с поверхности почвенных частиц

Почва	Номер образца	Генетический горизонт	Механический состав	Относительная плотность твердой фазы почвы, определенная в воде с удалением воздуха вакуумированием		Относительная плотность твердой фазы почвы, определенная в воде кипячением
				65,9 кн/м ²	85,3 кн/м ²	
Дерново-слабо-подзолистая	829	A ₁	Суглинок	2,56±0,00	2,58±0,00	2,60±0,00
	830	A ₂ B	"	2,62±0,00	2,68±0,00	2,67±0,01
	831	B	"	2,65±0,00	2,70±0,01	2,70±0,00
Дерново-карбонатная выщелоченная	833	A ₁	"	2,60±0,01	2,60±0,00	2,61±0,00
	835	B	"	2,62±0,00	2,67±0,00	2,69±0,00
Дерново-глеевая выщелоченная	879	A ₁	Супесь	2,49±0,01	2,55±0,00	2,55±0,00
	880	B	"	2,65±0,02	2,70	2,72
Дерново-глеевая	903	A ₁	Глина	2,35±0,01	2,46±0,01	2,51±0,00
	908	B	"	2,63±0,00	2,67±0,00	2,71±0,00

Примечание. 1 мм = 133,3223 н/м².

Согласно сообщению В. О. Смита (Smith, 1943), надлежащее удаление воздуха с поверхности почвенных частиц достигается лишь попеременным чередованием вакуума с нормальным давлением.

Безусловно, часть молекул воздуха удерживается почвой с весьма большой силой, и их освобождение начинается лишь после того, как свободный пробег молекул газа будет больше размера вакуумного сосуда, т. е. при вакуумах, называемых в технике форвакуумом и высоким вакуумом.

Согласно проведенному нами опыту с образцами торфяно-болотных почв, следы воздуха, обуславливающие перемещение мениска в шейке пикнометра на 5 мм при разрежении ≈ 100 кн/м² (750 мм), не вызывают соизмеримого отклонения в величине объема твердой фазы навески в пределах точности пикнометрического анализа.

Только при значительном количестве замкнутого воздуха и высокой устойчивости окружающих его пленок требуется многократное вакуумирование. Мы прибегали к этому способу при определении относительной плотности сенной муки и торфа. Попеременная откачка была в этом случае необходима для преодоления не поверхностной энергии, а сопротивления стенок клеток растительных тканей с заземленным воздухом. Указанной обработкой стенки клеток повреждаются, и воздух высвобождается.

Молекулярное взаимодействие между жидкостью и твердой поверхностью

Выше мы описали явление сорбции и десорбции воздуха на твердой поверхности почвенных частиц и указали, что смачивание является первой стадией молекулярного взаимодействия между указанной поверхностью и жидкостью. Теперь рассмотрим процессы, характерные для второй стадии этих взаимодействий, поскольку указанные явления необходимо учитывать в пикнометрическом анализе.

При определении плотности твердой фазы почвы и других тонкодисперсных порошков исследователи обнаружили, что искомая величина меняется в зависимости от примененной пикнометрической жидкости (Чапек, 1933а; Harkins, Erving, 1921; Anderson, Mattson, 1926; Russell, 1934; Culbertson, Dunbar, 1937 и др.). Причем аналитически полученная величина была всегда выше в жидкости с большим дипольным моментом (Culbertson, Weber, 1938). Это хорошо согласуется с данными Винтекорна и Бавера (1937) об увеличении поглощения полярных жидкостей по мере увеличения диэлектри-

ческой постоянной. Некоторые исследователи (Howard, Hulett, 1924; Deeds, Olphen, 1961) объясняют указанное явление тем, что полярные жидкости не способны заполнять микропоры в механических элементах почвы.

Однако большинство исследователей полагает, что под влиянием свободной энергии твердой поверхности молекулы капельножидкой воды ориентируются и что плотность такой воды значительно выше обыкновенной (Чапек, 1933; Андрианов, 1946; Качинский, 1947; Охотин, 1946; Schübler, 1833; Lamb, Coolidge, 1920; Russell, 1935; Respondek, 1958).

Влияние поверхностных сил на молекулы воды убедительно доказано опытами по изучению поведения воды и ее паров в капиллярных трубках. Так, И. Л. Шерешевский (Shereshefsky, 1928) показал, что давление водяного пара в капилляре с диаметром 1 мк примерно в 10 раз меньше, чем это следовало бы ожидать исходя из уравнения Кельвина для вогнутых поверхностей. Н. Н. Федякин (1961) исследовал влияние понижения температуры на изменение плотности воды в капиллярных трубках (< 20 нм) и установил, что коэффициент объемного расширения для капилляров с радиусом меньше 0,1 мк мало зависит от температуры и в гораздо большей степени — от радиуса капилляра. При этом нарушается аномальность воды и коэффициент объемного расширения остается постоянным.

Особая структура поверхности раздела полярных жидкостей в контакте с твердой фазой была экспериментально доказана и другими исследователями (Дерягин, Карасев, Зорин 1954; Дерягин, Федякин, Талаев, 1966; Карасев, Дерягин, Ефремова, 1962; Robins, 1952). Этими работами окончательно доказана повышенная плотность тонких слоев воды на твердых поверхностях.

Согласно В. Респондеку (Respondek, 1958), относительная плотность мономолекулярного слоя сорбированной воды равна 1,853. А. И. Марков и Н. В. Михайлов (1966) определили среднюю относительную плотность воды в гидратных новообразованиях цемента в 1,3—1,45. Такое сокращение объема жидкой фазы в пикнометре вызывает значительное отклонение в истинном объеме твердой фазы исследуемой навески. Последнее особенно заметно при содержании в глине минерала аллофана (Gradwell, 1955).

Первые интересные опыты по количественному измерению сжимаемости системы почва + вода были проведены Буйюкосом (Bouyoucos, 1927). Вытеснив воздух с поверхности сухой почвы с помощью четыреххлористого углерода, Буйюкос долил в dilatометр воду до метки. Жидкости эти

не смешиваются, и вода, обладающая меньшей плотностью, покрыла слоем четыреххлористый углерод. Основное отличие дилатометра от пикнометра состоит в том, что сосуд заправляется и имеет капилляр для измерения сжимаемости или расширения одной из фаз содержащегося. Последующим взбалтыванием содержимого Буйюкос ввел воду в контакт с почвой. Величина поверхностного натяжения жидкости зависит от соприкасающихся фаз. В описанном опыте при смачивании твердой поверхности воздух был предварительно заменен жидкостью. Под влиянием соприкасающейся неполярной жидкости поверхностное натяжение воды значительно снижается, а у самой неполярной жидкости, наоборот, повышается. Поэтому вода, плохо смачивая сухую почву, в то же время легко вытесняет четыреххлористый углерод при условии отсутствия воздушной пленки на поверхности твердой фазы. После взбалтывания объем всей системы почва + вода + четыреххлористый углерод оказался несколько меньшим. Так как все измерения были проведены при постоянной температуре, то Буйюкос объясняет уменьшение объема сжимаемостью воды на поверхности почвенных частиц.

Согласно данным Буйюкоса, сокращение объема воды колеблется, в зависимости от почвы, от нескольких десятков до $4,5 \text{ см}^3$ на 100 г сухой почвы. Это приводит к существенному отклонению в измерении водой объема твердой фазы и ограничивает ее применение в пикнометрическом анализе. На это указывают в своих работах М. Чапек (1933а, 1936, 1939), М. Н. Воскресенский (1938), А. М. Васильев (1952), И. Токарский и И. Якубик (Tokarski, Jakubiec, 1960). Сжимаемость воды на границе соприкосновения с твердой фазой легко объясняется в свете современных знаний о структуре воды и молекулярных явлениях поверхностей. Результаты современных исследований по указанным вопросам обобщены в различных аспектах в работах А. А. Роде (1965), Б. В. Дерягина (1956, 1961, 1964), Ф. Лоу (Low, 1961), А. Адамсона (Adamson, 1960) и Н. К. Адама (1947).

Изменение плотности воды связано с изменениями в ее структуре. Неравномерное распределение электронной плотности в молекуле воды сообщает ее строению электрическую асимметрию с дипольным моментом 1,86. Каждая молекула по характеру распределения электронной плотности представляет собой тетраэдр с двумя отрицательно и с двумя положительно заряженными полюсами. Посредством водородной связи каждая молекула воды способна связываться с четырьмя ближайшими к ней другими молекулами. Такая жесткая тетраэдрическая структура характерна для твердого

агрегатного состояния воды — для льда, имеющего наименьшую плотность (916,8 кг/м³).

Для жидкого агрегатного состояния характерно постоянное разрушение и восстановление структурных конфигураций тетраэдров. С повышением температуры количество тетраэдров уменьшается, а количество молекул, не соединенных через водородные связи в структурные конфигурации, увеличивается. Такие свободные тетраполи воды принято называть моногидролями, а состоящую из них воду — молекулярной. В интервале температуры от 273 до 277°K (0—4°С) уменьшение числа указанных тетраэдров сопровождается повышением плотности воды. При 277°K (или точнее 277,04°K) соотношение тетраэдров и разобщенных молекул способствует наиболее плотной их упаковке (1000,0 кг/м³). Дальнейшее увеличение количества тетраэдров сопровождается уменьшением плотности воды, которая при 373°K составляет 958,38 кг/м³. Водяной пар состоит целиком из отдельных молекул воды.

В пикнометре взаимодействие твердой и жидкой фаз происходит с участием молекулярных и электрических сил. Как известно, по Козну, в этом процессе фаза, обладающая большей диэлектрической постоянной, получает положительный заряд, а фаза с меньшей диэлектрической постоянной заряжается отрицательно. Диэлектрическая постоянная твердой фазы почвы значительно ниже по сравнению с водой и получает положительный суммарный заряд. Под влиянием указанного силового поля свободной энергии поверхности водородные связи между тетрапольными молекулами воды разрушаются, и они ориентируются, скопляясь вокруг почвенных частиц. Положительные полюсы молекул воды направлены к твердой поверхности, а отрицательные — к жидкой фазе (рис. 6). Освобождающаяся при этом энергия, называемая теплотой смачивания, является не результатом понижения кинетической энергии теплового движения молекул, а представляет собой остаточную теплоту гидратации ионов, образующих поверхность твердой фазы (Тютюнов, 1959). Последнее положение подтверждается зависимостью теплоты смачивания от характера поглощенных катионов (Гапон, Зуев, 1948).

Сорбированные твердой поверхностью тетраполи воды не могут уже больше соединиться в структурные конфигурации и плотно прилегают друг к другу. Их закреплению способствуют также образовавшиеся водородные связи между молекулами воды и поверхностью твердой фазы (Mathiesen, Walker, 1954; Frohnsdorff, Kington, 1958; Fripiat, Chaussidon, Touillaux, 1960;

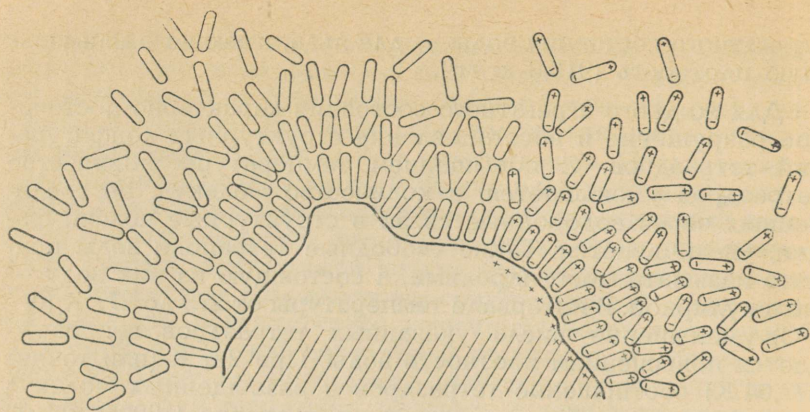


Рис. 6. Ориентация молекул воды на поверхности почвенной частицы.

Дерягин, 1964). Энергия взаимодействия молекул воды с твердой фазой почво-грунтов составляет 700—1400 кДж (Антипов-Каратаев, 1948). Разрушение водородных связей, изменение частоты колебаний молекул воды и ее плотности происходит также под влиянием магнитного и электрического полей с определенной характеристикой (Миненко, Петров, Минц, 1962; Плаксин, Брунс, Чантурия, Шафеев, 1966); энергия, необходимая для разрыва одного водородного «мостика», составляет примерно 5,2 ккал или $\approx 21,8$ кДж (Соколов, 1955). Этим подтверждается участие электрических сил в формировании граничной пленки из ориентированных молекул воды.

Раньше предполагали, что поглощенные катионы имеют непосредственный контакт с сорбентом (Рассел, 1955). Применением инфракрасной спектроскопии (Flaig, Beutelschacher, Söchting, 1962) доказано, что пленка воды плотно прилагает к твердой поверхности и отделяет от нее поглощенные катионы. С расстоянием от твердой поверхности силы, удерживающие молекулы воды, уменьшаются, что сопровождается уменьшением степени их ориентированности и плотности упаковки. Описанное явление напоминает гидратацию ионов.

Свойства связанной воды отличаются от свойств свободной воды не только повышенной плотностью, но и меньшей диэлектрической постоянной, электропроводностью, вязкостью, температурой замерзания, меньшим давлением насыщенного пара и осмотическим давлением. По свойствам упругости связанная вода напоминает твердое тело (Андриа-

нов, 1946). По термодинамическим свойствам она отличается более высокой интегральной энтропией (Martin, 1960). О величине относительной теплоемкости связанной воды у исследователей нет единого мнения. Одни утверждают, что указанная величина меньше единицы и составляет примерно 0,5. Е. А. Дмитриев (1958), однако, полагает, что относительная теплоемкость связанной воды не отличается от свободной.

Явление сжимаемости характерно для всех жидкостей, обладающих постоянным дипольным моментом, т. е. для полярных жидкостей (вода, метанол, этанол, толуол и др.). Поэтому для получения достоверных данных об объеме твердой фазы исследуемой навески с развитой поверхностью раздела пикнометрический анализ необходимо выполнять с применением неполярных жидкостей. Из органических неполярных жидкостей в пикнометрическом анализе различными авторами упоминаются скипидар, четыреххлористый углерод (Berkeley, 1897), тетралин, ксилол, парафин (Russell, 1934), бензол, вазелин и др. Бензин же представляет собой смесь различных углеводородов, среди которых некоторые имеют также постоянный дипольный момент. П. Г. Наттинг (Nutting, 1936) рекомендует хлорированные соединения, такие, как этиловый эфир двуххлористый, этан четыреххлористый, одно-, двух- и треххлористый толуол. Хлорированные соединения не сорбируются и не поддаются расщеплению активными глинами.

Несмотря на изложенное выше, в большинстве лабораторий в качестве пикнометрической жидкости по-прежнему применяется вода. Внесены предложения заменить для ускорения анализа воду другими полярными жидкостями, такими, как метанол (Janert, 1958), этанол (Heinonen, 1954), толуол (Hallik, 1948).

Чтобы внести некоторую ясность в вопрос о зависимости результатов пикнометрического анализа от применяемой жидкости, нами (Kask, Perro, 1962) был проведен лабораторный опыт (образец почвы 829). Сравнивалась сжимаемость воды, метанола, этанола, толуола и керосина. В указанном опыте сжимаемость бензина была условно взята за нуль и все результаты сравнивались с данными, полученными в опыте с бензином (табл. 6). Из приведенных данных явствует, что сжимаемость жидкости вызывает значительные отклонения в изменении объема навески твердой фазы почвы. Наибольшая сжимаемость характерна для воды и метанола ($0,9 \text{ см}^3$ на 100 г почвы). Наименьшая сжимаемость — $0,3 \text{ см}^3$ на 100 г почвы — наблюдалась у толуола. Керосин дает такие же результаты, как и бензин.

Сжимаемость жидкостей при определении относительной плотности твердой фазы почвы

Жидкость	Сжимаемость жидкости, см ³ на 100 г почвы	Относительная плотность	Разница в относительной плотности по сравнению с определением в бензине
Вода	0,9	2,62	+0,06
Метанол	0,9	2,62	+0,06
Этанол	0,5	2,59	+0,03
Толуол	0,3	2,58	+0,02
Керосин	—	2,56	—
Бензин	—	2,56	—

В табл. 7 приведены данные о сжимаемости воды и метанола на различных по содержанию органического вещества и механическому составу почвах. Как видно из результатов опыта, сжимаемость испытанных жидкостей колеблется в широких пределах в зависимости от свойств почвы. Для песков сжимаемость не выходит за пределы ошибки анализа. Наиболее существенное влияние на величину сокращения объема воды оказывает содержание в почве органического вещества. У торфа сжимаемость составляет для воды 5,54 и для метанола 7,45 см³ на 100 г почвы. Это дает ошибку при определении относительной плотности изученного торфа водой +0,128 и метанолом +0,185. Указанная сжимаемость воды намного превышает наибольшую известную в литературе величину — 4,27 см³ на 100 г почвы для фуллеровой земли (Vouyoucos, 1927).

По сжимаемости метанол не уступает воде и иногда даже превосходит ее. Последнее, очевидно, обусловлено не только структурой метанола, но и тем, что он является хорошим растворителем органических соединений, о чем можно было судить и по окрашиванию жидкости в пикнометре с навеской.

Полученные данные показывают, что сокращение объема полярных жидкостей в контакте с почвой повышается с увеличением в ней содержания органического вещества. Определенное влияние несомненно оказывает и химический состав органического вещества.

В Эстонской ССР преобладают почвы с содержанием органического вещества около 2%. Согласно данным табл. 7, уже при таком невысоком содержании органического вещества отклонение в относительной плотности твердой фазы,

Таблица 7

Результаты сравнительного определения относительной плотности твердой фазы почвы
и сжимаемости применяемой пикнометрической жидкости

Почва и номер образца	Механический состав	Гумус, %	Относительная плотность определена с применением			Сжимаемость, см ³ на 100 г почвы		Разница в относительной плотности по сравнению с определением в бензине с применением	
			бензина	воды	метанола	воды	метанола	воды	метанола
Низинный торф на глуб. 10—20 см	—	—	1,492	1,620	1,677	5,54	7,45	+0,128	+0,185
То же на глуб. 30—40 см	—	—	1,509	1,609	1,673	4,12	6,50	+0,100	+0,164
То же на глуб. 50—60 см	—	—	1,399	1,541	1,586	6,58	8,42	+0,142	+0,187
Альварная малоцная	Супесь	16,4	2,170	2,409	—	4,57	—	+0,139	—
То же	„	10,8	2,412	2,475	2,478	1,06	1,10	+0,063	+0,066
Альварная очень маломощная	Супесь	—	2,441	2,510	2,517	1,13	1,29	+0,069	+0,076
Дерново-подзолистая (829)	Суглинок	2,00	2,565	2,618	2,623	0,79	0,87	+0,053	+0,058
Дерново-глеевая (864)	—	5,97	2,583	2,603	2,604	0,30	0,31	+0,20	+0,021
Дерново-насыщенная (728)	Глина	—	2,742	2,765	2,818	0,31	0,98	+0,023	+0,076
Дерново-глееватая (883)	Супесь	0,39	2,662	2,670	2,658	0,12	—	+0,008	—0,004
Мелкий песок	—	—	2,646	2,653	2,657	0,10	0,15	+0,007	+0,011
Крупный песок	—	—	2,644	2,634	2,638	—	—	+0,010	—0,006

обусловленное сокращением объема воды, превышает допустимую ошибку анализа ($\pm 0,01$).

Влияние механического состава на сжимаемость воды значительно меньше, и обусловленное им отклонение в относительной плотности не превышает общепринятой точности анализа. Так, для исследованной нами глины сжимаемость воды составляет $0,12 \text{ см}^3$ на 100 г почвы, что вызывает ошибку в относительной плотности не больше 0,01. У песков при точности анализа до второго десятичного знака сокращение объема воды не проявляется.

Таким образом, пикнометрическое определение относительной плотности песков и глин с точностью до второго десятичного знака можно выполнить и с водой. К такому же заключению приходят на основе своих опытов с породами В. Н. Новожилов и И. Н. Шульц (1956).

С повышением точности анализа влияние различий в механическом составе становится более заметным. Это позволяет применять пикнометрический анализ для изучения удельной поверхности почвы.

Сгущение вещества на поверхности раздела называется положительной адсорбцией, а обратное явление — отрицательной адсорбцией. Вода адсорбируется, как мы в этом убедились, всегда положительно. Иные результаты получил В. Нитш (Nitzsch, 1942; Nitzsch, Czeratzki, 1940) с воздушным пикнометром. Согласно его данным, адсорбированная влага имеет меньшую плотность по сравнению со свободной, что является явным заблуждением. Ошибка в суждении обусловлена тем, что Нитш не принимает во внимание расширения вытесненного влагой воздуха.

К заключению, что плотность сорбированной влаги меньше единицы, приходят по той же причине и некоторые другие авторы (Hendricks, Jefferson, 1938; Anderson, Low, 1958; Bradley, 1959), достоверность данных которых ставит под сомнение И. Грэйам (Graham, 1962).

В отличие от предыдущих авторов, Р. Сункель (Sunkel, 1964), придерживаясь взгляда о повышенной плотности прочно связанной воды, все же предполагает, что относительная плотность рыхло связанной воды меньше единицы.

Можно предположить, что наблюдаемые различия в удельных объемах, определенные водой и бензином, обусловлены отнюдь не положительной адсорбцией воды, а, наоборот, вызваны отрицательной адсорбцией жидкого бензина почвой. Однако это не так. Диелектрическая постоянная твердой фазы почвы больше, чем у бензина. Поэтому, согласно закону Козна, сухая почва, погруженная в бензин, полу-

чает положительный суммарный заряд (в отличие от воды, в которой она получает отрицательный заряд). Суммарный заряд бензина в указанной системе отрицательный. Следовательно, поверхность почвы должна притягивать молекулы бензина. А это приведет к понижению их кинетической энергии и к незначительному сокращению объема жидкости, что сопровождается выделением теплоты смачивания (Митчерлих, 1957). В отношении растворенных веществ методом радиоактивных изотопов установлено, что знак адсорбции зависит от их концентрации (Бородулина, 1959). При низких концентрациях растворенного вещества происходит положительная адсорбция, а при увеличении концентрации возникают явления отрицательной адсорбции.

Отсутствие какой-либо значительной адсорбции пикнометрической жидкости навеской пробы, могущей повлиять на результаты анализа, можно экспериментально проверить опытом с возрастающим соотношением почвы: жидкость. Постоянство результатов является признаком пригодности используемой пикнометрической жидкости.

Опыты с раздроблением исследуемого материала непригодны для этой цели, так как измельчение твердой фазы всегда сопровождается изменением ее плотности (Johnston, Adam, 1912), что подтверждается и результатами наших исследований. Однако вместо описанного в литературе увеличения плотности в наших опытах она уменьшается (табл. 8). Изменение плотности, по всей вероятности, можно объяснить сложными физико-химическими изменениями, вызванными механическим дроблением составляющих почву минеральных частиц (Ходаков, 1966; Laws, Page, 1946).

Таблица 8

Влияние раздробления песка на его удельный объем и сжимаемость жидкостей

Исходный песок			Измельченный песок		
Относительный удельный объем, определенный с применением		Сжимаемость, см ³ на 100 г почвы	Относительный удельный объем, определенный с применением		Сжимаемость, см ³ на 100 г почвы
воды	бензина		воды	бензина	
0,3782	0,3776	0,06	0,3830	0,3796	0,34
0,3781	0,3776	0,05	0,3867	0,3799	0,68
0,3759	0,3750	0,09	0,3824	0,3778	0,46

Влияние способа подготовки образца на результаты анализа

До помещения анализируемой почвы в пикнометр на анализ в преобладающих случаях она проходит соответствующую подготовку, в которую входят: высушивание взятых в поле образцов до воздушно-сухого состояния, хранение, разрушение агрегатов, измельчение корешков, взятие для определения средней навески и высушивание ее в термостате при 378°K до постоянной массы или в течение строго определенного времени, например 24 часов, как это принято некоторыми авторами (Albert, Bogs, 1914; Smith, 1943). Все это несколько изменяет первоначальные свойства исследуемых почв и грунтов (Haines, 1923; Rotini, 1963; Nevo, Hagin, 1966). Сказанное подтверждается также изменением максимальной гигроскопичности образцов (Францессон, 1949). Так, установлено, что под влиянием сушки и термической обработки максимальная гигроскопичность почвы понижается. Отмечается также понижение дисперсности почвы (Горбунов, 1939; Pury, Keen, 1925; Correns, Schott, 1933; Schuylenborgh, 1954). Разрушение агрегатов, наоборот, повышает ее гигроскопичность. Поэтому О. Леммерман (Lemmermann, 1932) рекомендует обезвоживание образца выполнять над фосфорным ангидридом в вакуумном эксикаторе. Р. Сункель же (Sunkel, 1964) на основе своих экспериментов пришел к заключению, что наиболее достоверные данные об относительной плотности твердой фазы можно получить, если предварительно высушить взятые для анализа образцы в термостате при 378°K .

Ф. Цункер (Zunker, 1930) рекомендует для определения относительной плотности брать образцы из гумусового горизонта в естественно-влажном состоянии. В литературе имеется ссылка (Васильев, 1952) на работу О. Фаузера, который утверждает, что сушка почвы для пикнометрического анализа нежелательна. Чтобы избежать возможных изменений в свойствах почвы, он рекомендует кипячение почвы заменить удалением воздуха в вакууме. А. М. Васильев (1952) считает подобные опасения необоснованными. Возможные изменения он объясняет уменьшением свободной энергии поверхности почвы и полагает, что оно способствует устранению ошибки в измерении объема твердой фазы исследуемой навески, возникшей вследствие изменения плотности воды в пикнометре. В литературе приводятся экспериментальные данные, подтверждающие факт уменьшения свободной энергии аллофана под влиянием сушки образца. Так, по данным М. Грэдуелла (Gradwell, 1955), относительная

плотность аллофана, определенная в воде, составляла до сушки в термостате $2,532 \pm 0,001$, а после сушки $2,506 \pm 0,001$.

Что касается упомянутого понижения гигроскопичности, то оно еще не доказывает факта понижения свободной энергии твердой поверхности, так как часть ее расходуется на поглощение других компонентов воздуха.

Чтобы выяснить, как влияет сушка на конечные результаты пикнометрического анализа, мы провели следующий лабораторный опыт. Образцы почвы с различным содержанием органического вещества были взяты в два срока — весной и летом. Указанные свежие образцы с полевой влажностью тщательно перемешали. Из каждого было взято в пикнометры по три средние навески и был определен их объем по массе вытесненной воды. Результаты были приведены к объему 1 г почвы. Необходимая для расчета масса сухой навески была установлена после опораживания пикнометра. Содержимое пикнометра выпаривалось и сушилось в термостате при 378°K до постоянного веса. Сухие навески были перенесены в пикнометр и еще раз взвешены, затем было повторено определение объема навески с применением воды.

В третий раз объем исследуемых навесок определялся в бензине. Как видно из результатов опытов, приведенных в табл. 9, высушивание почвы не оказывает существенного влияния на результаты измерения объема исследуемой навески. Объемы 1 г различных образцов почвы в воде совпадали. Совпадали и степени сжимаемости воды. Такие результаты были получены как для весенних, так и для летних образцов. Поскольку биологическая активность почвы летом значительно выше, чем весной, то можно предполагать, что активность почвенных коллоидов мало зависит от биологической активности почвы и от ее исходной влажности.

Таким образом, на примере изученных образцов, нам не удалось обнаружить каких-либо существенных изменений в активности почвенных коллоидов в результате высушивания, которые могли бы повлиять на результаты пикнометрического определения относительной плотности твердой фазы почв и грунтов до второго десятичного знака.

Что касается длительности высушивания, то, безусловно, 24-часовой срок является необоснованным. Как показывают результаты исследований Е. А. Шурыгиной (1958), основная масса сорбированной влаги слабо связана с поверхностью минералов. 50% ее удаляется уже при нагревании в интервале $293\text{—}313^\circ\text{K}$. С повышением температуры до 333°K удаляется еще 40%, и только лишь 10% всей влаги удаляется в интервале температур $333\text{—}373^\circ\text{K}$.

Влияние исходной влажности на результаты определения относительной плотности твердой фазы почвы

Таблица 9

Почва	Горизонт и механический состав	Относительная плотность					
		Образцы, взятые весной			Образцы, взятые летом		
		с исходной влажностью	после высушивания при 378°К		с исходной влажностью	после высушивания при 378°К	
			в воде	в воде		в бензине	в воде
Торфяно-болотная, хорошо разложившаяся	—	—	—	—	1,87	1,86	1,67
Торфяно-болотная, средне-разложившаяся	—	1,94±0,02	1,94±0,02	1,83±0,02	1,86	1,86	1,75
Торфяно-болотная, слабо разложившаяся	—	1,53±0,01	1,53±0,01	1,50±0,02	1,58	1,58	1,49
Альварная маломощная	A ₁ , легкий суглинок	2,56±0,03	2,56±0,03	2,50±0,01	2,68	2,68	2,63
Дерново-карбонатная	A ₁ , легкий суглинок	2,63±0,02	2,62±0,02	2,65±0,02	2,51	2,51	2,47
Глей	Глина	2,72±0,01	2,70±0,01	2,73±0,02	2,68	2,68	2,63

Поэтому для термостатирования 10—15 г почвы при 378°К вполне достаточно 5—6 часов.

Когда для пикнометрического анализа берется бензин или другие органические жидкости, высушивание навески до постоянной массы является обязательным. В противном случае масса вытесненной жидкости характеризует суммарный объем почвы и сорбированной пикнометрической влаги (если применяется не смешивающаяся с водой жидкость). Если в качестве пикнометрической жидкости применяются спирты, то последние, отнимая от почвы гигроскопическую влагу, изменяют свою первоначальную плотность. Это приводит к ошибкам в установлении искомого объема по массе вытесненной жидкости.

Как влияет на результаты пикнометрического анализа измельчение образца? В литературе имеются указания, что для облегчения удаления воздуха необходимо предварительно измельчить образец, разрушив агрегаты до размеров < 0,5 мм (Васильев, 1952), что, однако, не подтверждается лабораторными опытами (Nutting, 1936). Н. Н. Никольский (1959), наоборот, применяет сито с отверстиями 3 мм.

Чтобы выяснить, в какой мере степень измельчения влияет на конечные результаты определения относительной плотности, В. Н. Новожилов и И. Н. Шульц (1956) определяли ее для образцов, измельченных до размеров 0,1; 0,5 и 1,0 мм. Они пришли к заключению, что результаты определения относительной плотности не зависят от степени размельчения образцов.

Для проверки полноты вытеснения воздуха мы просеивали навески через сито с отверстиями 2 мм. Оказалось, что при таком грубом измельчении бензин свободно вытесняет воздух в вакууме.

Таким образом, значение измельчения ограничивается лишь созданием условий для получения средних навесок. Если на анализ берется 15—20 г минеральной почвы, то вполне достаточно измельчить почву до агрегатов размером 2 мм. Более интенсивное измельчение нежелательно, так как с увеличением количества пыли затрудняется введение навески в пикнометр. Кроме того, не исключена возможность и значительного увеличения свежобразованной поверхности путем механического раздробления песчаных и алевритовых частиц, что приводит к необратимому поглощению азота и к изменению энергетического уровня поверхности (Ходаков, 1966). Кроме того, измельченный кварц снова агрегируется, образуя ультрапористую вторичную структуру агрегированных частиц, не связанную с исходной структурой (Киселев, Красильников, Ходаков 1960), поэтому

нельзя согласиться с Уинчелом (Winchell, 1938), который рекомендует до определения плотности минералов предварительно раздробить их механически.

Торфяно-болотные почвы весьма неоднородны. Поэтому для уменьшения расхождений в параллельных определениях необходимо их тщательно измельчить в электромельнице.

В случае, если изучается плотность твердой фазы всего образца, измельчению подлежат также содержащиеся в образце камешки. Их удаление, как это рекомендует С. А. Захаров (1925), недопустимо. Не меньшее значение имеет величина навески (Hauser, Beau, 1958). Величиной навески определяется совпадение параллельных измерений. Чем больше навеска, тем легче получаются сходные результаты (Tokarski, Jakubiec, 1960).

Согласно результатам наших опытов с торфяно-болотной почвой, измельченной до состояния пудры, при навеске 0,5 г абсолютная ошибка составляла $\pm 0,025$. При увеличении навески до 1 г ошибка уменьшилась до $\pm 0,010$, при 4 г — до $\pm 0,005$ и при 8 г — до $\pm 0,002$. Ошибка анализа при навеске 16 г составляла $\pm 0,000$ (табл. 10).

Когда для пикнометрического анализа применяется бензин, то увеличение навески торфяно-болотной почвы не составляет особых трудностей. В воде торф сильно набухает. Поэтому в определениях с водой берут навеску в 3—5 г, не больше.

Таблица 10

Зависимость конечного результата определения относительной плотности от величины навески

Характер образца	Навеска, г	Относительная плотность	\pm	Относительная плотность бензина после определения	\pm	Прирост относительной плотности бензина*
Торф	0,5	1,695	0,025	—	—	—
	1,0	1,573	0,010	0,7187	0,000	+0,013
	2,0	1,472	0,022	—	—	—
	4,0	1,413	0,005	0,7188	0,000	+0,014
	8,0	1,401	0,002	—	—	—
	16,0	1,400	0,000	0,7206	0,000	+0,032

* Исходная относительная плотность бензина 0,7174.

ТЕХНИКА ПИКНОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

(Весовой метод)

Внедрение в лабораторную практику массового анализа рациональным режимом технологического процесса и механизацией трудоемких операций позволяет значительно снизить себестоимость анализов и повысить их точность. Массовый анализ уменьшает также потребность в высококвалифицированных аналитиках. Ниже опишем технологический режим пикнометрического анализа, применяемый в лаборатории физики почвы отдела почвоведения Эстонского научно-исследовательского института земледелия и мелиорации для измерения объема твердой фазы навески сухой почвы в жидкостном пикнометре с меткой на шейке.

Калибровка пикнометров

Во всех руководствах массу пикнометра с жидкостью ($m_{п} + m_{ж}$), дополненной до метки, рекомендуется устанавливать экспериментально. В то же время в литературе имеются указания о необходимости точного измерения объема пикнометра до и после каждого определения. В массовых анализах массу пикнометра с жидкостью целесообразно определять расчетным путем. Для этого необходимо знать объем пикнометра ($V_{п}$), относительную плотность применяемой жидкости ($d_{ж}$) и массу пустого пикнометра ($m_{п}$):

$$m_{п} + m_{ж} = (V_{п} \cdot d_{ж}) + m_{п}.$$

Чистые пикнометры калибруются по массе прокипяченной дистиллированной воды. Воду кипятят для удаления растворенных в ней газов в течение двух часов. Во избежание

повторного растворения газов, колба перед охлаждением закрывается пробкой с хлоркальциевой трубкой, наполненной едким кали.

Чтобы едкое кали не попало в колбу, хлоркальциевую трубку соединяют с пробкой в висячем положении. Пикнометры заполняют водой до метки в ультратермостате или в кристаллизаторе, наполненном водой с температурой 293°K. Воду добавляют и отливают с помощью пипетки с капиллярным концом. После тщательного удаления тампоном из медицинской ваты или марли капле воды выше метки и обтирания пикнометра снаружи чистым полотенцем наполненные и закрытые пробками пикнометры взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Наполнение пикнометров и их взвешивание повторяют три раза.

Искомый объем пикнометров находят по формуле

$$V_{\text{п}} = 0,99823(m_{\text{п+в}} - m_{\text{п}}),$$

где $m_{\text{п+в}}$ — вес пикнометра с водой при 293°K;

$m_{\text{п}}$ — масса пустого пикнометра;

0,99823 — плотность воды при 293°K.

При более ответственных работах следует ввести поправку на массу воздуха, заполняющего пустой пикнометр. Для этого из массы пикнометра с воздухом вычитают произведение объема пикнометра (в см³) на относительную плотность воздуха. Относительная плотность воздуха при 293°K и давлении 101 кН/м² (760 мм) равна 0,0012.

Калибровку пикнометров с переменной меткой, а также микропикнометров рекомендуется проводить с помощью ртути, вводя поправки на выпуклость мениска (Турубинер, Ишпиц, 1949).

Для массового анализа необходимо иметь 30—40 пикнометров объемом 100 см³ (не считая запаса).

Подготовка образцов к анализу

В случае определения относительной плотности почвы в анализ поступает весь образец или его часть, без удаления содержащихся в нем включений (Качинский, 1931, 1934).

Свежие образцы высушивают до воздушно-сухого состояния, отвешивают 100 г, измельчают в ступке и просеивают через сито с отверстиями размером 2 мм. Оставшийся на сите остаток взвешивают и слегка измельчают в железной ступке.

При взятии навески обе фракции берутся пропорционально. Если определяется относительная плотность твердой фазы монолитиков, взятых для определения пористости, то измельченное содержимое железной ступки присоединяют к просеянной почве и тщательно размешивают их. Навеска берется в таком случае без взвешивания. Для этого почва на дне сита выравнивается, делится на 20—30 клеток и из каждой клетки берется ложечкой проба (без взвешивания) в алюминиевый стаканчик (минеральной почвы примерно 15—25 г и торфа 5—15 г). За один раз таким образом подготавливается 150—200 образцов. На каждом образце выполняется одно определение. Параллельные контрольные определения выполняются через каждые 15 или 20 образцов.

Технологический режим анализа

1. Почва в стаканчиках сушится в термостате при 378°К в течение 5 часов.

2. Горячая навеска переносится возможно быстрее через стеклянную воронку в сухой пикнометр. При более ответственных работах, таких, как изучение удельной поверхности почвы, плотности сорбированной влаги и т. д., эту операцию желательно выполнять в камере манипулятора с водопоглощающими реактивами. Пикнометры немедленно закрываются пробками и взвешиваются на технических весах. Если анализ выполняется с большой точностью, то пикнометры снова взвешиваются на аналитических весах. (Если анализ выполняется с водой и пикнометры мокрые, то в них вливают воду до одной трети объема, пикнометр обтирают снаружи, а шейку, кроме того, и внутри, взвешивают и затем вносят охлажденную в эксикаторе навеску.)

3. Пикнометр заполняют до половины его объема бензином (или другой неполярной жидкостью), взбалтывают и ставят в вакуумную установку (без пробок). Чтобы брызги не попали в шейку пикнометра, А. В. Раковский и П. В. Полянский (1931) рекомендуют ставить его наклонно. При более ответственных работах в эксикатор помещают контрольный пикнометр с бензином без почвы для определения изменения плотности бензина вследствие испарения более легких фракций.

4. В установке понижают разрежение до умеренного закипания жидкости. После 5—10-минутного кипячения мотор выключают.

5. На следующее утро пикнометры вынимают из вакуумной установки, дополняют приблизительно до метки, закрывают пробкой и с помощью специального штатива опускают в ванну ультратермостата с температурой воды 293°K.

Туда же ставят дополнительно два пикнометра: один с применяемой жидкостью для определения ее плотности, другой — контрольный пикнометр с той же жидкостью и с термометром. Температуру содержимого пикнометров с навесками устанавливают по показанию термометра контрольного пикнометра. Если нет специального штатива, то для того чтобы пикнометры не опрокидывались, к ним привешивают груз (керамические кольца и др.).

По С. С. Кивилису (1959), для получения показателя относительной плотности с точностью до четвертого десятичного знака достаточно поддерживать температуру постоянной в пределах $\pm 0,1$ град, а если требуется более высокая точность в определении, то в пределах $\pm 0,02$.

Когда температура в контрольном пикнометре достигает 293°K и не изменяется в течение 10—15 минут, приступают к доливанию пикнометров с помощью пипетки с капиллярным концом. Затем шейка выше метки обтирается внутри тампоном из марли или ваты. Если уровень мениска находится выше метки, то избыток жидкости отбирается капиллярной трубкой. За правильным положением мениска желательно наблюдать с помощью лупы. Доливание пикнометров является наиболее ответственным звеном анализа. От тщательности его зависит точность анализа.

6. Пикнометры вынимают из ванны ультратермостата, обтирают льняным полотенцем, не оставляющим на поверхности стекла хлопьев, и взвешивают.

7. После вычисления результатов пикнометры опоражнивают.

8. При расхождении между параллельными контрольными определениями проводят вакуумный контроль. Для этого пикнометры без пробок ставят обратно в вакуумную установку и создают максимально возможное разрежение. Если наблюдается выделение отдельных пузырьков или повышение уровня мениска, что свидетельствует о наличии невытесненного воздуха, анализ повторяют.

Для непрерывной работы новую партию навесок ставят в термостат сушиться в самом начале рабочего дня (операция 1), затем выполняют определение навесок, подготовленных в предыдущий день (операции 5, 6, 7). К концу рабочего дня выполняются операции 2, 3, 4.

Мытье и сушка пикнометров

В работе с пикнометрами особое внимание следует обращать на их чистоту. Малейшее загрязнение поверхности стекла увеличивает массу пикнометра и способствует формированию воздушной пленки внутри его, что приводит к заметным погрешностям в анализе. Кроме того, к незаметным для невооруженного глаза загрязнениям на внутренней поверхности стекла легко прилипают частицы исследуемого вещества, что усложняет мытье пикнометров.

Техника мытья пикнометров зависит от их устройства, применяемых заполнителей и требуемой точности анализа.

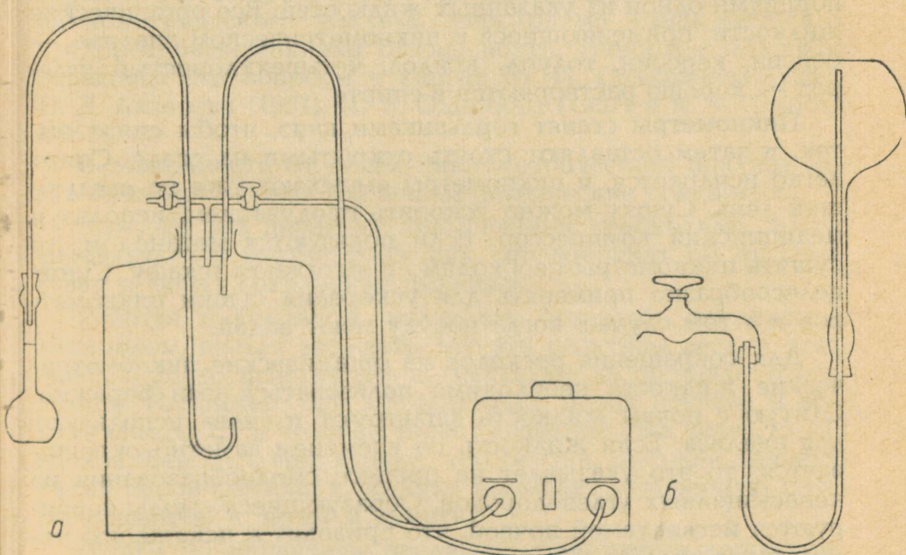


Рис. 7. а — прибор для заполнения пикнометров бензином;
б — приспособление для мытья пикнометров водопроводной водой.

При выполнении анализов с водой чистка пикнометров с достаточно широкими горлышками не представляет трудностей, а сушки их и вовсе не требуется.

Для ускорения мытья к водопроводному крану можно приделать специальную промывалку из тонких медных трубок, продетых сквозь резиновую пробку (рис. 7). Вымытые пикнометры тщательно ополаскивают тремя порциями дистиллированной воды. При более точных анализах пустые

пикнометры последовательно моют хромовой смесью, дистиллированной водой и ректифицированным этиловым спиртом (Кивилис, 1959).

Когда применяют другие жидкости, например бензин, бензол и т. д., то при мытье водой образующиеся от эмульсии пленки с трудом снимаются со стенок пикнометра, причем пикнометры приходится сушить несколько дней. В таких случаях мыть пикнометры водой не рекомендуется. Их опоражнивают равномерным встряхиванием в собирательный сосуд. При правильном встряхивании все почвенные частицы уносятся содержащейся в пикнометре жидкостью. Пленку от жидкости снимают с помощью нескольких миллилитров метанола или этанола и ополаскивают еще двумя порциями одной из указанных жидкостей. Все органические жидкости, применяющиеся в пикнометрическом анализе, — бензин, керосин, толуол, ксилол, четыреххлористый углерод — хорошо растворяются в спирте.

Пикнометры ставят горлышками вниз, чтобы спирт вытек, и затем оставляют стоять открытыми на столе. Спирт легко испаряется, и пикнометры высыхают уже на следующий день. Сушку можно ускорить продуванием, используя медицинский компрессор. Если пользуются метанолом, то сушить пикнометры необходимо в вытяжном шкафу. Спирт целесообразно применять для ускорения сушки пикнометров и в том случае, когда посуду моют водой.

Для сокращения расходов на органические пикнометрические жидкости необходимо пользоваться ими бережно. Слитую с почвы жидкость фильтруют и снова используют для анализа. Если жидкость со временем заметно окрашивается, то это указывает на процесс смолообразования из ненасыщенных углеводородов. Образующиеся смолы сорбируются исследуемой почвой, что приводит к искажению результатов анализа. Поэтому накопившиеся смолистые вещества необходимо удалить. Это можно сделать с помощью прокаленной окиси кремния. Для этого в очищаемый бензин высыпают некоторое количество окиси (10 г на 5 л бензина), тщательно взбалтывают и фильтруют. Одну и ту же порцию окиси кремния можно использовать многократно, прокаливая ее перед каждым использованием. В этих же целях пригодны и отбеливающие глины (Nutting, 1936). В наиболее ответственных случаях можно готовить реактив следующим образом: бензин обрабатывают почвой в таком же соотношении, как и при анализе, фильтруют через фильтровальную бумагу и используют для анализа.

Бережно нужно обращаться и со спиртом, собирая его в отдельный сосуд. Первую и вторую порцию следует исполь-

зовать многократно, не заменяя жидкости. Только последний раз пикнометр ополаскивают чистым спиртом, который также собирают и используют для предварительного ополаскивания. Во время чистки посуды обязательно нужно надевать резиновые перчатки.

Предписания техники безопасности

Выполнение пикнометрического анализа связано с применением некоторых ядовитых соединений. Помимо того, несчастные случаи могут произойти при вакуумировании, при неумелом обращении со стеклом и электрическими приборами. Поэтому прежде чем приступить к выполнению пикнометрического анализа, необходимо ознакомиться с предписаниями техники безопасности. Наиболее подробно освещены эти вопросы в книгах М. П. Селиванова (1954), Н. В. Лазарева (1951), А. Б. Одинцова (1957) и К. К. Папока (1955).

В зависимости от целей пикнометрического анализа могут быть применены различные химические соединения.

Каждый раз перед их применением необходимо заново справляться в соответствующих справочниках об их свойствах и мерах сохранения здоровья.

Работая с бензином, толуолом, бензолом, ксилолом и метанолом, нельзя забывать, что эти реактивы весьма огнеопасны, легко испаряются и действуют на организм отравляюще. Например, при концентрации паров бензина в воздухе свыше 2,2% человек теряет сознание уже через 10—12 вдохов. Бензол более ядовит, чем бензин. Высокая концентрация паров бензола в воздухе вызывает мгновенную потерю сознания, а затем и смерть.

В табл. 11 приведены предельно допустимые концентрации паров в воздухе (в мг на литр воздуха).

Все указанные яды действуют наркотически, вследствие чего понижается чувствительность обоняния работника.

Длительное вдыхание паров указанных реактивов в малых количествах может вызвать хроническое заболевание. Пары бензина действуют в первую очередь на нервную систему, вызывая мышечную слабость и вялость. Бензол действует на кроветворные органы и кровеносные сосуды, толуол — на кровь. Метанол — сильный яд и не менее огнеопасен. Его пары действуют на нервную и сосудистую систему. Жидкость способна проникать в организм даже через неповрежденную кожу. Летальной дозой при приеме внутрь является 10 мл. Часто при отравлении метанолом наступает

Свойства некоторых паров, важные с точки зрения безопасности

Название жидкости	Предельно допустимая концентрация паров в воздухе, мг/л (НСП 101-51)	Минимальная концентрация веществ, обнаруживаемых по запаху, %	Пределы воспламеняемости, об. %		Свойства
			нижний	верхний	
Бензол	0,1	—	1,9	8,4	Яд, горючий
Толуол	0,1	—	6,7	36,5	То же
Ксилол	0,1	—	—	—	"
Бензин	0,3	0,03	—	—	"
Четыреххлористый углерод	0,05	—	—	—	Яд
Метанол	0,05	0,6	—	—	Яд, горючий
Этанол	—	—	3,3	19,0	То же
Керосин	0,3	—	2,0	3,0	"

необратимая слепота вследствие атрофии зрительных нервов, а при отсутствии лечения — смерть от остановки дыхания. Из торговой сети метанол выдают только лицам, имеющим справку о том, что они знакомы с требованиями техники безопасности, которые необходимо соблюдать при использовании указанного реактива.

Для сохранения здоровья при пикнометрических анализах необходимо выполнять следующие несложные правила техники безопасности.

1. Проветривать каждый день лабораторию, открывая окна.

2. Проверять герметичность склянок с реактивами. Не проливать реактивы на стол.

3. Хранить бензин, бензол и толуол в склянках из темного стекла, в шкафах, дальше от нагревательных установок. Не ставить их рядом с концентрированной серной и азотной кислотами.

4. Для уменьшения загрязнения воздуха пользоваться специальной установкой для подачи жидкости в пикнометр под давлением по стеклянным или медным трубкам (см. рис. 7), или же наполнять пикнометры под тягой.

5. Во избежание пожара не мыть столы и полы тряпкой, смоченной в бензине. Не пользоваться открытым огнем. Оберегать от ударов пустую жестяную тару из-под бензина.

6. Не пользоваться для питья лабораторной посудой.

7. При чистке пикнометров надевать резиновые перчатки. Прежде чем снять перчатки, их необходимо вымыть под краном теплой водой, затем снять и после этого вымыть руки. Перед тем как надеть перчатки, рекомендуется осыпать их изнутри тальком. Обработанные метанолом пикнометры следует сушить под тягой.

8. Во избежание загазования зданий не следует сливать отходы реактивов в раковину. Опоражнив обработанные навески в канализационную систему также не разрешается. Их следует собирать в герметично закрывающиеся склянки и обезвреживать вне зданий.

9. Следить за исправностью электрооборудования. При обнаружении неполадок вызывать электромонтера.

10. Перед использованием стеклянных вакуумных эксикаторов тщательно проверить их полярископом. Эксикаторы с дефектами не выдерживают внешнего давления и разбиваются. Создание вакуума непосредственно в пикнометрах не допускается.

11. Перед применением новых реактивов следует спрашивать об их свойствах и о мерах охраны здоровья по соответствующим справочникам.

12. Все работы с жидкостью Туле необходимо выполнять под тягой, надевая на руки резиновые перчатки.

ПИКНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЧВ И ГРУНТОВ

Определение понятия «относительная плотность»

Чаще всего пикнометрический анализ применяется при определении относительной плотности твердой фазы почв и грунтов. В почвенной и смежных с ней науках вместо понятия «относительная плотность» повсеместно неправильно применяется понятие «удельный вес». Указанная путаница вызвана прежде всего тем, что единицы массы, веса и силы имели одинаковое название — килограмм. Укоренению неправильного понятия способствовало и то обстоятельство, что при соответствующем выборе единиц удельный вес равен плотности (на широте 45°). Не меньшую роль, очевидно, сыграл в этом способ установления массы исследуемого вещества взвешиванием.

В то время как в системе единиц СГС относительная плотность при точности определения ее до четвертого десятичного знака равнозначна плотности, то в новой системе (СИ) указанные величины различаются численно в тысячу раз. Причем величина относительной плотности вещества с переходом на новую систему не изменяется. Поэтому впредь понятие «относительная плотность твердой фазы» следует предпочесть понятию «удельный вес», а соответствующие единицы измерения применять согласно новой системе единиц (СИ). Это не должно составить особых трудностей для исследователей, так как порядок перехода и необходимые сведения о коэффициентах перевода уже в течение нескольких лет широко освещаются в метрологической литературе (Ивлев, 1964; Олейник, Широков, 1965; Козулин, Платолин, 1966).

Плотностью (ρ) вещества называется отношение массы (m) тела к его объему (V):

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Следовательно, плотность твердой фазы почв и грунтов представляет собой отношение массы твердой фазы к ее объему и измеряется в г/см^3 или кг/м^3 , в соответствии с применяемой системой единиц (СГС или СИ). Из уравнения явствует, что плотность — величина постоянная и не изменяется в зависимости от места ее определения.

Относительной плотностью (d) вещества принято называть отношение плотности вещества (ρ_2) при 293°К к плотности воды (ρ_1) при температуре 277°К :

$$d = \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

Когда относительная плотность определяется при других температурах, то это обычно указывают индексами. Например, если температура тела при определении его массы равна 288°К и плотность тела относят к плотности воды при 277°К , то следует записать $d_{\frac{288^\circ\text{К}}{277^\circ\text{К}}}$. Верхним индексом обозначают температуру исследуемого тела, нижним — температуру воды. Когда относительная плотность определена в стандартных условиях, индексами обычно не пользуются.

Относительная плотность — величина отвлеченная и не имеет размерности. Она показывает, во сколько раз плотность исследуемого тела больше или меньше плотности воды. Как и плотность, она не зависит от места ее определения, т. е. является постоянной величиной.

Из изложенного явствует, что под относительной плотностью твердой фазы почв и грунтов следует понимать отношение массы их твердой фазы (m_r) при 293°К к массе воды (m_B), заполняющей равный ей объем при 277°К :

$$d_r = \frac{m_r}{m_B}$$

Поскольку плотность твердой фазы образца в лабораторных условиях в пределах точности анализа практически не изменяется с изменением температуры, то указывать температуру, при которой была определена масса взятой для пикнометрического анализа навески, не обязательно.

Относительная плотность твердой фазы (d_r) является одним из важнейших физических свойств почв и грунтов. Характеризуя осредненную относительную плотность составляющих их механических элементов, она дает суммарное представление об их химическом и минералогическом составе и позволяет быстро выявить степень гетерогенности почвенной массы. Величина относительной плотности твер-

дой фазы входит во многие формулы для вычисления физических свойств почв и ее составных частей, таких, как скважность, осадка сооружений, скорость оседания частиц (в формуле Стокса) и т. д. Относительная плотность твердой фазы почв и грунтов является одним из тех немногочисленных физических показателей, которые можно определить с высокой точностью — до четвертого десятичного знака ($\pm 0,0005$).

Относительную плотность собственно почвенной массы с учетом ее пористости (без влаги) принято называть плотностью почвы (синонимы: кажущийся удельный вес почвы, удельный вес скелета почвы и объемный вес почвы). Однако правильнее было бы называть ее относительной плотностью сложения почвы или относительной парциальной плотностью почвы (D), т. е. плотностью в ее естественном сложении без воды. В случае если учитывается усадка, можно применять понятие «относительная плотность сложения высушенной почвы» ($D_{\text{выс. п}}$). Недостатком точных терминов является их громоздкость. Поэтому рациональнее пользоваться их буквенными обозначениями.

Разумеется, что в процессе перехода на новую систему единиц исследователю придется долгое время сталкиваться с термином «удельный вес» в его искаженном понимании. Поэтому следует помнить, что последний нельзя смешивать с истинным по содержанию понятием удельного веса тела (с удельной силой тяжести), т. е. с отношением силы тяжести (G) тела к его объему (V):

$$\gamma = \frac{G}{V}; \quad G = gm,$$

где g — ускорение силы тяжести;

m — масса тела.

Для определения ускорения силы тяжести применяются специальные приборы — гравиметры. Описание упомянутых приборов с теоретическим обоснованием их применения читатель найдет у П. Ф. Шокина (1960).

В отличие от плотности удельный вес является непостоянной величиной с единицей измерения дин/см^3 или н/м^3 . Его величина зависит от места определения (от географической точки на земле и высоты, а также местоположения тела в космическом пространстве). Например, одни и те же тела на земле и на луне имеют различный удельный вес. В космическом корабле на орбите удельный вес тел близок к нулю («в невесомом состоянии»). Это следует учитывать

при изучении физики поверхности других планет («космических грунтов и почв»).

Удельный вес, как выражение той силы, которая сообщается гравитационным полем единице массы, тесно связан с такими физическими процессами, как уплотнение почвенной массы, работа почвообрабатывающих орудий, затраченная на перемещение почвенных частиц, ветровая и водная эрозия и другие. Удельный вес (γ), или удельная сила тяжести по новой терминологии, связан с плотностью тела через уравнение

$$\rho = \gamma g \text{ дин/см}^3 (= 10 \text{ н/м}^3),$$

где g — ускорение силы тяжести. Это дает возможность пользоваться значением относительной плотности твердой фазы почвы при изучении указанных процессов. Поэтому почвоведы-физики уделяют большое внимание определению относительной плотности.

Пикнометрические методы определения относительной плотности твердых частиц

Из определения понятия «относительная плотность» выясняется, что для установления относительной плотности твердой фазы необходимо знать массу и объем твердой фазы средней навески, характеризующие исследуемый объект. Хотя определение массы не составляет особых трудностей, измерение объема, как мы в этом убедились в предыдущих главах, является значительно более сложным. Оно составляет содержание пикнометрического анализа. Преимущества и недостатки предложенных пикнометрических методов установления относительной плотности почв и грунтов определяются точностью измерения и расходом времени на анализ.

Все описанные в литературе способы измерения объема твердой фазы навески почв и грунтов относятся к различным методам определения относительной плотности. Их можно подразделить на весовые и объемные способы с применением неполярных и полярных жидкостей или газов. Описан также радиоактивный метод с применением эманации (Schoeneck, 1965).

Классическим способом является установление искомого объема по массе вытесненной воды с предварительным удалением воздуха из навески пробы кипячением (Рыжов, 1951;

Берзин, 1956; Александрова, Найденова, 1957; Ślusarczyk, Golembiowska, Golembiowski, 1965 и др.). Сюда же относится метод Митчерлиха, в котором кипение заменено откачкой воздуха в вакууме. Явление уплотнения воды на поверхности почвенных частиц делает указанные способы непригодными для почв и грунтов с большой удельной поверхностью (торф, глины, образцы из гумусового горизонта). К сожалению, многие авторы с этим не считаются. Из указанных способов можно рекомендовать метод Митчерлиха для определения относительной плотности песков и суглинков с незначительным содержанием органического вещества (генетические горизонты А₂, В, С и др.).

Наиболее универсальным является весовой метод определения с применением неполярной жидкости (четырёххлористый углерод, бензол, ксилол и др.) и с удалением воздуха в вакууме. К неполярным жидкостям можно отнести и бензин, содержащий незначительное количество соединений с постоянным дипольным моментом. Применение бензина предусмотрено ГОСТом 1581-49 для определения относительной плотности твердой фазы почв и грунтов с высоким содержанием растворимых в воде солей (солончаки) и коллоидов.

Хотя многими опытами и доказана непригодность воды для определения относительной плотности из-за сжимаемости ее под влиянием поверхностных сил твердой фазы, некоторые авторы все еще рекомендуют применять ее для анализа. А. Ф. Вадюнина и З. А. Корчагина (1961) считают, что использование неполярных жидкостей для определения относительной плотности твердой фазы почвы является отступлением от естественных условий и допускается лишь в случае засоленных почв, чтобы предотвратить растворение солей. Они утверждают, что в процессе адсорбции воды происходит уплотнение почвенных частиц. Указанное предположение противоречит известным законам термодинамики и молекулярной физики, согласно которым работа сорбции влаги совершается свободной энергией твердой поверхности. Уплотнение твердых частиц связано с изменением межмолекулярных и атомных расстояний в решетках кристаллов механических элементов. Для этого требуется приложение сил извне. Для примера можно указать на изменение плотности минералов в связи с изменением температуры. Поскольку сорбция влаги сопровождается выделением тепла, то, наоборот, теоретически возможен некоторый прирост объема кристаллов, но отнюдь не снижение. Для пикнометрического анализа возможное расширение кристаллов не имеет практического значения, так как измерение выполняется после выравнивания температур до определенного уровня (293°K).

Некоторые почвоведы придерживаются и такого взгляда, что раз уплотнение воды наблюдается в природе, то это явление следует воспроизвести и при анализе. Критика подобных взглядов изложена А. М. Васильевым (1952). Он совершенно правильно указывает, что уплотнение воды не имеет никакого отношения к относительной плотности твердой фазы почвы. Отрицательное влияние его связано с техническими условиями анализа. Объем пикнометра устанавливается по массе неуплотненной воды, а объем вытесненной навески воды — по массе уплотненной воды. Этим нарушается правильность измерения.

Вполне понятно, что исследователя может заинтересовать средняя плотность системы из механического элемента и пленки сорбированной влаги. Хотя прочно связанная влага обладает некоторыми свойствами твердого тела, ее не причисляют к твердой фазе из-за способности переходить в пар.

Поэтому мы считаем правильным выполнять пикнометрическое определение объема навески, необходимое для вычисления относительной плотности твердых частиц со значительной удельной поверхностью, весовым способом с неполярной жидкостью. Указанный метод описан во втором разделе настоящего пособия.

Предложенные в литературе объемные методы (Богуславский, 1930; Бахардинов, 1955; Савченко, 1959, 1963; Hallik, 1948; Heinonen, 1954; Gätke, 1958, Janert, 1958) предусматривают ускорение анализа. В пикнометр с навеской доливают жидкость из бюретки, и искомый объем находят по разности:

$$V = V_1 - V_2,$$

где V — искомый объем;

V_1 — объем пикнометра;

V_2 — расход жидкости.

Авторы объемных методов исходят из предположения, что предложенные ими жидкости способны вытеснять воздух при простом взбалтывании или постукивании. Наряду с ксилолом, бензином, четыреххлористым углеродом предлагаются и полярные жидкости — этанол (Heinonen, 1954), метанол (Gätke, 1958; Janert, 1958) и даже вода (Бахардинов, 1955). Нами было доказано, что взбалтывание не обеспечивает полного удаления воздуха, а это ведет к большим погрешностям. Однако в некоторых случаях ошибка от невытесненного спиртом воздуха может быть уравновешена ошибкой от сокращения объема спирта. В таком случае можно рекомендовать объемный метод определения отно-

сительной плотности со спиртом для вычисления пористости при изучении динамики строения почвы на стационарных участках.

Высокой продуктивностью отличается метод Гятке. Применение метанол-пикнометров его конструкции (см. рис. 3: 24) позволяет сократить затрачиваемое на одно определенное время до 5 минут.

Точность объемных методов можно повысить использованием четыреххлористого углерода. К сожалению, широкому внедрению этого реактива препятствует его дороговизна, а также высокая относительная плотность. Все другие наиболее распространенные жидкости требуют откачки воздуха.

Повышение испаряемости органических жидкостей в вакууме значительно увеличивает их расход на наполнение пикнометра, что приводит к уменьшению показателя искомого объема твердой фазы. Для устранения указанной погрешности С. Савченко (1963) рекомендует применять контрольный пикнометр, наполненный жидкостью, без почвы.

Объемный метод Бахардинова (1955) с водой можно рекомендовать лишь для крупнозернистых материалов, например для песка и гравия. Разумеется, что пикнометрическое определение влажности почвы выполняется с применением воды. Здесь вода незаменима.

К объемным методам следует также отнести и метод титрования с применением бензольно-бромформной смеси, разработанный венгерскими учеными (Секей, Партош, 1957). Недостатком указанного метода следует считать субъективность определения среднего значения искомой плотности исследуемой пробы.

Таким образом, во многих случаях более доступным и достаточно точным является весовой метод определения в бензине с применением вакуумной установки для откачки воздуха и ультратермостата для поддержания постоянной температуры.

Малая удельная теплоемкость бензина (0,5) и его значительное объемное расширение (0,008 на 1 град) делают необходимым применение ультратермостата, так как незначительные изменения температуры при наполнении пикнометров приводят к большим погрешностям в установлении искомого объема навески.

Большим недостатком бензина является сложность его состава. Наряду с неполярным компонентом бензин содержит и некоторое количество полярных соединений. Притом ненасыщенные углеводороды способны окисляться под влия-

нием различных факторов в смолистые соединения. Это обуславливает изменение исходной плотности бензина. Отрицательно влияет на конечный результат анализа способность бензина растворять некоторые составные части органического вещества почв и грунтов. Поэтому вопрос о том, какая жидкость наиболее подходит для пикнометрического анализа, нельзя считать решенным. При выборе жидкости необходимо исходить из свойств изучаемого материала и целей исследования. Для проверки пригодности пикнометрической жидкости желательно определить устойчивость получаемых результатов при условии изменения количества массы навески.

Косвенные методы определения относительной плотности

Пикнометрический способ можно назвать прямым методом определения относительной плотности твердой фазы. Помимо того, существует ряд косвенных методов. Все они дают лишь приблизительные величины и могут быть применены в работах, в которых не требуется большой точности. Ниже дается описание некоторых из них.

Р. Хейнонен (Heinonen, 1957, 1960) исследовал зависимость относительной плотности финских почв от содержания глины и органического вещества. Он установил линейную зависимость относительной плотности и объяснил это одинаковым минералогическим составом финских почв. Р. Хейнонен предложил следующее уравнение:

$$d = 2,697 + 0,0007x_1 - 0,0265x_2,$$

где d — относительная плотность твердой фазы почвы;
 x_1 — содержание глины в %;
 x_2 — содержание органического вещества.

Определения он выполнял объемным методом в метаноле.

Х. Сегеберг (Segeberg, 1955) предлагает для вычисления относительной плотности низинного торфа следующее уравнение:

$$d = 1,44 + 0,00987x,$$

где x — содержание в торфе золы в %.

Применение указанного уравнения ограничивается низкими болотами Германии и не может быть распространено на районы с другими природно-историческими условиями.

Нами изучалась зависимость относительной плотности почвы от содержания в ней органического и минерального вещества. Соответствующие уравнения и кривые для минеральных почв приведены на рис. 11 и 12 и для торфяно-болотных почв — на рис. 13 и 14.

Косвенным методом следует считать и извлечение величины относительной плотности из таблиц, обобщающих многочисленные анализы, в которых относительная плотность твердой фазы дана как функция механического состава, содержания органического вещества и характера почвообразующего материала. Примером может служить таблица, составленная Н. А. Качинским (1958) для установления срока отбора пробы суспензии при механическом анализе пипеточным методом.

Разумеется, что готовые таблицы имеют всегда некоторые преимущества перед уравнениями. Недостатком таблицы Н. А. Качинского является, по нашему мнению, то, что в ней вместо генетического горизонта приведена глубина взятия образца. Для почв и грунтов Эстонии используются две первые графы этой таблицы. Необходимо отметить, что относительная плотность заболоченных подзолистых почв значительно отклоняется от приведенных в таблице значений.

Р. Пантом составлена таблица для почв и грунтов Эстонии (Pant, 1962), из которой относительную плотность находят по механическому составу (см. табл. 16).

Определение плотности зерен минералов иммерсионным методом

Для определения плотности отдельных зерен минералов непосредственно в пикнометре необходимо иметь их в большом количестве, что часто невозможно. Поэтому минералоги пользуются так называемым иммерсионным методом. Сущность метода заключается в том, что вместо плотности самого минерала пикнометрическим способом определяется плотность разбавленной тяжелой жидкости, имеющей равную с минералом плотность. Указанное равество устанавливается по равновесному плаванию погруженного в жидкость минерала. Если исследуемые зерна минералов настолько малы, что не поддаются непосредственному наблюдению нево-

оруженным глазом, иммерсионный анализ выполняется под микроскопом (Smithson, 1961).

Техника анализа заключается либо в последовательном погружении исследуемого зерна минерала в сосуды с тяжелой жидкостью возрастающей плотности, либо в изменении плотности применяемого рабочего раствора. Последнее может быть достигнуто путем изменения его температуры или добавлением из бюретки отмеренного количества раствора с большей или меньшей плотностью (т. е. титрованием). Указанные способы весьма обстоятельно описаны в интересной книге Э. М. Бонштедт-Куплетской (1951).

Наиболее совершенным следует считать метод Каца (1962) с применением градиентов трубки. В последней с помощью градиента температур в ее концах создается строго определенная переменная плотность тяжелой жидкости, и суспендированные минералы распределяются в ней соответственно их плотности.

Наиболее часто применяется для этой цели жидкость Туле ($\text{HgJ}_2 \cdot \text{KJ}$), имеющая плотность 3,16 и хорошо растворимая в воде. Путем смешивания с водой из нее можно легко приготовить целый набор иммерсионных жидкостей с различной плотностью (меньше 3,16). Ввиду ядовитости этой жидкости, с ней следует обращаться осторожно и все работы выполнять под тягой, надев на руки резиновые перчатки.

Другая тяжелая жидкость — бромформ (CHBr_3 , плотность 2,90) хорошо растворяется в спирте, бензине и эфире, которыми и пользуются для приготовления необходимого набора разбавленных растворов. По сравнению с жидкостью Туле, вязкость бромформа значительно меньше и благодаря этому повышается чувствительность метода. Недостатком жидкости является ее высокая испаряемость и неустойчивость.

Определение плотности минералов с относительной плотностью свыше 3,16 можно выполнить с помощью жидкости Клеречи (относительная плотность 4,5). Однако эта жидкость неустойчива, очень дорога и дефицитна. Способы приготовления и регенерации всех вышеперечисленных жидкостей описаны в книге Э. М. Бонштедт-Куплетской (1951).

В последнее время разработаны рецепты новых, безвредных и устойчивых тяжелых жидкостей — М-44 с относительной плотностью 2,9 и М-45 с относительной плотностью 3,0 (Шабаева, 1957). Указанные жидкости отличаются, помимо того, высокой прозрачностью, легкой растворимостью и способностью регенерироваться выпариванием до требуемой концентрации.

Тяжелые жидкости используются в основном при разделении минералов на фракции по их относительной плотности. Соответствующая упрощенная методика описана П. М. Новиковым (1950).

К иммерсионному методу следует также отнести способ, предложенный Н. К. Разумовским (1952). Метод Разумовского не требует дорогостоящих тяжелых жидкостей, причем он пригоден для определения всего диапазона плотностей минералов. Сущность метода заключается в придании системе минерал + парафин плотности, равной плотности иммерсионной жидкости. В качестве последней можно использовать дистиллированную воду. Для массового анализа автор метода рекомендует применять раствор соды, относительная плотность которого при температуре 293°K равняется единице. Для приготовления указанной жидкости в одном литре дистиллированной воды растворяют 1—2 г соды и пикнометрически, с точностью до четвертого знака определяют относительную плотность раствора. Если плотность больше или меньше единицы, к раствору добавляют соответственно воду или соду. Плотность парафина должна быть также определена с точностью до четвертого знака. Для этого 100—200 г парафина расплавляют в фарфоровой чашке при температуре $363\text{—}373^{\circ}\text{K}$ и, погружая чашку в холодную воду, быстро его охлаждают. Плотность парафина определяется пикнометрически в спирте с известной плотностью.

Недостатком метода является необходимость в знании массы изучаемого зерна минерала. Этим исключается возможность применять указанный метод для определения плотности зерен малого размера.

Ход анализа следующий. Исследуемое зерно минерала взвешивают на обычных аналитических весах с точностью до 0,2 мг. Если масса минерала меньше 50 мг, то желательно определить ее на торзионных весах. Из парафина готовят маленький шарик и погружают в него исследуемое зерно. Отношение массы парафина к массе минерала примерно 7 : 1. Приготовленный таким образом шарик с минералом погружают в химический стакан с иммерсионной жидкостью. Необходимая температура (293°K) поддерживается помещением химического стакана с иммерсионной жидкостью в ванну ультратермостата. Обычно шарик всплывает на поверхность. Теперь с помощью острого ножа срезают избыток парафина до тех пор, пока относительная плотность системы минерал + парафин будет равняться единице, т. е. зерно будет плавать в жидкости в равновесном состоянии. При этом следует проверить, не появились ли на поверхности шарика воздушные пузырьки. Если появились, то их

следует удалить стеклянной палочкой. Затем шарик вынимают, ополаскивают дистиллированной водой, слегка подсушивают и взвешивают на аналитических весах.

Искомую плотность (d) вычисляют по формуле

$$d = \frac{m_1}{\frac{m_1}{d_{\text{ж}}} + \frac{m_2}{d_{\text{ж}}} + \frac{m_2}{d_{\text{п}}}}$$

где m_1 — масса зерна минерала;

m_2 — масса парафина;

$d_{\text{ж}}$ — относительная плотность иммерсионной жидкости;

$d_{\text{п}}$ — относительная плотность парафина.

Определение влажности

Для пикнометрического определения влажности почв и грунтов необходимо предварительно знать относительную плотность их твердой фазы. Определение выполняется в пикнометрах с более широкой шейкой. Сущность метода состоит в том, что искомую влажность находят по объему вытесненной навеской воды в пикнометре. Наряду с весовыми вариантами (Рукавишников, 1898; Дояренко, 1924; Грабовский, 1929, 1939; Иванова, 1933; Князюк, 1935; Низеньков, 1936; Польшин, 19486; Чуприн, 1955; Янакиев, 1956; Papadakis, 1941; Tovborg, 1954; Gheorghiu, Plesa, Blidaru, 1961) предложены и объемные (Богуславский, 1930; Ярковой, 1940; Jung, 1941).

Метод Богуславского (1930) предложен для определения влажности торфов. Необходимая для вычисления относительная плотность, если она неизвестна, определяется в том же приборе (см. рис. 3: 18). В пикнометр с торфом (100 г) доливают 800 см³ смеси нагретой воды со спиртом (333—343°K), и искомый объем находят по отсчету на уровнемере.

Более совершенный бюретометрический вариант объемного метода для пикнометрического определения влажности почвы и относительной плотности ее твердой фазы разработан А. Юнгом (Jung, 1941). Им предложен пикнометр со специальной бюреткой. Воздух откачивается. Расход жидкости измеряется с очень большой точностью (цена деления 0,002 мм).

Пикнометрическое определение влажности можно рекомендовать во всех тех случаях, когда требуется быстрое установление влажности немногочисленных образцов, особенно в полевых условиях, и отсутствует возможность применения более совершенных скорых методов (например, метод определения по изменению плотности спиртов и кислот). Примером могут служить такие работы, как контроль качества работ по уплотнению насыпей, обследование геологических и гидрогеологических условий строительства полевой партией, установление сроков и норм полива сельскохозяйственных культур, обследование почвенно-гидрологических условий сельскохозяйственных угодий и мелиорируемых земель почвенной партией и т. д.

Для пикнометрического определения влажности наиболее удобными являются разъемные пикнометры или пикнометры с укороченными широкими горлышками. При отсутствии таковых можно пользоваться и мерными колбами емкостью 250 и 300 мм, имеющими достаточно широкое горло.

Поскольку на анализ поступает влажная почва, то вытеснение воздуха не составляет особых трудностей. Из песков и супесей воздух легко удаляется ручным взбалтыванием. Для суглинков и глин в лабораторных условиях в целях повышения точности результатов желательно провести вакуумирование. В полевых условиях можно ограничиваться взбалтыванием.

В весовом варианте искомую влажность вычисляют по формуле

$$W = \frac{m_1(d-1) - dm_2}{dm_2} \cdot 100,$$

где m_1 — масса влажной почвы;

m_2 — разность масс пикнометра с водой и почвой и пикнометра только с водой;

d — относительная плотность твердой фазы почвы.

В объемных вариантах влажность вычисляют по формуле

$$W = \frac{Vd - m_1}{d(m_1 - V)} \cdot 100,$$

где V — измеренный объем взятой навески. Остальные обозначения те же.

Точность определения зависит от совершенства приборов и механического состава исследуемой почвы (Митрофанова, 1954). Когда пикнометрический анализ влажности выполняется с почвами, относительная плотность которых не определена, установление ее допускается по таблицам. Согласно исследованиям А. М. Васильева (1952), ошибка $\pm 0,03$ в относительной плотности обуславливает ошибку в определении влажности $\pm 1\%$.

Вычисление влажности значительно упрощено Д. Е. Польшиным (1948б). Он рекомендует следующую ведомость записей:

Масса колбы, г	Масса колбы с грунтом, г	Масса колбы с грунтом и водой, г	Масса колбы с водой, г	$m_2 - m_1$	$m_3 - m_4$	$\frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_4}$		Влажность почвы, %
m_1	m_2	m_3	m_4					
1	2	3	4	5	6	7	8	9

При вычислении результатов частное графы 7 умножают для песков на 0,624, для супесей на 0,639, для суглинков на 0,631, для глин на 0,635 и полученный результат записывают в графу 8. Влажность почвы находят вычитанием из числа, записанного в графе 8, единицы и умножением полученной разности на сто.

Определение общей пористости (скважности) почвы

Пикнометрический способ определения общей пористости (скважности) почвы основывается на непосредственном измерении объема твердой фазы почвенного образца, взятого из почвы буриком известного объема (50—100 см³). Положительная сторона метода заключается в необязательности знания относительной плотности почвы и возможности выполнения определения прямо в поле, что особенно важно в экспедиционных условиях. Впервые разработал пикнометрический метод для определения общей пористости почвы в 1915 г. А. Г. Дояренко (1963а). Он предложил для этой цели специальный пикнометр с разъемным дном и с переменной меткой на узкой шейке. Вместимость пикнометра 300 см³. Ход определения следующий: взятый буриком (100 см³) образец свежей почвы переносят через нижнее отверстие в пикнометр, закрывают отверстие стеклянным диском (дном) на резиновом кружке, плотно прижимая его с помощью спе-

циальных зажимов к медным рантам пикнометра. Затем прибор переворачивают и через его узкое горло приливают точно отмеренное количество спирта (300 см^3) определенной крепости. Содержимое пикнометра взбалтывают, открывая пробку, выпускают воздух и отмечают уровень спирта по шкале переменной метки. Пикнометр градуирован таким образом, что каждому делению на шейке соответствует 1 см суммарного объема почвы с содержащейся в ней водой. Количество воды вычисляют по изменению крепости спирта, которая устанавливается с помощью ареометра. Таким образом, метод А. Г. Дояренко является по существу комплексным. В почве одновременно определяются ее общая пористость, объемная влажность, пористость аэрации и коэффициент плотности (отношение объема твердой фазы почвы к объему взятого образца). Если относительная плотность почвы известна из таблиц, то нетрудно вычислить и относительную плотность сухой почвы, а также ее влажность в процентах к сухой почве. Определением скважности образцов, предварительно увлажненных до капиллярной влагоемкости, можно получить представление и о соотношении капиллярной и некапиллярной скважности (пористости) почвы (Дояренко, 1963б).

Лабораторный вариант пикнометрического определения общей пористости почвы разработан С. Савченко (см. раздел «Комплексный метод С. Савченко» в настоящем пособии).

Для определения пористости почвы предложены также портативные воздушно-напорные пикнометры (Torstensson, Eriksson, 1935; Page, 1948 и др.), именуемые часто «порозиметрами». Однако ввиду адсорбции воздуха и изменения его растворимости в почвенной влаге под давлением этот метод значительно менее надежен, давая завышенные результаты (Alten, Loofman, 1941).

Определение пористости и относительной плотности сухих агрегатов

Пористость и относительная плотность агрегатов — одни из важнейших агрономических свойств структуры почвы. Относительная плотность сухих агрегатов выражается отношением массы агрегатов к массе воды, заполняющей равный им объем при 277°K . Указанная величина находит применение при изучении развития процесса ветровой эрозии, вызванного распылением структуры почвы, а также при изучении деформации пахотного слоя обработкой. Пористость

представляет собой объем пустот внутри агрегата и выражается в процентах от всего объема агрегата. Она дает представление об участии исследуемых агрегатов в почвенных процессах. В агрегаты с низкой пористостью с трудом проникают корневые волоски, и содержащаяся в них влага мало доступна растениям. Поэтому, несмотря на неразмокаемость таких агрегатов в воде, с агрономической точки зрения они считаются менее ценными. По Н. А. Качинскому, отрицательные свойства проявляются уже при пористости агрегатов ниже 40%.

Пористость агрегатов вычисляется по формуле

$$n = 100 \cdot \left(1 - \frac{m}{V \cdot d} \right) \%,$$

где n — пористость агрегатов;

m — масса сухих агрегатов;

V — объем агрегатов;

d — относительная плотность твердой фазы агрегатов.

Таким образом, для вычисления пористости агрегатов необходимо знать их объем и относительную плотность твердой фазы. Определение относительной плотности уже рассматривалось в предыдущих главах. Остановимся теперь на методике определения объема агрегатов.

Объем агрегатов можно измерить тремя способами: пикнометрическим, волюметрическим и способом лиостатического взвешивания. Наиболее удобные и точные первые два. Известно, что волюметры, например Келея (Caley, 1930), Расселя (Russell, 1926), Уклонского (1940), Виленского (1945), Крохиной (Васильев, 1952), Димо (1949) и другие, по существу представляют собой сосуды, градуированные для непосредственного отсчета искомого объема. При обоих способах искомый объем исследуемого тела находят по объему вытесненной жидкости в сосуде. Поэтому волюметр следует в данном случае рассматривать как разновидность пикнометра с указанным устройством.

Более старые методы определения объема агрегатов (например, Крохиной) основаны на применении ртути, причем их авторы исходили из того, что ртуть неспособна проникать в поры агрегатов. Однако фактически ртуть частично заполняет крупные сквозные поры агрегата.

Современные методы пикнометрического определения объема агрегатов сводятся к их предварительной фиксации с последующим измерением объема зафиксированных агрегатов в пикнометре. Метод парафинирования (Качинский,

1931; Рыжов, 1937) состоит в пропитывании агрегатов горячим парафином с последующим пикнометрическим измерением их объема в этиловом спирте. Метод парафинирования в разработке М. Н. Польского рекомендован «Резолюцией совещания по координации и методике научно-исследовательских работ в области физики почв» (1964). Недостатком этого метода является изменение первоначального объема агрегатов, особенно влажных, вследствие испарения содержащейся в них воды. Источником ошибок служит и трудно учитываемая парафиновая пленка на поверхности агрегатов. Покрытие агрегатов пленкой парафина, как это рекомендуют А. М. Васильев (1952) в своем методе лиостатического взвешивания и Н. А. Димо (1949), не оправдывает себя, так как часть парафина все же успевает проникнуть в агрегаты. А. Ф. Тюлин (1936) рекомендует в качестве заполнителя агрегатов 10 %-ный раствор парафина в четыреххлористом углеороде. Согласно предложенному им методу, агрегаты выдерживают в указанном растворе 15 минут и осторожно перемешивают стеклянной палочкой. После этого их переносят на сито, дают избытку раствора стечь и определяют объем пикнометрически. Метод фиксации агрегатов пленкой из коллодия (Репу, 1964) также дает неудовлетворительные результаты, так как жидкости способны частично проникать через пленку.

Значительно более совершенной является методика определения пористости агрегатов, предложенная П. В. Вершининым и Н. В. Кириленко (Вершинин и др., 1959). Указанные авторы применяют капиллярное пропитывание агрегатов водой с последующим пикнометрическим измерением их объема в керосине. Вода, разумеется, образует на поверхности агрегатов более тонкую пленку, чем парафин. Этот способ удобен при определении пористости максимально набухших агрегатов. Однако капиллярное пропитывание не обеспечивает полного вытеснения воздуха из агрегатов. Насыщение под вакуумом — весьма сложное и далеко не всегда приводит к желательным результатам, особенно если вакуумированию подвергаются предварительно насыщенные водой агрегаты. Расширение прочно связанного воздуха действует разрушительно на строение агрегата. Само собой разумеется, что указанный метод совершенно непригоден для определения пористости сухих агрегатов.

Некоторые авторы рекомендуют насыщение агрегатов керосином без вакуума (Никольский, 1959, 1964; McIntire a. o., 1954; Kawaguchi, Toratani, 1958; Currie, 1966) или с применением его (Лытаев, 1966; Stirckling, 1955) и с последующим измерением их объема в керосине.

Величина пористости агрегатов зависит от их влажности. Например, согласно данным, приведенным Е. А. Дмитриевым (1961), суммарная агрегатная пористость в случае ильменно-луговой почвы при полевой влагоемкости равнялась 26,1%, а в состоянии общей влагоемкости только 16,5%. Поэтому необходимо разработать такие методы, которые позволяли бы устанавливать пористость агрегатов при любой влажности. Для этого желательно пользоваться такой жидкостью, которая химически не взаимодействует ни с водой, ни с твердой фазой почвы и при этом вытесняет воздух и хорошо заполняет все пустоты в агрегатах. Таким требованием соответствует четыреххлористый углерод. Сведения о свойствах указанного реактива приведены в первой главе настоящего пособия.

Ход определения следующий. Если определяется пористость сухих агрегатов, то последние сушат до постоянной массы под вакуумом над водопоглощающими реактивами (серная кислота, фосфорный ангидрид) в вакуумном эксикаторе. Во всех остальных случаях (воздушно-сухие и влажные навески) агрегаты обрабатываются непосредственно четыреххлористым углеродом. Для этого навески агрегатов в 10—15 г, взвешенные на технических весах, помещают в маленькую склянку с притертой пробкой. На дно склянки по ее стенке наливают четыреххлористый углерод и капиллярно насыщают им агрегаты. Затем доливают столько реактива, чтобы он покрывал агрегаты слоем толщиной 1—1,5 см. Для уменьшения расхода реактива на испарение склянка плотно закрывается притертой пробкой. Для полного вытеснения реактивом воздуха склянку слегка постукивают о полумягкое основание и оставляют на ночь. На следующий день агрегаты вынимают из склянки, слегка подсушивают, переносят в предварительно взвешенный и заполненный до половины объема пикнометр, закрывают пробкой и взвешивают снова на технических весах с точностью 0,01 г. Затем склянки заполняют до метки и еще раз взвешивают. Для этой цели удобны пикнометры с укороченной шейкой, такие, как Гей-Люсака и др.

Пористость сухих агрегатов вычисляют по формуле

$$\pi = \frac{m_4 - m_2}{m_1 + m_2 - m_3}$$

где π — пористость агрегатов в % к их объему;

m_1 — масса пикнометра, заполненного до метки реактивом;

m_2 — масса агрегатов, насыщенных реактивом;

m_3 — масса пикнометра с агрегатами и реактивом, заполненного до метки;

m_4 — масса исходных агрегатов.

В случае если агрегаты имеют различную степень влажности, берут точно такую же параллельную навеску и высушивают ее до постоянной массы.

Пористость таких высушенных агрегатов вычисляется по формуле

$$P = \frac{m_2 - m_4 + 1,59m_5}{m_1 + m_2 - m_3}$$

где m_5 — потеря в массе агрегатов от высушивания в граммах.

Остальные обозначения те же.

Приведенные расчетные формулы не содержат величин относительной плотности твердой фазы агрегатов и применяемой жидкости и поэтому необходимость в их предварительном определении исключается.

Определение пористости агрегатов удобно выполнять и в пикнометре Гятке объемным способом, что значительно сокращает расход времени на анализ. Для определения пористости крупных агрегатов, диаметр которых больше ширины шейки пикнометра, можно рекомендовать разъемный пикнометр Савченко (1963), пикнометр-волюметр Димо (1949) или пикнометры с широкими горловинами, такие, как Гей-Люсака, Губбарда, Губбарда-Кармика и другие. При отсутствии указанных пикнометров пористость крупных агрегатов можно определять и в мерных цилиндрах объемом 50 и 100 см³.

Некоторый интерес представляет применение в пикнометрическом анализе мелкого песка (Kuipers, 1961). В этом случае агрегаты в предварительной обработке не нуждаются. Многие авторы выступают против применения ртути (Димо, 1949; Вершинин и др., 1959; Vouyoucos, 1927), так как ртуть все же способна проникать в более крупные поры.

Определение емкости поглощения воздуха

На примере материала, изложенного в первой главе, видно, что для удаления поглощенного воздуха с поверхности почвенных частиц требуется приложить силу извне. Сила смачивания жидкостей, за исключением четыреххлористого углерода, не обеспечивает полного вытеснения воздуха. Чем

больше развита общая поверхность твердой фазы почвы, тем больше содержится в ней поглощенного воздуха. Разумеется, что сила, удерживающая молекулы воздуха, определяется их расстоянием от поверхности. В этом нетрудно было убедиться на примере вакуумного контроля, в основе которого лежит эффект Жамина. В ходе понижения давления поглощенный воздух сначала расширяется и затем, по достижении соответствующей степени энергетического уровня, освобождается. Это дает возможность применять пикнометрический анализ для количественного изучения емкости поглощения воздуха почвой, в результате чего создается также некоторое представление об ее удельной поверхности. Установлено также наличие корреляции между количеством поглощенного воздуха и емкостью поглощения почвы (Соболев, Чапек, 1930). Последняя выражается уравнением.

$$x = 25y + 0,8,$$

где x — содержание поглощенного воздуха;
 y — емкость поглощения по барю.

Впервые предложил пикнометрический анализ для определения заземленного воздуха С. Савченко (1963). Согласно его методу, искомый объем заземленного воздуха находят по разнице дополнительного расхода керосина из бюретки на заполнение контрольного пикнометра и пикнометра с почвой после их вакуумирования. Так как по методу Савченко анализу подвергаются большие комья, то в состав измеряемого заземленного воздуха входят не только рыхло и прочно связанный воздух, но и воздух, замкнутый в несквозных порах образца.

Более точным методом пикнометрического изучения емкости поглощения воздуха почвой является изложенный ниже весовой способ с применением воды, разработанный в лаборатории физики почвы Эстонского научно-исследовательского института земледелия и мелиорации (ЭНИИЗМ).

Приводим описание весового метода. Раскрошенную навеску в 20 г (сухую или с определенным содержанием влаги) вносят в пикнометр, заполненный наполовину водой, взбалтывают до прекращения выделения пузырьков и определяют объем навески так, как это было изложено при описании техники пикнометрического анализа в настоящем пособии. Затем из пикнометра сифоном сливают часть осветлевшей воды над осевшей навеской в другую посуду, которая закрывается крышкой. Пикнометр ставят в вакуумный эксикатор, и давление постепенно понижают до предела. Если уровень жидкости в пикнометре все же поднимется выше

метки, то давление в эксикаторе выравнивают до атмосферного и вакуумирование повторяют. После полного вытеснения поглощенного воздуха отлитую часть жидкости вливают обратно в пикнометр, проверяют полноту вытеснения воздуха по отсутствию движения мениска в вакууме и повторяют определение объема навески. Емкость поглощения воздуха равняется разнице объемов навески в первом и втором определении и измеряется в кубических метрах на 1 кг почвы. Удобнее всего приводить полученные данные в кубических сантиметрах на 100 г почвы.

Разумеется, поглощенный воздух имеет иную плотность по сравнению со свободным. Его количественное определение несколько усложняет также и явление сжимаемости воды в пикнометре. Поэтому полученные данные имеют относительный характер и могут быть использованы для сравнительного изучения емкости поглощения воздуха почвами.

При наличии пикнометров с градуированной шейкой (Димо, Ле-Шателье) или просто с приклеенной шкалой сравнительное изучение емкости поглощения может быть проведено и объемным способом. Для этого почву в пикнометре заливают водой, взбалтывают и дополняют водой до нижней метки. Затем пикнометр помещают в эксикатор и понижают давление до определенного уровня.

Следует выбрать такое отрицательное давление, при котором спокойное изменение уровня мениска становится заметным у всех испытуемых образцов и не выходит за пределы шкалы, а также исключается бурное выделение пузырьков. В противном случае навеску рекомендуется увеличить или уменьшить. Результаты анализа выражают изменение объема системы почва + воздух + вода при данном отрицательном давлении в см^3 на 100 г почвы.

Для получения абсолютных величин емкости поглощения воздуха почвами и грунтами анализ следует выполнять в воздушно-напорном пикнометре, причем навеску насыщают четыреххлористым углеродом. Искомую величину находят по изменению давления в приборе вследствие вытеснения поглощенного воздуха насыщающим навеску реактивом. Следует отметить, что данная область исследований является единственной, где воздушно-напорный пикнометр может быть успешно применен, по крайней мере с теоретической точки зрения. Во всех остальных случаях (определение влажности и пористости почв, плотности сорбированной воды) изменение плотности воздуха в процессе его десорбции вносит серьезные ошибки в получаемые результаты. В отличие от воздушно-напорного пикнометра, газовый пикнометр находит применение при определении плотности свободного почвенного воздуха.

Определение плотности сорбированной воды

В предыдущих главах было показано, что повышенная плотность воды в пикнометре служит источником ошибок при пикнометрическом измерении объема исследуемой навески. Вполне понятно, что сжимаемость системы вода + почва также является физическим свойством почвы и нуждается в количественном определении. Знание плотности сорбированной воды необходимо при вычислении дифференциальной пористости почвы по Качинскому. На возможность применения пикнометрического анализа для изучения явления сорбции воды впервые указал Г. Наттинг (Nutting, 1936).

Согласно пикнометрическим исследованиям В. Респондека (Respondek, 1958), средняя плотность воды зависит не только от толщины пленки на поверхности почвенных частиц, но и от физических и химических свойств почвы. Так, например, относительная плотность сорбированной воды при увеличении влажности почвы в интервале от 2 до 10% изменяется соответственно от 1,853 до 1,317 для почв на базальте, в пределах 1,514—1,134 для красноцветных почв, 1,525—1,080 для почвы на глинистом сланце, 1,636—1,064 для аллювиальной почвы и 1,602—1,127 для лёссовидного суглинка. В. Респондек показал, что плотность сорбированной влаги возрастает с ростом емкости поглощения, увеличением влагоемкости, гумусности, т. е. при показателях, которые являются функцией удельной поверхности или наоборот, и уменьшается с увеличением содержания в почве железа. Притом, согласно Респондеку, строение кристаллической решетки имеет второстепенное значение. Это связано, по всей вероятности, с характером поверхности. Согласно исследованиям У. Швертмана (Schwertmann, 1962), химическая структура поверхности почвенных частиц относительно однородная. До 50% ионов, составляющих поверхность, являются ионами О и ОН. В свете упомянутой работы В. Респондека актуальность определения плотности сорбированной почвой влаги значительно возросла.

Плотность сорбированной воды легче всего можно вычислить по величине сжимаемости системы вода + почва. Для этого пикнометрическим способом (взвешиванием) устанавливают объем исследуемой навески в воде и в бензине. Разница между двумя определениями и составляет искомый объем сжатой воды. Объем, занятый водой в пикнометре, равняется

$$V = V_1 + V_2,$$

где V_1 — объем свободной воды в пикнометре;

V_2 — объем сорбированной воды в пикнометре.

После замены в этой формуле объемных величин массой тела получаем:

$$V = d_1 m_1 + d_2 m_2,$$

где m_1 — масса свободной воды;

d_1 — относительная плотность свободной воды;

m_2 — масса сорбированной воды;

d_2 — относительная плотность сорбированной воды.

Следовательно,

$$V_1 + V_2 = d_1 m_1 + d_2 m_2.$$

Отсюда

$$d_2 = \frac{V_1 + V_2 - d_1 m_1}{m_2}.$$

Поскольку количество сорбированной воды является функцией удельной поверхности твердой фазы почвы, то последняя может быть охарактеризована степенью сжимаемости системы почва + вода (в г на 100 г почвы). Этим повышается значение изучения сжимаемости воды в почвенных исследованиях.

Уже Ф. Цункер (Зауербрей, 1927) установил, что между относительной плотностью, определенной водой, и удельной поверхностью твердой фазы почвы существует зависимость. Удельная поверхность возрастает пропорционально плотности (рис. 8). Цункер предложил следующую формулу для минеральных почв:

$$d = 2,652 + bW_h,$$

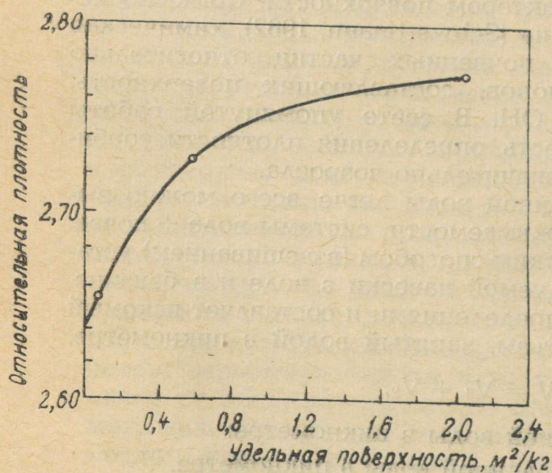


Рис. 8. Кривая зависимости между относительной плотностью твердой фазы почвы и ее удельной поверхностью (по Цункеру).

где 2,652 — относительная плотность кварцевого песка;
b — константа (для 40 минеральных почв, исследованных Ф. Цункером), равная 0,01167;
 W_h — максимальная гигроскопичность по Э. А. Митчерлиху.

Ф. Цункер правильно считает, что установленная им корреляция обусловлена сжатием воды на поверхности почвенных частиц, т. е. сокращением объема жидкой фазы.

Зная относительную плотность и коэффициент, можно вычислить удельную поверхность (S) по формуле

$$S = 4W_h = 4 \left(\frac{d - 2,652}{b} \right) (\text{м}^2).$$

Константа «b» зависит от химических и физических свойств исследуемой навески, и ее каждый раз нужно экспериментально устанавливать для группы объектов, сходных по указанным свойствам. Это нелегкая задача.

Если же пользоваться не относительной плотностью твердой фазы, а величиной сжимаемости воды в пикнометре, то необходимость в константе отпадает.

В. В. Охотин (1946), исследовавший зависимость величины сжимаемости воды от состава поглощенных оснований, приходит к противоположному заключению. Он считает, что определение величины сжимаемости по уменьшению объема системы почва + вода представляется невозможным ввиду того, что указанное уменьшение является не только функцией удельной поверхности, но зависит и от других свойств почвы, в первую очередь от состава поглощенных оснований. На изменение показателя относительной плотности, определенной водой, в зависимости от замещения одних катионов другими указал и С. С. Морозов (1946).

Нам кажется, что для получения более или менее сравнимых данных о сжимаемости воды и охарактеризования относительной удельной поверхности твердой фазы достаточно предварительного насыщения навесок каким-либо одним катионом.

Американские ученые Ф. Лоу и Д. Андресон (Low, Anderson, 1958) возражают против определения плотности воды методом сопоставления данных удельного объема, полученных с применением воды и какой-либо неполярной жидкости. Они считают, что о взаимодействии неполярных жидкостей с почвой не имеется еще достоверных данных. Эти ав-

торы предлагают для определения плотности сорбированной воды новый метод, основывающийся на сравнительном изучении общей плотности системы почва + вода при различном соотношении указанных компонентов. В своих опытах они применяли суспензию глины с концентрацией от 0,02 до 0,14 г сухого вещества на 1 см³ воды. Для эвакуации воздуха пикнометры Ренье с навесками выдерживались под вакуумом при 343°K в течение 12 часов. Перед тем как долить пикнометры водой, навески насыщались в течение двух часов парами от налитой на дно эксикатора воды. Все это совершалось под вакуумом. В опыте использовалась свежekiпяченая и деионизированная вода. Сопоставляя концентрацию глины с общей плотностью, указанные американские авторы доказали, что вода свыше воздушно-гигроскопического состояния имеет плотность, равную плотности свободной воды. Эти авторы находят, что указанный метод неприменим при изучении плотности более тонких водяных пленок.

Описанный метод представляет большой интерес для проверки пригодности различных реактивов в качестве пикнометрических жидкостей.

В другой работе те же авторы (Anderson, Low, 1958) делают попытки измерить плотность сорбированной влаги воздушным пикнометром своей конструкции и приходят к заключению, что плотность сорбированной влаги несколько меньше плотности свободной влаги, Ясно, что эти авторы в данном случае заблуждаются.

Комплексный метод С. Савченко

Недавно С. Савченко (1963) разработал новый комплексный пикнометрический способ определения влажности, относительной плотности твердой фазы и сухой почвы (объемного веса), пористости, заземленного воздуха и предельной влагоемкости почв и грунтов по одному образцу. Пикнометр его конструкции представляет собой стакан с хорошо притертой крышкой, в которую запаены две трубки. Вся операция сводится к двум взвешиваниям образца и трем заполнениям пикнометра керосином. Анализ выполняется при любой влажности и пересчитывается на сухую массу образца. Влажность определяется обычным термостатным методом, и пикнометр служит в качестве сушильного стаканчика. Если используется образец, по которому определялась предельная влагоемкость (способом пористой пластинки), то величина влажности равняется предельной влагоемкости.

Запарафинированные образцы освобождают от парафина, переносят в стакан пикнометра и взвешивают на технических весах с точностью 0,01 г. Открытые пикнометры с образцами ставят в термостат и сушат при 378°К до постоянной массы (что устанавливается по контрольным взвешиваниям одного-двух пикнометров). Пикнометры с сухими образцами заполняют керосином по стенке из бюретки конструкции С. Савченко и ставят в вакуумный эксикатор для откачки воздуха. Туда же ставят один контрольный пикнометр с керосином без почвы для определения потерь от испарения жидкости. Чтобы избежать выбрызгивания содержимого пикнометра, давление в сосуде снижается постепенно. По прекращении выделения пузырьков давление выравнивают до атмосферного, пикнометры вынимают и заполняют снова до метки. Расход керосина записывают. Затем керосин из пикнометра выливают через одну из трубок в крышке пикнометра и заполняют в третий раз до метки, записывая расход. Разница между объемом пикнометра и расходом керосина на третье заполнение дает объем (V_3) исследуемого термостатно-сухого образца (а). Относительная плотность (объемный вес) сложения почвы (D) равняется:

$$D = \frac{a}{V_3}$$

Относительную плотность твердой фазы находят по формуле

$$d = \frac{a}{A_0 - A_1 - V_1 + K}$$

где A_0 — объем пикнометра;

A_1 — расход керосина на заполнение пикнометра с образцом;

V_1 — дополнительный расход керосина на заполнение пикнометра без почвы после вакуумирования.

K — расход керосина на дополнительное заполнение пикнометра с образцом после вакуумирования;

Пористость вычисляют обычным способом, по данным относительных плотностей сложения почвы и ее твердой фазы. Количество заземленного воздуха (B) находят по разнице

$$B = V_1 - K \text{ см}^3.$$

Разумеется, разъемность пикнометра на две части (на стакан и крышку с измерительными трубками) снижает точность измерения объема, как это было установлено С. Сав-

ченко, до $\pm 0,05$. Ошибки могут быть и большими, если крышка пикнометра не будет каждый раз в одном и том же положении, а также если нарушится герметичность между крышкой и стаканом. С. Савченко рекомендует смазывать притертую часть крышки глино-глицериновой мазью.

Определение плотного остатка

Зависимость плотности почвенного раствора и грунтовых вод от их плотного остатка (Димо, 1937; Дашевский, 1959; Шафибеков, 1960) делает принципиально возможным применение пикнометрического анализа для определения указанной величины при изучении засоленности почв. Пикнометрический способ определения с применением жидкостных пикнометров отличается большей точностью по сравнению с методом гидростатического взвешивания на весах Фестваля, предложенным Н. А. Димо, и не требует сложных приборов. Однако он уступает методу гидростатического взвешивания в скорости выполнения анализа.

Чувствительность метода снижается с понижением степени засоленности почвы, что было показано С. И. Долговым и А. А. Житковой (1952) в отношении метода Н. А. Димо. Наилучшие результаты получаются, когда засоление вызвано или одним видом соли, или же смесью солей с постоянным соотношением компонентов. Этим же недостатком, однако, страдают и электрометрические методы (Авакян, 1957). Вследствие значительной трудоемкости (приготовление раствора, взвешивание) по сравнению с электрометрическими методами пикнометрический метод определения плотного остатка не может быть рекомендован для массового анализа.

Когда тип засоления известен и отсутствует необходимость в массовом выполнении анализов, например при изучении приморских засоленных почв таежной зоны, имеющих незначительное распространение, плотный остаток почвенного раствора и грунтовых вод может быть определен пикнометрическим способом. Для нахождения искомой величины плотного остатка можно пользоваться таблицами Н. А. Димо (1937). Для хлоридно-сульфатного или сульфатного засоления Л. И. Дашевским (1959) предложена следующая формула:

$$x = (a - 1) \cdot \frac{10^3}{8},$$

где x — процент содержания солей в почве;

a — относительная плотность водной вытяжки.

Для вычисления степени минерализации грунтовых вод тем же автором дана формула

$$x = (a - 1) \cdot 1,04 \cdot 10^3,$$

где x — степень минерализации грунтовых вод в г на 1 л;

a — относительная плотность воды.

Коэффициенты $\frac{10^3}{8}$ и $1,04 \cdot 10^3$ установлены автором экспериментально для водных вытяжек при соотношении воды и почвы 1,25 : 1 и для грунтовых вод при температуре 288°K в условиях хлоридно-сульфатного и сульфатного засоления Чуйской долины Киргизии.

Выписка из таблицы Н. А. Димо для водных вытяжек при отношении воды к почве 1 : 2 в условиях хлоридного засоления приведена в виде табл. 12.

Таблица 12

Зависимость плотного остатка (в г на 1 л) почвенного раствора в условиях хлоридного засоления при температуре 288°K

Относительная плотность	Плотный остаток	Относительная плотность	Плотный остаток	Относительная плотность	Плотный остаток
1,0001	0,15	1,0006	0,89	1,0011	1,62
1,0002	0,30	1,0007	1,02	1,0012	1,76
1,0003	0,44	1,0008	1,18	1,0013	1,92
1,0004	0,59	1,0009	1,32	1,0014	2,04
1,0005	0,74	1,0010	1,48	1,0015	2,20

Примечание. Если относительная плотность раствора определяется при нормальной температуре 293°K, то следует ввести поправку —7.

Пикнометрическое определение плотного остатка значительно упрощается, если вместо жидкостного пикнометра применять гидростатический (рис. 5 : 65). Для ускорения опораживания прибора нижнюю часть U-образной трубки можно снабдить краном. Искомую плотность находят по формуле

$$d = \frac{\Delta_{\text{в}}}{\Delta_{\text{ж}}},$$

где, $\Delta_{\text{в}}$ — разность уровней дистиллированной воды;

$\Delta_{\text{ж}}$ — разность уровней исследуемого раствора.

Для определения одну из U-образных трубок заполняют до половины дистиллированной водой, а другую — исследуемым раствором. Затем аспиратор соединяют с атмосферным воздухом и, подняв его, вытесняют часть воздуха из резинового шланга. Трехходовый кран закрывают и аспиратор ставят на прежнее место. С помощью трехходового крана систему из U-образных трубок соединяют с аспиратором. Вследствие разрежения столбы воды и исследуемого раствора во внутренних коленах поднимаются пропорционально их плотности на различный уровень и уравнивают отрицательное давление в системе.

Определение механического состава

Механический анализ с отбором пробы суспензии связан с трудоемкой операцией выпаривания. Поэтому при ускоренных методах содержание механических фракций предлагается определять по относительной плотности взятой пробы суспензии (Батурин, 1938; Инструкция по проведению гранулометрического анализа грунтов ускоренным методом, 1963). Суспензия может быть приготовлена любым из общепринятых методов. Пикнометрический способ применяется в грунтоведческих лабораториях (Гипроводхоз) и выполняется с помощью пипетки объемом в 100 см³. Концентрация суспензии 2—3%. Все расчетные данные пикнометрического анализа механического состава основываются на сравнительных определениях массы воды и суспензии, взятых в одинаковом объеме. Поэтому при использовании в качестве пикнометра пипетки следует обратить внимание на то, чтобы техника заполнения и опораживания пипетки была одинаковой. Набор суспензии рекомендуется начинать с таким расчетом, чтобы половина времени, необходимая для заполнения пипетки, опережала время пипетирования, предусмотренное соответствующими таблицами. Содержимое пипетки сливают в стаканчик и взвешивают с точностью до 0,01 г. Порции воды, использованные для ополаскивания пипетки, в стаканчик не сливают, а отбрасывают. Процентное содержание фракции в суспензии определяется по формуле

$$x = \frac{d}{d-1} (m_1 - m_2) \frac{V_1}{V_2 \cdot m} \cdot 100^*$$

* Буквенные обозначения в данной формуле изменены в соответствии с обозначениями, принятыми в настоящей книге.

где d — относительная плотность почвенных частиц;
 m — термостатно-сухая навеска почвы, взятая для анализа;
 m_1, m_2 — массы суспензии и воды в объеме пипетки;
 V_1, V_2 — объемы всей суспензии и пипетки в см^3 .

Научный сотрудник агрофизического института В. Е. Владимиров (1964) сконструировал прибор для автоматического отбора почвенной суспензии (рис. 9). Прибор снабжен приемными пикнометрами особого устройства. Каждый из них имеет пару горловин. Меньшая горловина соединена с заборником проб выводной эластичной трубкой. Большая горловина снабжена пробкой и контактным поплавковым уровнемером, соединенным с электромагнитным вентилем. Прибор работает по заданной временной программе программирующего устройства. Взабалтывание суспензии в сосуде осуществляется электромагнитной мешалкой на дне сосуда. Прибор значительно ускоряет пикнометрический анализ механического состава почво-грунтов и повышает его точность. К сожалению, он производится еще не выпускается и изготавливается по индивидуальному заказу в опытно-экспериментальных приборостроительных мастерских.

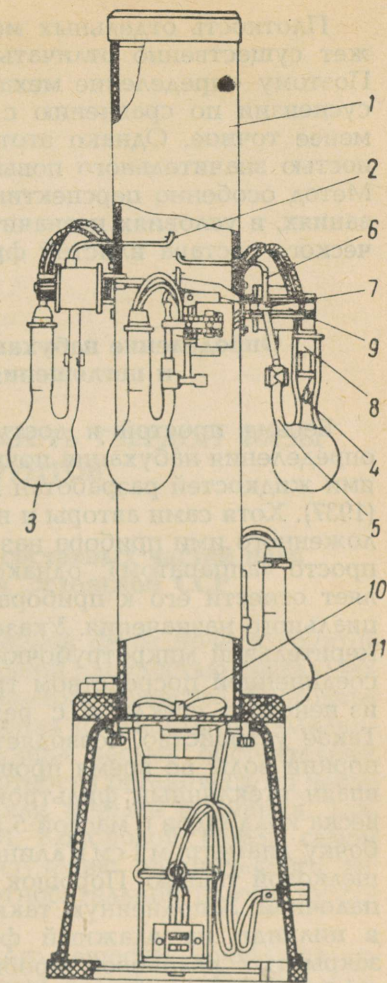


Рис. 9. Прибор для отбора проб почвенной суспензии (Владимиров, 1964).

1 — сосуд для почвенной суспензии; 2 — заборники пробы; 3 — пикнометр; 4 и 5 — горловины пикнометра; 6 — эластичная трубка; 7 — зажим; 8 — контактный поплавковый уровнемер; 9 — электромагнитные вентили; 10 — лопастная мешалка; 11 — вращающийся магнит.

Плотность отдельных механических фракций почвы может существенно отличаться от плотности всего образца. Поэтому определение механического состава по плотности суспензии по сравнению с обычным пипеточным методом менее точное. Однако этот недостаток окупается возможностью значительного повышения продуктивности анализа. Метод особенно перспективен в территориальных исследованиях, в условиях незначительного изменения минералогического состава илистой фракции.

Определение набухания почвенных коллоидов и поглощения ими жидкостей

Весьма простой и доступный пикнометрический метод определения набухания почвенных коллоидов и поглощения ими жидкостей разработан Г. Винтекорном и Л. Д. Бавером (1937). Хотя сами авторы и не применяют в отношении предложенного ими прибора названия «пикнометр», называя его просто «аппаратом», однако устройство последнего позволяет отнести его к приборам типа микропикнометров специального назначения. Указанный пикнометр состоит из измерительной микротрубочки (1 см^3) с делениями $0,002 \text{ см}^3$, соединенной посредством трехходового крана с цилиндром из иенского стекла и с резервуаром воды (см. рис. 3:29). Такое устройство позволяет впускать в пикнометр новые порции воды во время процесса сорбции. На дне цилиндра впаян стеклянный фильтровальный диск. Исследуемая навеска коллоидов с массой 5 г помещается в стеклянную трубочку диаметром 1 см и длиной 2 см, закрытую снизу тонкой шелковой тканью. Порошок слегка уплотняется стеклянной палочкой. Заполненную таким образом трубочку помещают в цилиндр на влажный фильтровальный диск. Цилиндр закрывают резиновой пробкой, снабженной капиллярной трубочкой. Другой капилляр вставляется в свободный конец измерительной трубочки. Такое устройство пикнометра обеспечивает равномерное распределение давления в обоих концах прибора и сводит к минимуму испарение жидкости. Измерение выполняется в воздушном термостате или в ультратермостате при постоянной температуре. Количество поглощенной жидкости отмечают по перемещению мениска в измерительной трубочке. В случае многократного впуска воды из резервуара для насыщения одной навески все отсчеты суммируют.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПОЧВ И ГРУНТОВ

Относительная плотность составных частей почв и материнских пород Эстонской ССР

Относительная плотность твердой фазы почв и грунтов является осредненной относительной плотностью составляющих их органического и минерального вещества. Благодаря усилиям минералогов относительная плотность преобладающих почвенных минералов изучена весьма обстоятельно. Изучению же относительной плотности органического вещества почвы исследователи уделяли меньше внимания. Так, например, в монографии М. М. Кононовой (1963), самом крупном труде, посвященном изучению органического вещества почвы, данные об его относительной плотности совершенно отсутствуют.

В литературе для органического вещества почвы различными авторами приводятся разные величины. Первые данные были опубликованы Шюблером (Schübler, 1833). Согласно ему, относительная плотность органического вещества составляет 1,370. П. Фегелер (Vageler, 1909) приводит значения 1,23—1,51. Более широкий интервал дан в работе Г. Робинсона (Robinson, 1951) — 1,2—1,7.

По А. Ф. Вадюниной, Э. А. Корчагиной (1961) и А. М. Васильеву (1952), относительная плотность органического вещества составляет 1,20—1,40, согласно же Н. Н. Никольскому (1964) и Э. Китсе (Kitse и др. 1959) — 1,40—1,80. Такие расхождения связаны, по всей вероятности, с расхождениями в методике определения, а также с различным содержанием в гумусе золы. Количество золы в гумусе колеблется

и может в некоторых случаях превышать 10% (Flaig, Scheffer, Klamroth, 1955). Плотность гуматов без катионов будет несомненно меньше, чем с катионами.

В табл. 13 приведена относительная плотность наиболее распространенных в почвах минералов по данным разных авторов.

Таблица 13

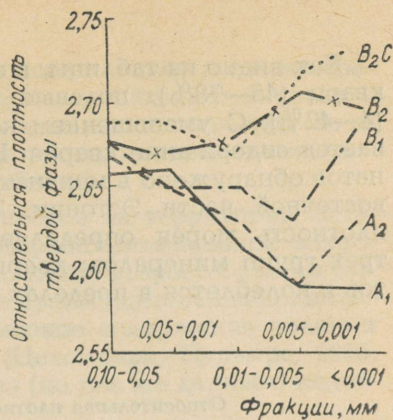
Относительная плотность важнейших почвенных минералов по данным литературы

Название минерала	По Schüller (1965)	По Вадюниной и Корчагиной (1961)	По другим авторам
Авгит	—	3,30—3,60	—
Аллофанит	1,9	—	2,03
Альбит	2,62	2,62—2,65	—
Анортит	2,75	2,74—2,76	—
Арагонит	2,95	—	2,93
Биотит	2,8 —3,2	2,70—3,10	—
Гипс	2,2 —2,4	2,31—2,33	—
Доломит	2,85—2,95	2,80—2,99	—
Кальцит	2,6 —2,8	2,80—2,99	2,711
Каолинит	2,6 —2,1	2,60—2,63	2,54—2,60
Кварц	2,65	2,65—2,66	—
Лимонит	—	3,40—4,60	—
Микроклин	2,54—2,57	2,54—2,57	—
Монтмориллонит	1,73	2,00	2,50—2,60
Мусковит	2,78—2,88	2,76—3,00	—
Нонтронит	—	2,27—2,29	1,70—1,90
Оливин	3,3 —4,2	—	—
Олигоклаз	2,65	—	—
Ортоклаз	2,53—2,56	2,50—2,62	—
Роговые обманки	3,3 —3,5	3,00—3,50	—

Относительная плотность механических фракций почвы на примере подзолистой почвы приведена в работе Н. А. Качинского (1958), откуда нами заимствован соответствующий рисунок (рис. 10). По Е. М. Сергееву (1952), относительная плотность глинистых фракций, не содержащих органических веществ, 2,75—2,85.

Наиболее распространенными материнскими породами в Эстонской ССР являются морены. Различаются три разновидности морен: 1) белесовато-серая рихвовая морена северной Эстонии, 2) серо-бурая или желто-серая рихвовая суглинистая морена центральной Эстонии и 3) красно-бурая супесчаная или суглинистая морена южной Эстонии.

Рис. 10. Относительная плотность механических фракций дерново-подзолистой и иловато-пылевой почвы (Качинский, 1958).



Некоторое представление об их минералогическом составе можно получить из работ А. Раукаса (1961, 1962), откуда мы заимствовали соответствующие данные (табл. 14).

Таблица 14

Минералогический состав морен Эстонской ССР по данным мелкопесчаной фракции (По А. Раукасу, 1961)

Состав	Среднее для всей Эстонии	В различных районах				
		Острова	Северная Эстония		Южная Эстония	
			северо-западная часть	северо-восточная часть	юго-западная часть	юго-восточная часть
Легкая фракция (относительная плотность <2,89)						
Кварц	63,93	45,79	59,08	58,28	75,77	78,84
Полевые шпаты	14,89	9,30	9,68	24,97	15,17	14,32
Карбонаты	17,01	42,71	18,99	12,20	6,05	4,67
Биотит	1,16	0,57	1,72	1,37	1,10	1,02
Мусковит	0,96	0,64	0,73	1,97	0,84	0,61
Глауконит	0,75	—	3,62	0,07	0,03	0,03
Хлориты	0,06	—	0,15	0,09	0,06	0,02
Остальные минералы	1,79	0,99	6,03	1,05	0,43	0,49
Тяжелая фракция (относительная плотность >2,89)	0,66	0,56	1,0	0,67	0,53	0,47

Как видно из таблицы, в эстонских моренах преобладают кварц (45—78%), полевые шпаты (9—25%) и карбонаты (4—42%). С уменьшением количества карбонатов увеличивается содержание кварца. Наибольшее содержание карбонатов обнаружено в моренах на островах, а кварца — в юго-восточной части Эстонии. Таким образом, относительная плотность морен определяется соотношением указанных трех групп минералов; кварца, полевых шпатов и карбонатов и колеблется в пределах 2,68—2,72 (табл. 15).

Таблица 15

Относительная плотность материнских пород
и органического вещества
(По данным автора)

Наименование материала	Относительная плотность
Белесовато-серая рихвовая морена северной Эстонии	2,68—2,71
Рихвовая суглинистая морена центральной Эстонии	2,70—2,72
Красно-бурая суглинистая морена южной Эстонии	2,68—2,70
Пески различного происхождения	2,63—2,68
Глины различного происхождения	2,73—2,79
Гумус из дерново-карбонатной почвы	1,215
Органическое вещество из торфяно-перегнойной низинно-болотной почвы	1,262
Органическое вещество из среднеразложившегося торфа	1,348
Органическое вещество из альварной почвы	1,407
Органическое вещество из плохо разложившегося торфа	1,412
Сенная мука	1,590
Корни из различных почв	1,60—1,85
Мука из торфообразователей	1,8
Торф (сфагнум), степень разложения 15%	1,463
То же, " " 20%	1,494
Опилки березы	1,422
" ольхи	1,426
" сосны	1,430
" ели	1,446

Илистая фракция морен представлена в основном гидро-слюдами (Пиррус, Раукас, 1963).

Другие материнские породы сложены песками и глинами различного происхождения и в торфяно-болотных почвах — торфом.

Относительная плотность эстонских песков и их минералогический состав изучены весьма обстоятельно в связи с проектно-изыскательскими исследованиями сырьевой базы стеклодувных заводов и предприятий строительных материалов (силикат, кирпич, черепица, бетон).

Распространение кварцевых песков на территории Эстоний ограничено несколькими разрабатываемыми месторождениями кембрийского и девонского возраста. Пески четвертичного и девонского возраста преимущественно полимиктовые, и для них характерно высокое содержание полевых шпатов, в основном ортоклаза (Цехомский, Пальме, 1960; Palmre, 1946). Содержание железа (по тем же данным) колеблется в пределах 0,5—5,0%.

В зависимости от минералогического состава относительная плотность песков находится в пределах 2,63—2,68. Преобладают пески с относительной плотностью 2,64, хотя средняя относительная плотность составляет 2,66. Указанная величина с вероятной ошибкой $\pm 0,010$, приведена также в «Справочнике по мелиорации» (Pant, 1962). Более высокие значения относительной плотности характерны для песков со значительным содержанием железа, особенно для оглеенных разновидностей. Это объясняется несколько большей плотностью восстановленных соединений железа. Так, например, относительная плотность Fe_2O_3 и FeO соответственно 5,24 и 5,70. Согласно данным Н. Г. Иовенко (1960), относительная плотность боровых песков из нижних горизонтов достигает 2,70.

Минералогический состав глин по сравнению с песками менее изучен. Нам известно, что они содержат много песка и пыли и поэтому относятся скорее к алевритам, чем к глинам. В ленточных глинах алевритовая часть выделяется в виде более светлых полосок и состоит преимущественно из кварца и полевых шпатов. Среди минералов в глинах преобладают гидрослюды. Повсеместно обнаружены монтмориллонит и каолинит, но их содержание не превышает 10% (Дилакторский, 1963).

К сожалению, в литературе даются весьма различные значения относительной плотности глинных минералов, что понижает достоверность этих данных и лишает возможности пользоваться ими в почвенных исследованиях. Так, для монтмориллонита в литературе приведены следующие величины относительной плотности: 2,5196 (Oakes, 1958), 2,83 (Bradley, 1959), 2,78 (Mackenzie, 1959), 2,74 (Makower, а. о. 1937). Имеющиеся расхождения связаны, очевидно, с трудностями выделения их в чистом виде. Данные об относительной плотности гидрослюд в литературе отсутствуют. Можно предпола-

гать, что они несколько тяжелее кварца. Однако Лоу и Андерсон (Low, Anderson, 1958) предполагают, что относительная плотность глин пока еще не известна. Все же можно с уверенностью предположить, что плотность коллоидов несколько выше плотности всего образца, за исключением образцов из гумусового горизонта (Makower a.o., 1937).

Относительная плотность глин в Эстонской ССР колеблется примерно в пределах 2,73—2,79, увеличиваясь с повышением содержания илистой фракции и степени оглеенности. Поэтому относительная плотность глин с глубиной увеличивается. Сравнительно высокая относительная плотность объясняется обилием гидрослюд и малым содержанием в глине легких минералов — монтмориллонита и каолинита. Полученные данные несколько выше, чем у Г. Робинсона — 2,6—2,7 (Robinson, 1951), и значительно ниже данных Е. М. Сергеева (1952) — 2,75—2,85.

Нами была определена относительная плотность органического вещества различного происхождения (табл. 15). Оказалось, что относительная плотность органического вещества тем выше, чем меньше степень его разложения. Наибольшая относительная плотность (1,590—1,8) была установлена у сухого вещества растительного материала, не затронутого еще процессом разложения (сенная мука из ежи сборной, корни, торфообразователи).

Для определения относительной плотности органического вещества почвы навески ее были окислены 6%-ной перекисью водорода. Относительная плотность органического вещества (d) вычислялась по формуле

$$d = \frac{m_1 - m_2}{m_1 d_1 - m_2 d_2}$$

где m_1 — масса исходной навески;

m_2 — масса остатка после обработки;

d_1 — обратная величина относительной плотности исходной навески («относительный объем»);

d_2 — обратная величина относительной плотности остатка;

Так как полное окисление органического вещества перекисью водорода невозможно (Гедройц, 1955) и минеральная часть (зольные элементы) остается в остатке, то полученные значения характеризуют среднюю относительную плотность доминирующих фракций органического вещества без входящих в их состав минеральных компонентов. Указанные

значения для образцов торфяных низинно-болотных и альварной маломощной почв составляют 1,412—1,348, для хорошо разложившейся торфяно-перегнойной низинно-болотной почвы — 1,262 и для минеральной почвы — 1,215.

Ввиду того что наличие ионов кальция может привести к образованию некоторого количества щавелевокислого кальция от обработки почвы пергидролем, то при более точных исследованиях желательнее навески предварительно декальцинировать (Martin, 1954).

Относительная плотность твердой фазы минеральных почв и грунтов

Минеральными почвами называются все почвы, в которых преобладает масса минеральной части. Пополнение запасов органического вещества идет в основном за счет разложения подземных частей растений. Относительная плотность твердой фазы минеральных почв и грунтов Эстонии колеблется от 2,00 (богатые органическим веществом почвы) до 2,80 (глины и горизонты в глеевых почвах).

Таблица 16

Средняя относительная плотность твердой фазы почв и грунтов Эстонской ССР
(По данным литературы)

Наименование	Относительная плотность	Ошибка	Литературный источник
Песок	2,66	±0,010	Pant (1962)
Супесь	2,70	±0,017	
Суглинок	2,71	±0,020	
Глина	2,74	±0,027	
Завалуенный суглинок	2,68	—	
Гравий, галька	2,65—2,80	—	
Известняк	2,70	—	
Почва, богатая гумусом	2,4 — 2,5	—	Olli (1962)
Заторфованная почва	2,0	—	
Торф низинный	1,52—1,63	—	
Торф верховой	1,40—1,57	—	
Кембрийские глины	2,64—2,85	—	
Девонские глины	2,72—2,79	—	
Ленточные глины	2,68—2,77	—	
Девонские песчаники	2,65 2,66	—	
Ленточные пески	2,66	—	
Пески	2,66	—	
Морены	2,66—2,73	—	
Плитняк	2,70—2,89	—	

Первые данные о средней относительной плотности твердой фазы почв и грунтов Эстонии с различным механическим составом приведены Р. Пантом (Pant, 1962) и В. Олли (Olli, 1962; см. табл. 16). В «Агроклиматическом справочнике» (1960) приведены примеры изменения относительной плотности твердой фазы главнейших почвенных типов по профилю. Во всех этих случаях анализы выполнялись с водой.

Большое влияние на величину относительной плотности оказывает содержание в почве органического вещества (табл. 17). Чем больше почва содержит органического вещества, тем меньше ее относительная плотность. Согласно Э. Китсе и А. Пихо (Kitse, Pihõ, 1959), с повышением содержания органического вещества на 1% относительная плотность снижается на 0,1.

Таблица 17

Зависимость плотности твердой фазы почвы от содержания в ней органического вещества
(По данным автора)

Содержание гумуса по Тюрину, %	Относительная плотность, определенная с применением бензина
0 — 1,5	2,62—2,76
1,5— 4,0	2,55—2,63
4,0— 6,0	2,50—2,60
6,0— 7,0	2,45—2,55
7,0— 9,0	2,40—2,44
9,0—10,0	2,30—2,40
10,0—15,0	2,23—2,32
15,0—20,0	2,10—2,25

Величина 0,1 явно преувеличена. По нашим исследованиям, с повышением содержания в почве органического вещества на 1%, при наличии его в почве от 0 до 9%, средняя относительная плотность твердых частиц почвы снижается на 0,03, что выражается уравнением регрессии

$$y = 2,68 - 0,03x \quad (r = -0,84, \sigma = \pm 0,05; \text{рис. 11}).$$

При более высоком содержании органического вещества (свыше 9%) отмечено снижение относительной плотности на 0,02. Указанная зависимость выражается следующим уравнением регрессии:

$$y = 2,50 - 0,0163x \quad (r = -0,82, \sigma = 0,08; \text{рис. 12}).$$

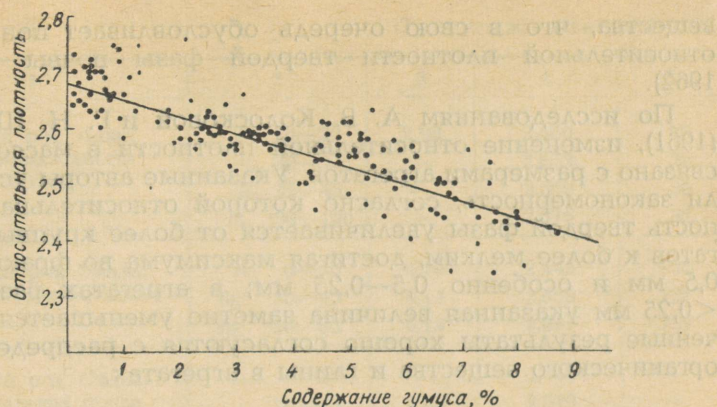


Рис. 11. Корреляция между относительной плотностью твердой фазы минеральных почв и содержанием в них гумуса (<9%).

Полученные нами данные очень близки к результатам Р. Хейнонена (Heinonen, 1954), который вывел для финских почв уравнение

$$y = 2,69 - 0,022x \quad (r = -0,958).$$

Таким образом, утверждение Н. Д. Пустовойтова и Н. И. Шилина (1966) о том, что хозяйственная деятельность человека не изменяет плотности твердой фазы почвы, является необоснованным. Так, например, распашка целины сопровождается понижением в почве содержания органического

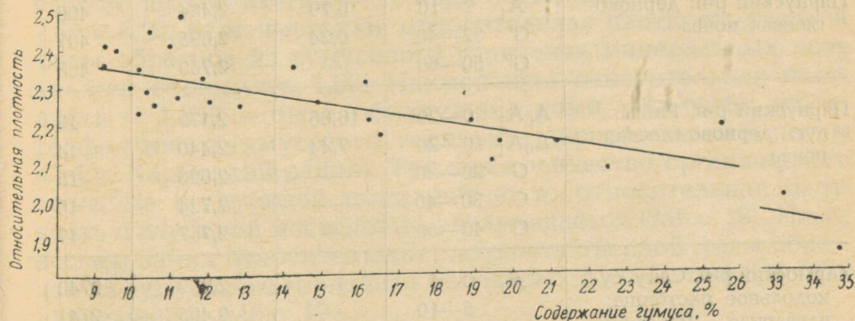


Рис. 12. Корреляция между относительной плотностью твердой фазы минеральных почв и содержанием в них гумуса (>9%).

вещества, что в свою очередь обуславливает понижение относительной плотности твердой фазы почвы (Реппо, 1962).

По исследованиям А. В. Колосковой и Г. Н. Щукиной (1961), изменение относительной плотности в массе почвы связано с размерами агрегатов. Указанные авторы установили закономерность, согласно которой относительная плотность твердой фазы увеличивается от более крупных агрегатов к более мелким, достигая максимума во фракции 1—0,5 мм и особенно 0,5—0,25 мм; в агрегатах размерами <0,25 мм указанная величина заметно уменьшается. Полученные результаты хорошо согласуются с распределением органического вещества и глины в агрегатах.

Таблица 18

Относительная плотность твердой фазы некоторых почв Эстонии
(По данным автора)

Место взятия образца и название почвы	Горизонт и глубина, см	Содержание гумуса по Тю- рину, %	Относи- тельная плотность	№ образ- ца
1	2	3	4	5
Пярнуский р-н, Рийса, поле; дерново-глеевая почва	A ₁ 0—30	5,31	2,464	18
	B 20—40	—	2,705	19
	B 50—70	—	2,694	20
	G 70—90	—	2,700	21
Пярнуский р-н; дерново- глеевая почва	A ₁ 2—10	6,79	2,484	406
	G' 32—40	0,34	2,695	407
	G'' 50—60	—	2,760	408
Пярнуский р-н, Рийса, луг; дерново-глеевая почва	A ₀ A ₁ 0—20	16,66	2,170	13
	A ₀ A ₁ 10—20	7,44	2,440	14
	G 20—30	—	2,620	15
	G 30—40	—	2,724	16
	G 40—50	—	2,767	17
Харьюский р-н, Саку, су- ходольное пастбище; альварная маломощ- ная почва	A ₁ 0—5	—	2,292	2740
	5—10	—	2,405	2741
	10—15	—	2,466	2742
	15—20	—	2,505	2743
	20—25	—	2,525	2744

1	2	3	4	5
Пярнуский р-н, Леви; дерново-подзолисто- глеевая почва	A ₁ 0—20	2,98	2,560	28
	A ₂ 30—32	—	2,652	29
	B ₁ 35—45	—	2,509	30
	G 80—100	—	2,675	32
Пярнуский р-н, Силла; дерново-глеевая почва	A ₁ 0—20	4,40	2,445	735
	Bg' 30—45	0,14	2,659	736
	Bg'' 60—80	0,14	2,697	737
Пярнуский р-н, Силла; аллювиальная почва	A ₁ 0—20	—	2,448	—
	20—40	2,85	2,579	—
	40—60	2,83	2,586	—
	60—80	2,15	2,651	—
	80—100	2,20	2,616	—
Пайдеский р-н, Койги; дерново-карбонатная оподзоленная почва	A ₁ 10—15	—	2,573	1937
	A ₂ 40—47	—	2,659	1938
	B 75—80	—	2,661	1939
	C 100—115	—	2,700	1866
	C 120—140	—	2,720	1867
Пайдеский р-н, Амбла; дерново-карбонатная выщелоченная почва	A ₁ 4—8	4,78	2,582	2429
	A ₁ 16—20	2,75	2,644	2430
	A ₁ B 36—40	—	2,692	2431

Если наименьшие значения для минеральной и органической частей, взятых отдельно, составляют соответственно 2,60 и 1,20, то наименьшая относительная плотность твердой фазы образцов из гумусового горизонта минеральных почв должна составлять 1,90. Наименьшая относительная плотность — 1,859 — была обнаружена нами у образца из заторфованного гумусового горизонта дерново-глеевой почвы (Саку, Хартюский район). Так как количество органического вещества с глубиной понижается, то относительная плотность с глубиной постепенно увеличивается (табл. 18). Итоги исследования относительной плотности твердой фазы образцов из гумусового горизонта некоторых почв Эстонской ССР приведены в табл. 19.

Самое большое значение относительной плотности — 2,792 — обнаружено нами у образцов ленточной глины (Пярнуский район, колхоз «Октобри выйт»).

Относительная плотность твердой фазы образцов из гумусового горизонта различных почв Эстонской ССР
(По данным автора)

Наименование почвы	Относительная плотность	
	предельные значения	преобладающая
Дерново-глеевые	1,85—2,65	2,35—2,53
Альварные маломощные	2,00—2,59	2,40—2,55
Заболоченные дерново-подзолистые	2,15—2,63	2,50—2,60
Дерново-глееватые	2,25—2,66	2,45—2,60
Аллювиальные	2,30—2,63	2,45—2,60
Дерново-карбонатные (типичные, выщелоченные и оподзоленные)	2,40—2,63	2,57—2,61
Дерново-подзолистые	2,44—2,65	2,58—2,62

В подзолистых почвах распределение относительной плотности по почвенному профилю носит несколько иной характер. Увеличение ее наблюдается до иллювиального горизонта. Относительная плотность твердой фазы образцов из верхнего слоя последнего несколько меньше, чем из подзолистого горизонта. Затем снова отмечается повышение плотности твердой фазы почвы с глубиной.

Относительная плотность твердой фазы торфяно-болотных почв

Торфяно-болотной почвой называется верхний, деятельный слой торфяной залежи, примерно до глубины 30—40 см, в котором находятся живые корни растений. Она целиком состоит из органического вещества. Минеральные вещества, обнаруживаемые в торфе после сжигания, в основном также растительного происхождения, т. е. входят в состав органического вещества остатков болотных растений.

Относительная плотность твердой фазы торфа определяется его химическим составом, характеризующимся большим количеством разнообразных химических соединений. Количественно в них преобладают соединения, входящие в состав остатков растений-торфообразователей: лигнин, целлюлоза, гемицеллюлоза и другие вещества. В элементарном составе всех этих соединений преобладает углерод, количество которого возрастает по мере разложения торфообразо-

вателей в торфогенном слое (Лукошко, Раковский, 1963). Плотность чистого углерода в виде активного угля, определенная различными авторами, колеблется от 1,45 (Williams, 1920) до 1,84—2,129 (Harkins, Erving, 1921; Cude, Hulett, 1920).

Наиболее характерным компонентом торфа являются высокомолекулярные гуминовые вещества, фульвокислоты и гуминовые кислоты, составляющие у тростниковых торфов примерно 40—45% от всей массы, у древесных торфов не более 37% и у пушицево-сфагновых торфов 26,6—30%. Эти вещества образуются и накапливаются в процессе торфообразования. Вторую характерную группу составляют битумы (10—15%). Об относительной плотности указанных соединений мы знаем очень мало. Совершенно отсутствуют данные об относительной плотности гуминов и лигнина.

Относительная плотность известных природных органических соединений колеблется в преобладающих случаях от 0,700 до 1,600 (среднее 1,120). В табл. 20 приведены относительные плотности некоторых органических соединений, входящих в состав торфов.

Таблица 20

Относительная плотность некоторых органических соединений, обнаруженных в торфах

Название соединения	Относительная плотность
Сахара	1,540—1,588
Целлюлоза	1,27 —1,61
Крахмал	1,500
Парафин очищенный	0,907—0,915
Щавелевая кислота	1,653
Лигноцериновая кислота	0,821
Акриловая кислота	1,068
Смолы, воски, жиры (битумы)	0,890—1,040
Аспарагин	1,543

По данным об относительной плотности органического вещества и минеральных торфяно-болотных почв, приведенным в табл. 15, можно предполагать, что в процессе гумификации происходит уменьшение плотности органического вещества. Эта закономерность, по всей вероятности, обязана усложнению строения органического вещества в процессе гумификации и вымывания минеральных элементов.

По данным Н. А. Галыбина (Кулаков, 1947), относительная плотность твердых частиц верхового торфа колеблется в пределах 1,29—1,61 и низинного торфа — 1,31—1,57. К сожалению, не указано, каким способом определялась относительная плотность. Кажется, что приведенные данные несколько преуменьшены, особенно в отношении нижнего предела. Это можно объяснить неполным удалением воздуха из навесок.

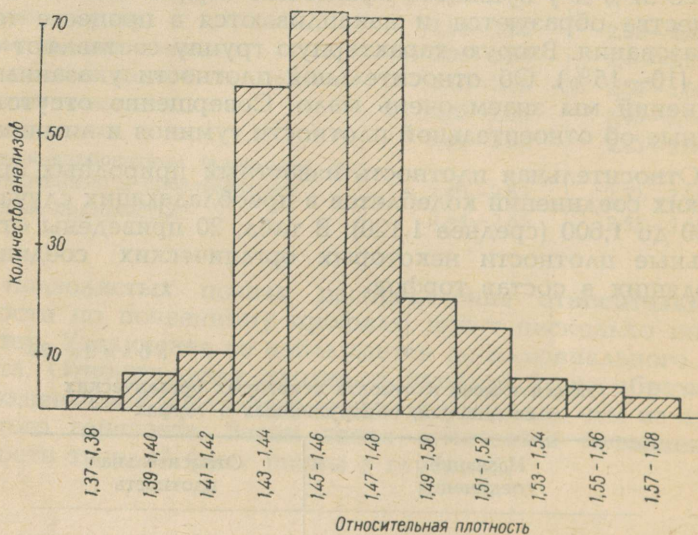


Рис. 13. Гистограмма относительной плотности твердой фазы торфяно-болотных почв Эстонии (по данным анализов отдела почвоведения ЭНИИЗМ).

Э. Китсе и А. Пихо (Kitse, Piho, 1959) приводят для торфяно-болотных почв Эстонии относительную плотность в интервале 1,40—1,65. Близкие результаты получены и нами. Согласно нашим данным, относительная плотность твердых частиц торфа колеблется в зависимости от химического состава образующих его органических соединений и зольности в пределах 1,40—1,58. Преобладают торфяно-болотные почвы с относительной плотностью 1,43—1,48 (рис. 13). Указанному интервалу соответствует зольность торфа от 1 до 12,5%. Чем больше зольность торфа, тем выше его относительная плотность. В редких случаях встречаются очень высокие величины. Так, например, относительная плотность твердых частиц образца с зольностью 36,7 составляла 1,70. Относительная плотность золы достигает 3,0—3,3. Нужно отметить,

что приведенная величина значительно выше действительной, так как окиси зольных элементов имеют большую величину, чем соединения, которыми они представлены в торфе. Например, относительная плотность металлического кальция 1,55, минерала кальцита 2,711, а окиси кальция 3,37. Последнее обстоятельство препятствует определению относительной плотности органического вещества торфа по разнице между относительной плотностью торфа и золы.

Под влиянием хозяйственной деятельности человека (осушение и обработка почвы) степень разложения торфа и его зольность увеличиваются, что приводит к повышению относительной плотности твердой фазы торфа (Таске, 1929; Томберг, 1957; Гетов, 1963).

Как показывают наши исследования, для переходных и низинных болот Эстонии коррелятивная связь между относительной плотностью и зольностью твердых частиц торфа выражается уравнением:

$$y = 0,008x + 1,38 \quad (r = 0,62, \sigma = \pm 0,03; \text{рис. 14}).$$

Необходимо отметить, что для верховых болот такой строгой связи не обнаружено, что обусловлено большим колебанием плотности органического вещества. С уменьшением зольности это колебание усиливается.

Относительная плотность 1,50 и больше указывает на значительную примесь в торфяно-болотных почвах песка и глины. Высокие значения характерны и для образцов, содержащих болотные руды и известь.

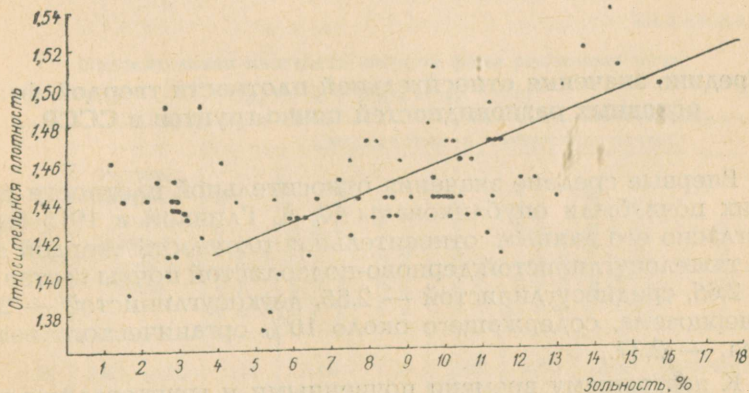


Рис. 14. Корреляция между относительной плотностью твердой фазы торфяно-болотной почвы и ее зольностью.

Зависимость относительной плотности твердых частиц
низинного торфа от зольности
(Segeberg, 1955)

Зольность, %	Число опреде- лений	Средняя относи- тельная плотность	Максимальное отклонение единичного определения
0—5	21	$1,48 \pm 0,01$	$\pm 0,3$
5—10	65	$1,50 \pm 0,01$	$\pm 0,7$
10—15	57	$1,56 \pm 0,01$	$\pm 0,07$
15—20	35	$1,58 \pm 0,01$	$\pm 0,07$
20—30	24	$1,68 \pm 0,01$	$\pm 0,07$
30—40	19	$1,76 \pm 0,02$	$\pm 0,08$
40—50	19	$1,87 \pm 0,02$	$\pm 0,08$
50—60	10	$2,00 \pm 0,05$	$\pm 0,16$
60—70	5	$2,10 \pm 0,03$	$\pm 0,07$

Для сравнения приведем данные Х. Сегеберга (Segeberg, 1955) о зависимости относительной плотности торфа от его зольности (табл. 21). Данные получены на основе анализа образцов низинных болот Германии.

Следует отметить, что зольность свыше 20% является сверхвысокой и практически встречается редко.

Последние два значения в табл. 21 — 2,00 и 2,10 — относятся уже к минеральным заболоченным почвам с высоким содержанием сырого гумуса, которые в условиях Эстонской ССР встречаются крайне редко.

Средние значения относительной плотности твердой фазы основных разновидностей почво-грунтов в СССР

Впервые средние значения относительной плотности русских почв были опубликованы К. Д. Глинкой в 1915 году. Согласно его данным, относительная плотность твердой фазы тяжелосуглинистой дерново-подзолистой почвы составила 2,65, среднесуглинистой — 2,65, легкосуглинистой — 2,64 и чернозема, содержащего около 10% органического вещества, — 2,37.

К настоящему времени почвенными и грунтоведческими лабораториями накоплен обширный материал об относительной плотности почти всех основных типов почво-грунтов нашей страны. Однако значительная часть его получена с

применением в качестве пикнометрической жидкости воды и используется лишь для решения вопросов местного значения. Преобладающая часть этого материала не опубликована или опубликована частично в виде физической характеристики исследуемого объекта (Висоцкис, 1963; Гришина, 1964 и многие другие). Из трудов обобщающего характера необходимо отметить работы Д. Е. Польшина (1948а), С. А. Сидякина (1939), Н. А. Качинского (1958), Н. А. Цытовича (1963) и В. П. Ушкалова (1955). Н. А. Качинским разработаны средние значения относительной плотности твердой фазы основных типов почв СССР в связи с определением их механического состава по его методике (табл. 22). С. А. Сидякиным обобщены средние значения относительной плотности твердой фазы низинного и верхового торфа в зависимости от их степени разложения и зольности (табл. 23). Н. А. Цытович принимает за среднее значение относительной плотности почво-грунтов 2,65 при вариантности 2,5—2,8. Д. Е. Польшин приводит для грунтов, не содержащих органического вещества и водорастворимых солей и не вскипающих при пробе соляной кислотой, следующие средние значения относительной плотности:

для песков	2,66	с вероятной ошибкой	$\pm 0,010$
„ супесей	2,70	„	„ $\pm 0,017$
„ суглинков	2,71	„	„ $\pm 0,020$
„ глин	2,74	„	„ $\pm 0,027$

Таблица 22

Относительная плотность твердой фазы различных почв

(По Н. А. Качинскому, 1958)

Глубина, см	Легкие кварцевые почвы всех типов	Суглинистые и глинистые почвы						Солонцы
		подзолистые и серые лесные	черноземы обыкновенные и тучные	черноземы южные	каштановые почвы	бурые почвы и черноземы Кавказа	красноземы первичные, не смытые	
0—20	2,60—2,65	2,60	2,40	2,55	2,60	2,65	2,60	Величины брать по типу той почвы, в зоне которой они залегают
0—40	2,65	2,65	2,50	2,60	2,65	2,70	2,65	
40—100	2,65	2,70	2,65	2,65	2,70	2,70	2,75	
>100	2,65	2,70	2,70	2,70	2,75	2,75	2,80	

Относительная плотность верхового и низинного торфов

(По С. А. Сидякину, 1939)

Степень разложения, %	Зольность, %										
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	25
5	1,57	1,59									
10	1,56	1,57	1,56	1,57	1,59	1,60	1,62	1,64	1,65	1,67	1,71
15	1,54	1,56	1,55	1,56	1,57	1,59	1,61	1,62	1,65	1,66	1,70
20	1,53	1,54	1,54	1,55	1,57	1,58	1,60	1,61	1,63	1,65	1,69
25	1,51	1,53	1,52	1,53	1,55	1,56	1,58	1,59	1,61	1,63	1,67
30	1,50	1,51	1,51	1,52	1,54	1,55	1,57	1,58	1,60	1,62	1,66
35	1,48	1,50	1,50	1,51	1,53	1,54	1,56	1,58	1,59	1,61	1,65
40	1,47	1,48	1,48	1,49	1,51	1,52	1,54	1,56	1,57	1,59	1,63
45	1,45	1,47	1,47	1,48	1,50	1,51	1,53	1,55	1,56	1,58	1,62
50	1,43	1,45	1,46	1,47	1,49	1,50	1,50	1,54	1,55	1,57	1,61
55	1,41	1,43	1,45	1,47	1,48	1,50	1,51	1,53	1,55	1,57	1,61
60	1,40	1,41	1,43	1,45	1,46	1,43	1,50	1,51	1,53	1,55	1,59

Автор установил, что в совокупности значения относительной плотности изученных им грунтов подчиняются несимметричному бимоминальному распределению, весьма близкому к нормальному гауссовому и практически совпадающему с последним у суглинков. Указанное положение подтверждается исследованиями и других авторов (табл. 24; Ушкалов, 1955). На основе своих исследований, в отличие от Б. М. Гуменского (1965), Д. Е. Польшин считает, что во многих случаях средние значения относительной плотности можно взять из таблиц, например для расчетных формул при определении общей пористости грунта, ее влажности и скорости частиц в воде.

Таблица 24

Модальное и среднее значения относительной плотности твердой фазы грунтов

(По В. П. Ушкалову, 1955)

Грунт	Значение относительной плотности		Средние квадратичные отклонения	
	модальное	среднее		%
Песчаногалечник	2,66	2,67	0,0079	0,29
Песок	2,66	2,67	0,0055	0,21
Супесь	2,70	2,70	0,0097	0,36
Суглинок	2,71	2,71	0,0087	0,32

ПРИМЕНЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Изучение неоднородности вещественного состава профиля

Послойное определение плотности твердой фазы почвогрунтов является одним из наиболее доступных способов изучения степени неоднородности их вещественного состава. Почвы, развитые на одночленных моренных наносах, отличаются довольно равномерным распределением плотности исходного материала по профилю. Под влиянием почвообразовательного процесса происходит дифференциация вещественного состава почвы, что отражается в послойном изменении средней плотности ее твердых частиц. Характерным является постепенное увеличение плотности с глубиной (см. табл. 18). Нарушение указанной последовательности является признаком многочленности материнской породы или же свидетельствует о механическом нарушении естественного сложения почво-грунта деятельностью человека. Однако у некоторых почв, например у буроземов, плотность твердой фазы с глубиной почти не изменяется (Krol, 1961).

Плотность твердой фазы почвы может послойно изменяться также под влиянием перемещающего действия землероющих животных. Б. Д. Абатуров и Л. О. Карпачевский (1966) воспользовались величиной относительной плотности при изучении влияния кротов на перемещение почвенных частиц и установлении срока, необходимого для регенерации почвы.

Для выражения степени неоднородности вещественного состава могут быть использованы величины среднего квад-

ратичного отклонения, дисперсии и девиаты, получаемые в результате вариационно-статистической обработки аналитического материала. Соответствующая методика изложена в доступной форме Е. А. Дмитриевым в сборнике «Агрофизические методы исследования почвы». Образцы для изучения степени неоднородности распределения вещественного состава в почвенном профиле следует брать через каждые 10 см по крайней мере из пяти точек в горизонтальном направлении и до конца профиля в вертикальном направлении.

Относительная плотность твердой фазы на картограммах водно-физических свойств почв

При территориальном исследовании водно-физических свойств почв определение плотности их твердой фазы является обязательным, и соответствующие относительные значения входят в легенды составляемых картограмм. Количество необходимых повторных определений зависит от степени однородности минералогического состава почвообразующих пород. Согласно исследованиям Н. Д. Пустовойтова и Н. И. Шилина (1966) на примере дерново-слабоподзолистых и среднеподзолистых почв южной Эстонии, 3—5-кратная повторность определения относительной плотности является достаточной, причем на выделенном почвенном контуре с близкими водно-физическими свойствами закладываются не более 1—2 разрезов (21—113 га на один разрез).

Изучение равновесной плотности сложения почвы

Равновесная плотность сложения почвы — одна из важнейших величин, характеризующих ее структуру. Указанное понятие было впервые введено И. Б. Ревутом (1962, 1964) для обозначения устойчивого состояния сложения пахотного слоя почвы. По новой терминологии этому состоянию соответствует понятие «относительная равновесная плотность сложения почвы». Ввиду того что прилагательное «равновесная» в сочетании с понятием «плотность» нигде больше не встречается, то рационально применять рассматриваемое понятие в таком виде, в каком оно было предложено И. Б. Ревутом. Путем сравнения величин конкретной и равновесной плотности сложения почвы можно получить представление о степени разрыхленности или уплотненности изучаемой почвы, что является необходимой предпосылкой для выбора вида обработки почвы (прикатывание, разрыхление),

а также орудия и системы обработки. Знание величины равновесной плотности необходимо при расчетах запасов в почве питательных веществ, гумуса и влаги (в единицах массы на 1 гектар), а равно и запасов влаги (в миллиметрах).

Равновесная плотность сложения почвы формируется под влиянием собственного веса почвы, осадков и корневых систем растений и определяется содержанием в ней органического вещества и прочностью агрегатов. Поэтому в почвах со скрытокомковатой структурой, проявляющих склонность к усадке, существует корреляция между плотностью твердой фазы почвы и ее равновесной плотностью сложения.

Методом наименьших квадратов нами впервые были выведены уравнения равновесной плотности для дерново-карбонатных почв Эстонии (Реппо, 1966). Для интервала относительной плотности от 2,00 до 2,35 предложено уравнение

$$y = 0,872x - 1,27 \quad (r = 0,89, \sigma = \pm 0,06; \text{рис. 15}).$$

где y — равновесная плотность сложения почвы;
 x — относительная плотность твердой фазы почвы.

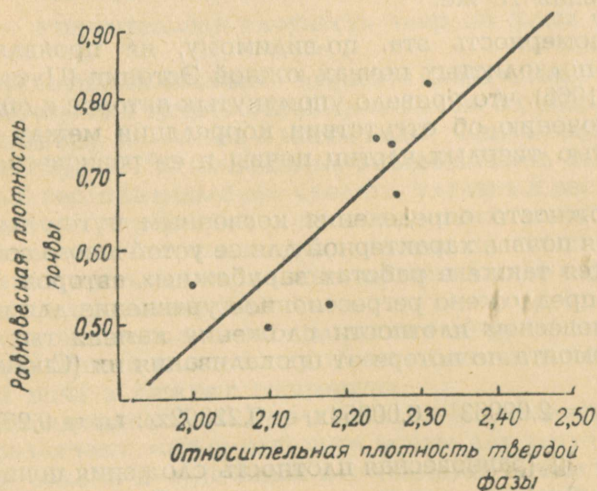


Рис. 15. Корреляция между равновесной плотностью дерново-карбонатной почвы и относительной плотностью ее твердой фазы (<2,35).

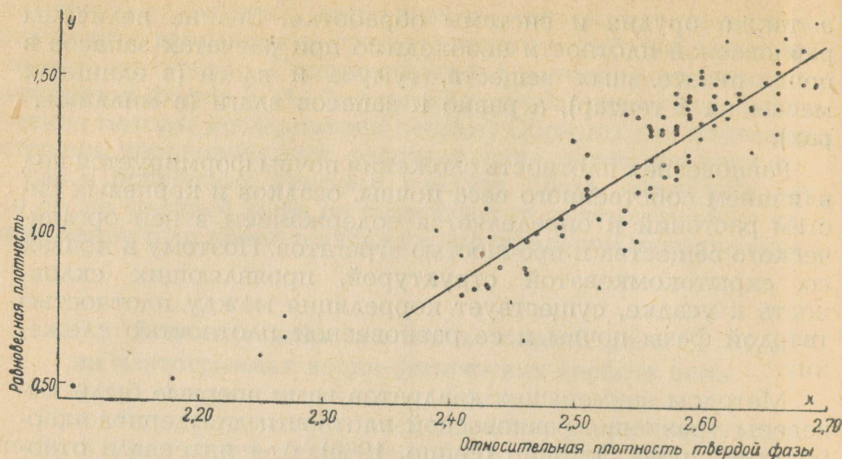


Рис. 16. Корреляция между равновесной плотностью дерново-карбонатной почвы и относительной плотностью ее твердой фазы ($x > 2,35$).

Указанная взаимосвязь для почв с более высокой относительной плотностью их твердой фазы ($x > 2,35$) выражается уравнением

$$y = 2,64x - 5,51 \quad (r = 0,88, \sigma \pm 0,24; \text{рис. 16}).$$

Обозначения те же.

Закономерность эта, по-видимому, не проявляется на дерново-подзолистых почвах южной Эстонии (Пустовойтов, Шилин, 1966), что привело упомянутых авторов к ошибочному заключению об отсутствии корреляции между средней плотностью твердых частиц почвы и ее равновесной плотностью.

Возможность определения косвенным путем плотности сложения почвы, характерной для ее устойчивого состояния, отмечается также в работах зарубежных авторов. Так, например, предложено регрессионное уравнение для вычисления равновесной плотности сложения каменистых лесных почв Вермонта по потере от прокаливания их (Curties, Boyd, 1964):

$$y = 2,09963 - 0,00064x_1 - 0,22302x_2; \quad r_{xy} = 0,96,$$

где y — lg (равновесная плотность сложения почвы $\cdot 100$);

x_1 — lg (потеря от прокаливания, %);

x_2 — $(x_1)^2$.

Другой американский ученый Г. Р. Сайни (Saini, 1966) исследовал зависимость плотности сухой почвы от содержа-

ния в ней органического вещества. Разделив изученные им почвы на три группы, он обнаружил, что коэффициент корреляции увеличивается по мере увеличения гидроморфности почвы. Соответствующие величины для хорошо дренированных почв — 0,633, среднедренированных — 0,805 и для гумусово-глеевых — 0,858; регрессионные уравнения соответственно $y = 1,52 - 0,06x$; $y = 1,53 - 0,05x$ и $y = 1,62 - 0,06x$. Таким образом, по сравнению с Сайни, нами получена лучшая корреляция. Это можно объяснить тем, что плотность твердой фазы, будучи тесно связана с ее удельным весом, значительно полнее характеризует условия усадки почвы, определяемые ее вещественным составом.

Вычисление пористости почво-грунтов

Величина относительной плотности твердой фазы входит во многие формулы, применяемые в исследованиях физических свойств почв и грунтов. Вычисление пористости — один из наиболее общих случаев применения указанной величины:

$$\pi = 100 \cdot \left(1 - \frac{D}{d} \right),$$

где D — относительная плотность сложения почвы;
 d — относительная плотность твердой фазы почвы.

Мы условились называть относительной плотностью сложения почвы или грунта отношение массы их твердой фазы в естественном сложении к массе воды, занимающей равный ей объем при 277°К (синонимы: объемный вес, кажущийся удельный вес, объемный вес скелета, удельный вес скелета). Напомним, что применение относительных значений плотности вместо абсолютных продиктовано целесообразностью сохранения прежних численных значений при переходе на новую систему единиц (СИ).

Относительная плотность сложения почвы колеблется от 0,90 у альварных и свежепашотных полевых почв до 2,0 у глеевых почв в нижних горизонтах.

А. Ф. Вадюнина, З. А. Корчагина (1961) и Н. А. Качинский (1965) различают «объемный вес» почвы как массу почвы в единице объема и «удельный вес скелета» почвы как отношение массы сухой почвы в ненарушенном состоянии к массе воды того же объема при 277°К. Термин «удельный вес скелета», по нашему мнению, является неудачным, так как под скелетной частью почвы принято понимать механические частицы почвы диаметром больше одного миллиметра. Тем

более, что в таком термине нет никакой необходимости. Объяснение, что «объемный вес» почвы является величиной именной, а «удельный вес скелета» почвы отвеченной величиной, не совсем правильное. Если объемный вес определяется как отношение массы почвы к массе вытесненной ею объема воды при 277°К, то величина является безразмерной, так как именная часть величины ($\text{г/см}^3/\text{г/см}^3$) сокращается. При определении «объемного веса» как массы почвы в единице объема величина является размерной, например г/см^3 , кг/м^3 и т. д.

С. В. Астапов (1958) и А. М. Васильев (1952), авторы широко распространенных руководств по физическим анализам почв, рассматривают три случая использования «объемного веса» почвы. Кроме «объемного веса твердой фазы в естественном состоянии», они различают «объемный вес почвы в естественном состоянии» при различных ее влажностях (или абсолютный вес почвы по Качинскому, 1965) и «объемный вес сухой почвы». «Объемным весом почвы в естественном состоянии» эти авторы называют отношение массы твердой, жидкой (влага) и газообразной фаз к занимаемому ими объему, а «объемный вес сухой почвы» соответствует нашему понятию «плотность высохшей почвы». Отметим, что понятие «объемный вес» является с точки зрения физики бессмыслицей. В связи с переходом на новую систему единиц (СИ) следовало бы применять понятие «объемная масса», что, однако, еще менее приемлемо.

При вычислении пористости с применением значения относительной плотности высохшей почвы получаем пористость осевшей почвы, а применяя значение относительной плотности естественно влажной почвы, — объем пор, не занятых влагой, т. е. часть общей пористости.

Множество существующих синонимов плотности почвы, а также разнообразные случаи их применения требуют от исследователя большой осторожности при использовании литературных данных. Напомним, что если при вычислении пористости почвы ее плотность («объемный вес») дается как размерная величина (г/см^3 ; кг/дм^3), то необходимо произвести перерасчет.

В последнее время делаются попытки относить величину плотности почвы к объему ее сухой массы. Э. Р. Перриер (Perrier a. o., 1959) с соавторами предложил эмпирическую формулу

$$P_{dc} = P_0 + W \log(F/F_0),$$

где P_{dc} — исправленная плотность;

P_0 — плотность, полученная экспериментально;

W — масса воды;

$$F = \frac{W/S}{P_w}$$

где S — масса сухой почвы;

P_w — относительная плотность влажной почвы;

F_0 — значение F при отсутствии усадки.

Разумеется, что применение при вычислении пористости «исправленной» плотности дает также «исправленную» пористость. Поэтому при вычислении пористости исправление плотности нежелательно. Даже сами авторы воздерживаются от внесения исправлений при исследовании насыщенных водой грунтов в мелиоративных целях.

В работе китайского исследователя Х. С. Чао (Chao, 1964) выяснена зависимость пористости (π) от плотности сложения почвы (D):

$$\pi = 93,947 - 32,995D; (\pm m = 0,75\%).$$

Здесь величина относительной плотности твердых частиц учитывается введением коэффициента. Уравнение применимо только для изученных этим автором почв.

Вычисление константы максимального объема капиллярной скважности почвы

Для изучения строения почвы В. В. Квасниковым (1961) предложено понятие «константа максимального капиллярного объема почвы» или, правильнее, — «константа максимального объема капиллярной скважности почвы», которую находят, исходя из относительной плотности твердых частиц почвы:

$$K = \frac{W \cdot d}{100}$$

где K — константа максимального объема капиллярной скважности почвы;

W — капиллярная влагоемкость почвы;

d — относительная плотность твердых частиц почвы.

Зная величину константы, можно вычислить соотношение между объемами некапиллярных и капиллярных пор при любой пористости и определить также наиболее благоприятное строение почвы.

Относительная плотность твердой фазы в расчетных формулах, применяемых в механике грунтов

В механике грунтов знание относительной плотности твердой фазы необходимо для вычисления коэффициента пористости (ε), коэффициента уплотнения (a), коэффициента водонасыщенности грунта (I_w) и модуля деформации грунта (E_0). Эти коэффициенты находят по формулам:

$$E_0 = \frac{1 + \varepsilon_{H_1}}{a_i} \cdot \beta_i,$$

где a — коэффициент уплотнения;

$$I_w = \frac{Wd_T}{d_w},$$

где d_T — плотность твердой фазы;

d_w — плотность воды;

$$\varepsilon = \frac{d - D}{D},$$

где d — относительная плотность твердых частиц грунта;

D — относительная плотность сухого грунта в его естественном сложении.

Указанные коэффициенты необходимы для установления устойчивости и оседания оснований, которые являются функцией физико-механических свойств грунтов. Очень часто для таких вычислений рекомендуют пользоваться известными средними величинами (Польшин, 1948а; Nugis, 1962; Randma, 1962 и другие). Б. М. Гуменский (1965), однако, считает такой упрощенный подход неправильным и настаивает на проведении лабораторного определения относительной плотности твердых частиц грунта с применением неполярной жидкости.

Как показывают исследования Н. Оля и К. Оля (1965), в показателях коэффициента пористости и коэффициента уплотнения, вычисленных на основании относительной плотности, определенной кипячением образца грунта в воде, нужно считаться с ошибкой до 10%. У модуля же деформации это различие почти исчезает. На основе своих экспериментальных данных указанные авторы приходят к заключению, что модуль деформации грунтов, имеющих потерю прокаливания более 5—10%, можно вычислить на основании относительной плотности твердых частиц, определенной кипячением в воде.

А. Вило (Vilo, 1962) изучил корреляцию между отдельными физико-механическими свойствами водонасыщенных ленточных глин города Пярну и на основе результатов этих исследований предлагает для предварительного определения их коэффициента пористости и «относительной плотности скелета» грунта по влажности ($W\%$) следующие формулы:

$$D = \frac{d(W + 1)}{dW + 1}; \quad \varepsilon = dW,$$

где W — влажность. Остальные обозначения те же.

Применение величины относительной плотности при седиментометрическом анализе почв и грунтов

Величина относительной плотности входит во все формулы, предложенные для вычисления скорости движения шарообразных частиц в вязкой однородной среде. Наиболее известна из них формула Стокса:

$$v = \frac{2}{9} g \cdot r^2 \frac{(d_1 - d)}{\eta},$$

где v — скорость движения частиц;

r — радиус частиц;

d_1 — относительная плотность частицы;

d — относительная плотность среды;

η — вязкость среды.

Формула Стокса находит применение при вычислении интервалов взятия проб суспензии в гранулометрическом (механическом) анализе почв и грунтов. Широко используются таблицы Н. А. Качинского (1958), вычисленные применительно к уравнению Стокса. Такая же таблица, но менее подробная, приведена в пособии С. В. Астапова (1958).

Так как одним из условий справедливости формулы Стокса является сферическая форма исследуемых частиц, чего нельзя сказать о почвенных частицах, то предлагается вводить в указанную формулу вместо коэффициента $2/9$ другие коэффициенты (Архангельский — 0,15, Васильев — 0,18, Астапов — 0,20). Указанные коэффициенты в лабораторной практике широкого применения не нашли. Некоторые авторы применяют для микроагрегатного анализа коэффициент Астапова. Н. А. Качинский (1958) считает, что это обуслов-

ливаает новую ошибку, и рекомендует и при определении микроагрегатного состава руководствоваться формулой Стокса в неизменном виде, т. е. отождествлять плотность микроагрегатов с относительной плотностью их твердой фазы. Несмотря на такое большое упрощение, Н. А. Качинский все же настаивает, чтобы исследователи при определении срока взятия проб суспензии исходили из средней относительной плотности твердой фазы образца, что значительно усложняет выполнение анализа.

Нам кажется, что разумно ввести еще одно упрощение. Именно, относительная плотность отдельных фракций различна, однако это никем не учитывается. При чем скорость седиментации определяется средней относительной плотностью частицы и окружающей ее гидратной пленкой (Зауерберей, 1927). Стоит ли в таком случае оперировать и средней относительной плотностью всего образца. Правильнее было бы при механическом анализе минеральных почв исходить из относительной плотности физического песка. Последняя приблизительно равна относительной плотности кварца, т. е. 2,65, колеблясь между значениями 2,63 и 2,67. Указанная величина соответствует одновременно наиболее часто встречающейся средней относительной плотности твердых частиц почв и грунтов, не содержащих органического вещества (Цытович, 1963; Robinson, 1951).

На среднюю относительную плотность твердой фазы наибольшее влияние оказывает содержание в ней гумуса. По размерам же свободные частицы гумуса целиком входят в илистую фракцию, так как их эффективный диаметр колеблется в пределах 0,6—0,8 мкм (Орлов, Горшкова, 1965).

Значительная доля гумусовых веществ связана с минеральной частью. Согласно исследованиям Д. В. Хана (1959), 60—78% указанных веществ связано с фракцией меньше одного микрометра и имеет относительную плотность $< 1,80$; 10—14% находится в свободном состоянии; 5—23% связано с аморфным кремнеземом.

В качестве примера нарушения правдоподобности результатов анализа могут служить альварные маломощные почвы. Так, относительная плотность твердых частиц одного образца альварной почвы (Ласнамяги, близ города Таллина), содержащей 20% гумуса, составляет 2,20. Согласно таблицам Качинского, первую фракцию ($< 0,05$ мм) с глубины 25 см при 293°K следовало бы брать через 154 сек., после взбалтывания суспензии. Время оседания же мелкого песка всего лишь 112 сек. Таким образом, в течение 42 сек. (что составляет 38% требуемого времени) оседает дополнительное количество крупной пыли. Колебание в содержании органиче-

ского вещества в различных почвах затрудняет, таким образом, их сравнение по механическому составу. Результаты механического анализа почв и грунтов более сравнимы, если сроки взятия проб суспензии устанавливаются по относительной плотности физического песка (2,65). В таком случае пробу на фракцию ила при 293°K берут с глубины 7 см через 21 час 45 мин. На оседание органического ила на ту же глубину требуется свыше 26 час. 33 мин. Таким образом, органический ил не оседает в пределах заданной глубины при любой средней относительной плотности.

Как можно видеть из вышеизложенного, применение средней относительной плотности не только усложняет выполнение массового механического анализа, но и во многих случаях вообще нежелательно, особенно для образцов почвы из гумусового горизонта. Поэтому полагаем, что пользование единой величиной относительной плотности будет способствовать значительной унификации анализа.

Сказанное относится только к минеральным грунтам. В основе седиментометрического анализа торфов и сапропелей лежат совсем иные теоретические соображения. Пипеточный метод здесь не пригоден, и анализ выполняется с помощью седиментометрических весов Фигуровского (Чураев, 1960). Во-первых, чем меньше плотность исследуемых твердых частиц, тем с большей точностью ее нужно определить. Так, установлено, что ошибка на 0,1 при относительной плотности частиц 3,0 влечет за собой ошибку в определении дисперсности в сторону уменьшения размеров частиц всего лишь на 2,0%, а при относительной плотности частиц 1,2 — уже на 19% (Ган, 1940). Во-вторых, наличие аномалии седиментационной плотности частиц торфа значительно усложняет расчет скорости их падения в суспензии. Упомянутая аномалия заключается в том, что дисперсионная среда, заполняя внутренние полости, а равно и углубления и трещины на поверхности частицы торфа, изменяет ее плотность. Поэтому с увеличением размеров частиц их седиментационная плотность уменьшается, приближаясь к плотности дисперсионной среды. Так, седиментационная плотность частиц торфа диаметром 250—300 мкм равняется 1,02—1,3 (Воларович и Чураев, 1965). Это хорошо согласуется с исследованиями К. П. Лудина и А. З. Денисовой (1960), которые установили, что влажность завядания торфяных почв, в отличие от минеральных, уменьшается по мере увеличения ее дисперсности; авторы связывают это явление с особенностью торфяных почв.

Некоторые авторы вместо понятия «седиментационная плотность» пользуются понятиями «истинная», «кажущаяся»

или «эффективная плотность», которые противопоставляются понятию нормальной плотности торфа, т. е. относительной плотности его твердой фазы (истинный удельный вес по Тюремному, 1949).

Между нормальной и седиментационной плотностями существует корреляция (Копенкин, 1964), которая выражается формулой

$$d_c = d - [(r - h)^3 / r^3] (d - d_w),$$

где d — относительная плотность твердой фазы торфа;

d_c — седиментационная плотность частицы;

r — радиус частицы;

h — толщина оболочки (0,4—1,5 мкм);

d_w — относительная плотность дисперсионной среды.

Для установления седиментационной плотности сапропелей можно пользоваться таблицей Н. Я. Авдеева (1964; см. табл. 25). При определении механического состава почв и грунтов седиментометрическими методами Б. Добржанский и А. Мусерович (1964), помимо срока оседания частиц,

Таблица 25

Относительная плотность частиц дисперсионной фазы суспензий тонко- и грубодетритового сапропеля в зависимости от размеров эквивалентных радиусов и температуры дисперсионной среды

(По данным Авдеева, 1964)

Размеры эквивалентных радиусов, мкм	Плотность частиц			Время оседания на 10 см в мин.		
	Температура дисперсионной среды, °К					
	288	293	298	288	293	298
250	1,0144	1,0142	1,0116	0,94	0,78	0,76
200	1,0173	1,0171	1,0146	1,23	1,03	0,99
150	1,0218	1,0218	1,0192	1,75	1,47	1,40
100	1,0301	1,0305	1,0279	2,88	2,42	2,25
75	1,0377	1,0385	1,0358	4,11	3,44	3,19
50	1,0518	1,0533	1,0515	6,77	5,67	5,10
25	1,0889	1,0921	1,0931	15,9	13,3	11,6
20	1,1058	1,1097	1,1124	20,9	17,5	15,0
15	1,1322	1,1374	1,1431	29,8	24,9	21,1
10	1,1809	1,1884	1,2007	49,0	41,0	34,0
5	1,3091	1,3225	1,3565	115	96	77
4	1,3672	1,3834	1,4286	151	127	100
3	1,4584	1,4789	1,5435	216	180	141
2	1,7026	1,7114	1,7207	317	274	240
1	1,7692	1,7732	1,8071	1156	1007	857
0,5	1,8188	1,8404	1,8597	4346	3707	3217

пользуются их плотностью для вычисления теоретической величины массы навески в этом же анализе. По подсчетам упомянутых авторов, теоретическая масса пробы в граммах должна равняться двадцатикратному отношению удельного веса пробы в воздухе к ее удельному весу в дисперсионной среде. Здесь следует напомнить, что удельный вес тела равен произведению плотности на ускорение силы тяжести. В отличие от плотности, которая является величиной постоянной, удельный вес (удельная сила тяжести тела) изменяется пропорционально изменению величины ускорения силы тяжести.

Поскольку нам известно, в литературе пока еще не описаны случаи применения другими авторами способа, предложенного Добржанским и Мусеровичем для определения теоретической массы пробы, необходимой для седиментометрического анализа. Это обусловлено, по-видимому, слишком большой величиной теоретической массы пробы — 40—43 г вместо принятых 10 г для глин и суглинков и 20 г для песков. С целью сохранения наиболее благоприятного соотношения массы твердых частиц в суспензии и массы всей суспензии (1 : 100), необходимо при увеличении навески увеличить также объем приготавливаемой суспензии, что, однако, значительно усложняет выполнение анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе обобщены литературные данные по теоретическим основам пикнометрического анализа и указаны возможности его практического применения. Приведены также результаты, полученные автором при изучении методики пикнометрического анализа и относительной плотности твердой фазы почв и грунтов Эстонской ССР.

Изложенный в пособии фактический материал позволяет сделать следующие выводы:

1. Явление сжимаемости капельножидкой воды на поверхности твердых частиц является важным физико-химическим свойством почв и грунтов. Изучение этого явления способствует более глубокому познанию поверхностей раздела фаз и их взаимодействия, играющих громадную роль в почвенных процессах.

2. При правильном выборе пикнометра, подходящего заполнителя и соответствующей методики проведения анализа пикнометрический способ может быть успешно применен для изучения строения почв и грунтов, определения плотности их фаз, влажности, емкости поглощения воздуха и жидкостей, механического состава, набухания почвенных коллоидов и засоления.

3. Наиболее удобным и надежным способом измерения объема твердых частиц почв и грунтов с целью точного определения плотности их твердой и жидкой фаз следует считать пикнометрический метод с применением неполярных жидкостей и вакуумирования.

Четыреххлористый углерод является наилучшей неполярной пикнометрической жидкостью для анализа минеральных почв и грунтов. Для массового анализа можно рекомендовать применение бензина.

4. Раздробление минералов приводит к изменению их плотности. При раздроблении песка в агатовой ступке установлено уменьшение плотности исследуемого материала.

5. В процессе гумификации плотность органического вещества уменьшается, что свидетельствует об усложнении его структуры. Применение пикнометрического анализа может существенно способствовать изучению строения органического вещества почвы.

6. Между устойчивым состоянием сложения почвы и средней плотностью ее твердых частиц существует корреляция, которая для карбонатных почв Эстонии с относительной плотностью их твердой фазы свыше 2,35 выражается уравнением

$$y = 2,64x - 5,51,$$

а для почв с относительной плотностью меньше 2,35 — уравнением

$$y = 0,872x - 1,27,$$

где y — равновесная плотность почвы;

x — относительная плотность твердых частиц почвы.

7. В почвенно-климатических условиях Эстонской ССР характерна следующая корреляция между содержанием в почве органического вещества и плотностью ее твердой фазы, которая для почв с содержанием органического вещества в пределах 0—9% выражается уравнением

$$y = 2,68 - 0,03x.$$

В случае большего содержания органического вещества предлагается уравнение

$$y = 2,50 - 0,0163x,$$

где y — относительная плотность твердой фазы почвы;

x — содержание в почве органического вещества в %.

8. Корреляция между плотностью твердой фазы переходных и низинных торфов Эстонской ССР и их зольностью выражается уравнением

$$y = 0,008x + 1,38,$$

где y — относительная плотность твердых частиц торфа;

x — зольность торфа в %.

Для торфов верховых болот с низкой зольностью указанной корреляции не обнаружено.

9. Относительная плотность твердой фазы минеральных почв Эстонской ССР колеблется от 2,00 до 2,79 и торфяно-болотных почв — от 1,4 до 1,7. Средние значения относительной плотности твердой фазы изученных объектов приведены в таблицах по признакам материнской породы, по механическому составу и содержанию органического вещества.

ЛИТЕРАТУРА

- Абатуров Б. Д., Карпачевский Л. О. 1966. Влияние кротов на водно-физические свойства почв. Почвоведение, № 6.
- Авакян Н. О. 1957. Определение засоленности почвенных растворов методом измерения электропроводности. Изв. АН Арм. ССР, серия биол. и с.-х. наук, т. 10, № 9.
- Авдеев Н. Я. 1964. Некоторые данные седиментометрического дисперсного анализа. Коллоидный журнал, т. 26, № 2.
- Агроклиматический справочник по Эстонской ССР. 1960. Л., Гидрометеоздат.
- Агрофизические методы исследования почв. 1966. М., Изд-во «Наука».
- Адам Н. К. 1947. Физика и химия поверхности. М.—Л., Гостехиздат.
- Александрова Л. Н., Найденова О. А. 1957. Лабораторно-практические занятия по почвоведению. М.—Л., Сельхозгиз.
- Андрианов П. И. 1925. К методике пикнометрического определения влажности и скважности почвы. Научно-агрономический журнал, № 9.
- Андрианов П. И. 1946. Связанная вода почв и грунтов. Тр. Ин-та мерзлотоведения им. В. А. Обручева, т. 1.
- Антипов-Каратаев И. Н. 1948. Методы исследования сорбции газов и паров почвами. В сб.: Современные методы исследования физико-химических свойств почв, вып. 3. Изд-во АН СССР.
- Астапов С. В. 1958. Мелиоративное почвоведение. М., Сельхозгиз.
- Астапов С. В., Долгов С. И. 1959. Методы изучения водно-физических свойств почв и грунтов. В кн.: Почвенная съемка. М., Изд-во АН СССР.
- Батурич А. А. 1938. Метод механического анализа почв при помощи ампулы и пикнометра. Тр. Саратовского ин-та механизации сельского хозяйства, т. 4.
- Бахардинов М. 1955. Объемный метод определения удельного веса твердой фазы почвы. Докл. АН УзССР, № 9.
- Берзин Г. С. 1956. Руководство по определению агрогидрологических свойств почв на гидрометеостанциях. Л., Гидрометеоздат.
- Богданова Т. Н., Шапошникова В. А. 1934. Практические работы по общей физике. Л.
- Богуславский А. 1930. Объемный способ определения влажности торфа. Торф, № 2.
- Бонштедт-Куплетская Э. М. 1951. Определение удельного веса минералов М., Изд-во АН СССР.
- Бородулина Г. Г. 1959. Изучение форм связи влаги с почвенными частицами методом радиоактивных изотопов. Журнал технической физики, т. 29, вып. 3.

- Вадюнина А. Ф., Корчагина З. А. 1961. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. М. «Высшая школа».
- Васильев А. М. 1952. Исследование физических свойств почвы. Кишинев. Гос. изд-во Молдавии.
- Вершинин П. В., Мельникова М. К., Мичурин Б. Н., Мошков Б. С., Поясов Н. П., Чудновский А. Ф. 1959. Основы агрофизики. М., Физматгиз.
- Виленский Д. Г. Агрегация почв. М.—Л., Изд-во АН СССР.
- Винтекорн Г., Бавер Л. Д. 1937. Сорбция жидкостей коллоидами почвы, поглощение жидкостей и набухание почвенных коллоидных материалов. В сб.: Водные свойства почвы. Л., Сельхозгиз.
- Висоцкис О. А. 1963. Физические и химические свойства почв Литовской ССР, подвергнутых эрозионным процессам. Автореферат дисс. на соиск. уч. степени канд. с.-х наук. Каунас.
- Владимиров В. Е. 1964. Описание изобретения (165337) к авторскому свидетельству. Гос. ком. по делам изобретений и открытий СССР. М.
- Владимиров В. Е. 1967. Пикнометр для определения удельного веса твердых тел. Описание изобретения 101201 к авторскому свидетельству. Гос. ком. по делам изобретений и открытий СССР. М.
- Воларович М. П., Чураев Н. В. 1965. Исследование степени дисперсности торфа. Коллоидный журнал, т. 27, № 3.
- Воскресенский М. Н. 1938. К вопросу о сжатии системы вода + почва. Сборник по агрохимии и физике почв. СНИИГМ. Л.
- Воскресенский П. В. 1967. Техника лабораторных работ. Изд. 8, стереотипное. М., Химиздат.
- Ган Ф. 1940. Дисперсионный анализ. М.—Л., Госхимиздат.
- Гапон Е. Н., Зуев Л. А. 1948. Теплота смачивания. Коллоидный журнал, т. 10, вып. 2.
- Гедройц К. К. 1955. Действие перекиси водорода на почву. Избранные сочинения, т. 1. М., Сельхозгиз.
- Гетов Л. В. 1963. Водно-физические свойства торфяно-болотных почв разной давности осушения. Автореферат дисс. на соиск. степени канд. с.-х. наук. Минск.
- Глинка К. Д. 1915. Почвоведение. Петроград.
- Горбунов Н. И. 1939. Значение высушивания почвы для десорбции почвенных катионов. Почвоведение, № 8.
- Горбунов Н., Бекаревич Н. 1951. Взаимодействие почвы, воды и воздуха при орошении. Хлопководство, № 7.
- Грабовский И. С. 1929. К применению пикнометрического метода изучения физических свойств и строения почв. Научно-агрономический журнал, 4.
- Грабовский И. С. 1939. О гигроскопичности почвы и возможности определения влажности без сушильного шкафа. Почвоведение, № 9.
- Гришина Л. А. 1964. Структура почв долины реки Каспля. Научн. докл. высш. школы. Биологические науки, № 4.
- Гуменский Б. М. 1947. Руководство для лабораторных работ по механике грунтов. Изд. Ленингр. ин-та инженеров ж.-д. транспорта.
- Гуменский Б. М. 1965. Основы физико-химии глинистых грунтов в строительстве. М., Стройиздат.
- Дашевский Л. И. 1959. Об использовании ареометра для определения засоления почвы и грунтовых вод. Тр. по агротехнике, селекции, защите растений сахарной свеклы и других культур.
- Дерягин Б. В. 1956. Природа молекулярных сил и их значение в науке и практике. М., «Знание».
- Дерягин Б. В. 1961. Поверхностные силы и их влияние на свойства гетерогенных систем. В сб.: Исследования в области поверхностных сил. М., Изд-во АН СССР.

- Дерягин Б. В. 1964. Двух- и трехмерные аспекты поверхностных явлений. В сб.: Исследования в области поверхностных сил. М., Изд-во АН СССР.
- Дерягин Б. В., Карасев В. В., Зорин З. М. 1954. Строение и физические свойства веществ в жидком состоянии. (Материалы совещания в г. Киеве 28—30 мая, 1953). Цит. по Федякину (1961).
- Дерягин Б. В., Федякин Н. Н., Талаев М. В. 1966. Исследование вязкости аллотропической модификации воды в кварцевых капиллярах. Докл. АН СССР, т. 167, № 2.
- Диакторский Н. Л. 1956. Физико-химические свойства тонких фракций некоторых глин Эстонской ССР. Изв. АН ЭССР. Серия техн. и физ.-матем. наук, т. 5, № 1.
- Диакторский Н. Л. 1963. Глины Эстонской ССР, их состав и свойства. В кн.: IV Пленум комиссии по изучению глин. М., Изд-во АН СССР.
- Димо Н. А. 1937. Метод определения по удельному весу плотного остатка в почве и водах. Тбилиси.
- Димо Н. А. 1949. О некоторых методах определения объемного веса почво-грунтов. Уч. зап. Кишиневского гос. ун-та, т. 1, вып. 1.
- Дмитриев Е. А. 1958. О теплоемкости сорбированной воды. Научн. докл. высш. школы. Биологические науки, № 2.
- Дмитриев Е. А. 1961. Влияние влажности почвы на некоторые водно-физические ее свойства. Научн. докл. высш. школы. Биологические науки, № 1.
- Добржанский Б., Мусерович А. 1964. Сравнение некоторых методов анализа механического состава почв. Сборник работ по методике исследований в области физики почв. Л., Агрофизический ин-т.
- Долгов С. И., Житкова А. А. 1952. Кондуктометрический метод определения солёнатости почв и грунтовых вод. Почвоведение, № 1.
- Дояренко А. Г. 1963а. К изучению аэрации почвы. Избранные сочинения. М., Сельхозгиз.
- Дояренко А. Г. 1963б. Агрофизические методы лабораторного изучения почвы. Избранные сочинения. М., Сельхозгиз.
- Драчев С. М. 1932. Растворимость твердой фазы почвы в воде. Почвоведение, № 2.
- Зауэрбрей И. И. 1927. Обзор современных германских работ по установлению связи между водными свойствами и механическим составом почво-грунтов. Л., Гос. научн. мелиорац. ин-т.
- Захаров С. А. 1925. Краткий курс практических занятий по почвоведению.
- Иванова А. М. 1933. Методы исследования грунтов. Цит. по Польшину (1948б).
- Ивлев А. И. 1964. Внедрение международной системы единиц — задача большого народнохозяйственного значения. Измерительная техника, № 9.
- Инструкция по проведению гранулометрического анализа грунтов ускоренным методом. 1963. М., Ротопринт ТСХА.
- Иовенко Н. Г. 1960. Водно-физические свойства и водный режим почв УССР. Л., Гидрометеиздат.
- Карасев В. В., Дерягин Б. В., Ефремова Е. Н. 1962. Тепловое расширение воды. Коллоидный журнал, т. 24, № 4.
- Кац М. Я. 1962. Об измерении плотности твердых тел с применением градиентов трубки. Приборы и техника эксперимента, № 1.
- Качинский Н. А. 1931. Изучение физических свойств почвы и корневых систем растений. М., Сельхозгиз.
- Качинский Н. А. 1934. Опыт агромелиоративной характеристики почв. М., Сельхозгиз.

- Качинский Н. А. 1947. О структуре почвы, некоторых ее свойствах и дифференциальной порозности. Почвоведение, 6.
- Качинский Н. А., 1958. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М., Изд-во АН СССР.
- Качинский Н. А. 1965. Физика почвы. М., «Высшая школа».
- Квасников В. В. 1961. Строение почв как функция их структуры и сложения. Материалы научн.-исслед. совещания по обработке почвы. М.
- Кивилис С. С. 1959. Техника определения плотности жидкостей и твердых тел. М., Стандартгиз.
- Киселев В. Ф., Красильников К. Г., Ходаков Г. С. 1960. Влияние агрегации частиц кварца при измельчении на его адсорбционные свойства. Докл. АН СССР, т. 130, № 6.
- Классен В. И. 1966. Изменение смачиваемости твердых тел водой после воздействия на нее магнитного поля. Докл. АН СССР, т. 166, № 6.
- Князюк К. А. 1935. Пикнометрический метод измерения влажности. Дорога и автомобиль, № 8.
- Козулин Ю., Платолин В. 1966. Системы единиц измерения физических величин. Кишинев.
- Колоскова А. В., Щукина Г. Н. 1961. Физико-химические свойства водопрочных агрегатов разного размера. Научн. докл. высш. школы. Биологические науки, № 1.
- Кононова М. М. 1963. Органическое вещество почвы. М., Изд-во АН СССР.
- Копенкин В. Д. 1964. Новые данные в исследовании дисперсности торфа. Коллоидный журнал, т. 26, № 4.
- Котельников Р. Б., Самсонов Г. В. 1955. Микропикнометр для определения плотности малых количеств веществ. Заводская лаборатория, т. 21, № 3.
- Крынин Д. П. 1928. О технической роли воздуха в грунте. Тр. Гос. научн.-эксперимент. ин-та гражданских, промышленных и инженерных сооружений, вып. 1.
- Кузнецов В. И. 1959. Механические вакуумные насосы. Госэнергоиздат.
- Кулаков Н. 1947. Введение в физику торфа. М.—Л., Госэнергоиздат.
- Лазарев Н. В. 1951. Химические вредные вещества в промышленности. Справочник для инженеров, химиков и врачей, ч. 1. Органические вещества. Л.—М.
- Луднин К. П., Денисова А. З. 1960. Основные результаты научно-исследовательской работы НИИ-та мелиорации и водного хозяйства Акад. сельскохоз. наук БССР. Минск.
- Лукошко Е. С., Раковский В. Е. 1963. Механизм образования гумусовых веществ в процессе торфообразования. В сб.: Химия и генезис торфа и сапропелей. М., Изд-во АН БССР.
- Лытаев И. А. 1966. Быстрый метод определения порозности почвенных агрегатов в вакууме. Почвоведение, № 1.
- Марков А. И., Михайлов Н. В. 1966. О контракции и образовании контракционной пористости в процессах гидратного твердения цементов. Докл. АН СССР, т. 168, № 1.
- Миненко В. И., Петров С. М., Минц М. Н. 1962. Магнитная обработка воды. Харьковский инженерно-экономический институт.
- Мистерский В., Логинов В. 1959. Исследование физико-химических свойств гуминовых кислот. Почвоведение, № 2.
- Митрофанова Г. Я. 1954. Пикнометрический метод ускоренного определения влажности почв и грунтов. «Научный ежегодник за 1954 г.». Саратовский гос. ун-т.
- Митчерлих Э. А. 1957. Почвоведение. М., Изд-во иностр. лит.
- Морозов С. С. 1946. Зависимость физических и механических свойств грунтов от состава обменных катионов. Уч. зап. МГУ, вып. 105.

- Низеньков Н. П. 1936. Пикнометрический способ определения влажности почвы. Хата лаборатория, № 5. Киев.
- Николаев А. В. 1965. Определение удельного веса твердого субстрата почвы воздушным пикнометром. Почвоведение, № 10.
- Никольский Н. Н. 1956. Почвенный воздух как одна из причин прочности и подвижности почвенных комков. Докл. ТСХА, вып. 23.
- Никольский Н. Н. 1959. Почвоведение. Пособие для практических занятий. М., Сельхозгиз.
- Никольский Н. Н. 1964. Почвоведение. М., Сельхозгиз.
- Новиков П. М. 1950. Новое в методике разделения минералов по удельному весу. Почвоведение, № 4.
- Новожилов В. Н., Шульц И. Н. 1956. Влияние способа подготовки породы к анализу на определение гранулометрического состава, удельного веса и пластичности. Зап. Ленингр. горного ин-та, вып. 32.
- Одинцов А. Б. 1957. Техника безопасности в лабораториях предприятий нефтяной промышленности. М., Гостоптехиздат.
- Олейник Б. Н., Широков К. П. 1965. О переходе в СССР на международную систему единиц (СИ). Тр. ин-тов. Гос. ком. стандартов, мер, и измерительных приборов, вып. 76.
- Орлов Д. С., Горшкова Е. И. 1965. Размеры и форма частиц гуминовых кислот из чернозема и дерново-подзолистой почвы. Биология, № 1.
- Охотин В. В. 1946. Влияние отдельных факторов на физико-механические свойства глинистых частиц. Тр. юбилейной науч. сессии ЛГУ.
- Папок К. К. 1955. Бензины. М., Воениздат.
- Пиррус Э. А., Раукас А. В. 1963. Сравнительная литолого-минералогическая характеристика мелких фракций морен и ленточных глин Эстонской ССР. Тр. Ин-та геол. АН ЭССР, 12.
- Плаксин И. И., Брунс С. А., Чантурия В. А., Шафеев Р. Ш. 1966. Влияние частоты электрического поля на оптические и структурные свойства воды. Докл. АН СССР, т. 168, № 1.
- Подбельский Г. Н. 1935. Цельнометаллические пикнометры. Заводская лаборатория, т. 19, № 9.
- Польшин Д. Е. 1948а. О средних значениях удельного веса частиц основных видов грунтов. Сборник трудов ВНИИ оснований и фундаментов, вып. 11.
- Польшин Д. Е. 1948б. О быстром способе определения весовой влажности грунта простейшими средствами. Сборник трудов ВНИИ оснований и фундаментов, вып. 11.
- Попов Л. В. 1960. Методы определения влажности почв. Тр. Восточно-Сибирского фил. АН СССР, вып. 31, сер. биол.
- Пустовойтов Н. Д., Шилина Н. И. 1966. Опыт составления картограмм водно-физических свойств почв при крупномасштабном картировании. Почвоведение, № 6.
- Разумовский Н. К. 1952. Простой способ определения удельного веса минералов в зернах. В сб.: Кристаллография. Metallургиздат.
- Раковский А. В., Полянский Т. В. 1931. Сжатие при адсорбции воды коллоидами. ЖФХ, т. 5, вып. 11.
- Рассел Э. Д. 1955. Почвенные условия и рост растений, М., Изд-во иностр. лит.
- Раукас А. В. 1961. Минералогия морен Эстонии. Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, № 3.
- Раукас А. В. 1962. Морены как почвообразующие породы в Эстонской ССР. Сборник научн. тр. Эстонской сельхоз. академии, 24.
- Ревут И. Б. 1962. Микроструктура почвы и почвенные условия роста растений. Тезисы докладов на втором Всесоюзном делегатском съезде почвоведов. Харьков.
- Ревут И. Б. 1964. Физика почв. Л., «Колос».

- Резолюция совещания по координации и методике научно-исследовательских работ в области физики почв. 1964. Сборник работ по методике исследований в области физики почв. Л., Агрофизический НИИ.
- Реппо Э. А. 1962. Влияние способов использования угодий на структуру перегнойно-карбонатной маломощной почвы. Сборник научных трудов Эстонского НИИ земледелия и мелиорации, вып. 1.
- Реппо Э. А. 1966. Агрономические свойства структуры дерново-карбонатных почв Эстонии. Автореферат дисс. на соиск. уч. степени канд. с.-х. наук. Саку.
- Роде А. А. 1965. Основы учения о почвенной влаге, т. 1. Л., Гидрометеиздат.
- Рукавишников В. 1898. Значение и метод наблюдений над почвенной влагой. Царицын. Цит. по Попову (1960).
- Рыжов С. Н. 1937. К определению порозности почвенных агрегатов. Тр. ВИУАА, вып. 18.
- Рыжов С. Н. 1951. Методы определения физических свойств почв. М.—Л.
- Савченко С. 1959. Определение удельного веса в засоленных грунтах объемным методом в керосине. Докл. Тадж. ССР, т. 2, № 1.
- Савченко С. 1963. Новые методы определения физико-механических и водно-физических свойств почв. Душанбе. Таджикгосиздат.
- Свенцицкий Ч. 1964. Усовершенствованный аппарат для определения некоторых физических свойств почвы. Сборник работ по методике исследования в области физики почв. Л., Агрофизический ин-т.
- Секей А., Партош Г. 1957. Скоростной метод определения удельного веса почвы для практики орошаемого растениеводства. Вестник венгерской сельскохозяйственной науки, № 4. Будапешт.
- Селиванов М. П. 1954. Безопасность работ в химических лабораториях. Медгосиздат.
- Сергеев Е. М. 1952. Общее грунтоведение. Изд-во МГУ.
- Сидякин С. А. 1939. Сушка и уборка кускового торфа. Цит. по Тюремову (1949).
- Синий Л. Л., Белинский Б. А. 1965. О возможности применения ультразвука для изучения процессов сорбции. ЖФХ, т. 39, вып. 5.
- Соболев Ф. С., Чапек М. В. 1930. Роль поглощенного воздуха в явлениях почвенной структурности и новый метод его определения. Научно-агрономический журнал, 1.
- Соколов Н. Д. 1955. Водородная связь. Успехи физических наук, т. 57, вып. 2.
- Соколовский А. Н. 1927. I Международная комиссия по физике и механическому анализу почвы. Заседания 14—20 окт. Почвоведение, № 3.
- Сыромятников Ф. В. 1930. Микропикнометрический метод определения удельного веса минералов. Мин. сырье, № 6.
- Томберг У. 1957. Некоторые водно-физические свойства торфяных почв и их изменение при осушении болот в условиях Эстонской ССР. Изв. АН ЭССР, Сер. биол., № 3.
- Турубинер И. К., Иппиц М. Д. 1949. Техника измерения плотности. М., Машгиз.
- Тюлин А. Ф. 1936. О методах определения агрегатов в почве. В кн.: Физика почв в СССР. М., Сельхозгиз.
- Тюремов С. Н. 1949. Торфяные месторождения и их разведка. М.—Л., Госэнергоиздат.
- Тютюнов И. А. 1959. Взаимодействие минеральной части почвы с водой. Почвоведение, № 2.
- Уклонский А. С. 1940. Новые волнометры для определения плотности минералов. Советская геология, № 2—3.
- Ушкалов В. П. 1955. Средние значения удельного веса грунтов. Тр. ВНИИ оснований и фундаментов, вып. 26.

- Федоров С. С. 1955. Установка для определения удельного веса порошкообразных веществ. Заводская лаборатория, т. 23, № 10.
- Федякин Н. Н. 1961. О температурном расширении воды в капиллярах. Докл. АН СССР, т. 138, № 6.
- Францессон В. А. 1949. О максимальной гигроскопичности и связанной воде в черноземных почвах. Труды юбилейной сессии, посвященной 100-летию, В. В. Докучаева.
- Хан Д. В. 1959. Состав перегнойных веществ и их связь с минеральной частью почвы. Почвоведение, № 1.
- Ходаков Г. С. 1966. Активированная адсорбция инертных газов в обычных условиях на свежобразованных при измельчении поверхностях твердых тел. Докл. АН СССР, т. 168, № 1.
- Цехомский А. М., Пальмре Х. Г. 1960. Кварцевые пески. Геология СССР, т. 28. М.
- Цытович Н. А. 1963. Механика грунтов. М., Стройиздат.
- Чапек М. В. 1930. Определение адсорбционной способности почвы в отношении воздуха, как метод учета почвенной поверхности. Научно-агрономический журнал, 1.
- Чапек М. В. 1933а. Сжатие системы адсорбированная вода + почва. Почвоведение, № 1.
- Чапек М. В. 1933б. О гидрофильности почв. Почвоведение, № 2.
- Чапек М. В. 1936. Плотность адсорбированной почвой воды. В кн.: Физика почв в СССР. М., Сельхозгиз.
- Чапек М. В. 1939. Почвоведение и наука о коллоидах. Почвоведение, № 2.
- Чураев Н. В. 1960. Методика определения степени дисперсности торфов. В кн.: Новые физические методы исследования торфа.
- Чуприн И. А. 1955. Новый объемный метод определения влажности почвы. Гидротехника и мелиорация, № 10.
- Шабаетова Е. А. 1957. Применение новых безвредных тяжелых жидкостей для разделения минералов по удельному весу. В кн.: Исследование и использование глин. Львов.
- Шафибеков А. Б. 1960. Определение плотного остатка грунтовых вод и водных вытяжек по их удельному весу. Кировобад.
- Шокин П. Ф. 1960. Гравиметрия. М., Геоиздат.
- Шурыгина Е. А. 1958. Термическое исследование адсорбированной воды в глинистых минералах и почвах. В кн.: Исследование и использование глин. Львов.
- Янакиев К. П. 1956. Пикнометричен метод за бързо и икономично определено на влагата и почвата. «Хидрология и метеорология», № 3, България.
- Ярковой А. С. 1940. Метод быстрого определения объемного веса и некоторых других характеристик. Гидротехническое строительство, 5—6.

- Adamson A. W. 1960. Physical chemistry of surfaces. Intersciens, New York.
- Albert R., Bogs O. 1914. Beitrag zur Methode der Bodenuntersuchung. Inter. Mitteilungen für Bodenkunde, Nr. 4. Цит. по Lemmermann (1932).
- Alten F., Loofman H. 1941. Die Luftabsorbtion an Boden und ihr Einfluss auf die Bestimmung des Porenvolumens und des spezifischen Gewichtes von Ackerböden. Цит. по Nitzsch (1942).
- Ammon G. 1879. Untersuchungen über das Condensationsvermögen der Boden Constituenten für Gase. Wollny Forschungen, Bd. 2, Nr. 1. Цит. по Соболеву и Чапеку (1930).
- Anderson D. M., Low Ph. F. 1958. The partial specific volume of water in bentonite suspension. Soil Sci. Soc. Am. Proc., v. 22, No. 2.
- Anderson M. S., Mattson S. 1926. Properties of the colloidal soil material. U. S. Dep. Agric. Bull.
- Bannister F. A., Hey M. H. 1938. A new micropycnometric method for the specific gravity of heavy solids with a note on the accuracy of specific gravity determination. Min. Mag., v. 25, p. 30.
- Baver L. D. 1948. Soil physics. New York.
- Berkeley F. 1897. On the accurate method of determining the densities of solids. Min. Mag., v. 7, p. 64.
- Birell K. S., Packard R. Q. 1958. Low-temperature adsorption of various gases by soils. Soil Bureau Publ., No. 135. Wellington.
- Bouyoucos G. J. 1927. The phenomena of contraction and expansion of soils when wetted with water. Soil Sci., v. 23, No. 4.
- Bradley W. F. 1959. Density of water sorbed on montmorillonite. Nature, v. 183, No. 4675.
- Caley R. 1930. Device for rapid estimation of the density of small amounts of solids. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., v. 2, No. 2. Цит. по Бонштедт-Куплерской (1951).
- Chao H. S. 1964. Method of calculating soil porosity from volume weight. Soils and Fertilizers, v. 28, No. 2.
- Correns C., Schott V. 1937. Über den Einfluss des Trocknen aus die Korngrößenverteilung von Tonen. Koll. Z., Bd. 65, H. 2.
- Cude H. E., Hulett G. A. 1920. Some properties of char coals. J. Am. Chem. Soc., v. 42, No. 3.
- Culbertson J. L., Dunbar A. 1937. The densities of fine powder. I. J. Am. Chem. Soc., v. 59, No. 2.
- Culbertson J. L., Weber M. K. 1938. The densities of fine powders. J. Am. Chem. Soc., v. 60.
- Currie C. T. 1966. The volume and porosity of soils crumbs. J. Soil Sci., v. 17, No. 2.
- Curties R., Boyd W. 1964. Estimating bulk density from organic matter content in some stony soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., v. 28, No. 2.
- Deeds C. T., van Olphen H. 1961. Density studies in clay-liquid systems. I. The density of water adsorbed by expanding clays. Advances in Chemistry, ser. 33.
- Ellsworth H. V. 1928. A simple and accurate constant volume pycnometer for specific gravity determination. Min. Mag., v. 21, p. 731.
- Flaig W., Beutelspacher H., Söchtting H. 1962. Ein Beitrag aus dem Bereich der molekularen Dimension zur Morfologie des Bodens. Z. Pflanz. Düng. Bodenk., Bd. 98, H. 3.
- Flaig W., Scheffer T., Klamroth B. 1955. Zum charakterisierung der Huminsäuren des Bodens. Z. Pflanz. Düng. Bodenk., Bd. 71, S. 211.
- Fox W. E. 1959. An instrument for the determination of soil volume. Soil Sci., v. 88, No. 6.
- Fripiat J. J., Chaussidon J., Touillaux R. 1960. Study of dehydration of montmorillonite and vermiculite by infrared spectroscopy. J. Phys. Chem., v. 64, No. 9.

- Frohnsdorff C. J. C., Kington G. L. 1958. A note on the thermodynamic properties and infrared spectra of sorbed water. *Proc. Roy. Soc.*, A 247.
- Gätke C. R. 1958. Über die Untersuchung von Bodenproben aus Stechzylindern nach der «Porosimeter». *Dtsch. Landwirtsch.*, J. 9, H. 2.
- Gheorghiu I., Plesa J., Blidaru S. 1961. O metoda simpla pentru determinarea umiditatii solului. *Rev. Gosp. Agric. Stat.*, An. 13, No. 11.
- Gradwell M. W. 1955. The determination of specific gravities of soils as influenced by clay mineral composition. *New Zealand J. Sci. and Techn.*, v. 37, No. 3.
- Graham J. 1962. Density of clay-water systems. *Nature*, v. 196, No 4859.
- Haines W. B. 1923. The volume changes associated with variations of water content in soil. *J. Agr. Sci.*, v. 13, p. 296.
- Hallik O. 1948. Mullateaduse ja agrokeemia praktikum. RK «Teaduslik Kirjandus», Tartu.
- Harkins W. D., Erving D. T. 1921. A high pressure due to adsorption and the density and volume relations of charcoal. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 43, p. 1787.
- Hauptmann H., Schulze G. E. R. 1934. Über ein neues Mikrovolumenometer. *Z. Phys. Chem.*, Bd. 171, S. 36.
- Hauser E. A., Le Beau D. S. 1938. Studies in colloidal clays. *J. Phys. Chem.*, v. 42, p. 1031.
- Heinonen R. 1954. Multakerroksen Kosteussuhteista Suomen Maalajeissa. *Agrogeol. julk.*, 62.
- Heinonen R. 1957. Suomen maalaijen ominaispainosta. *Maataloustieteellinen Aikakauskirja*.
- Heinonen R. 1960. Density, amount and carbon content of organic matter in soils — some methodical reflection. Helsinki.
- Hendricks S. B., Jefferson M. E. 1938. Structure of kaolin and talc pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption by clays. *Am. Min.*, v. 23.
- Homefray J. F. 1910. Die Adsorption von Gasen durch Holzkohle. *Z. Phys. Chem.*, Bd. 74, S. 129.
- Howard H. C., Hulett G. A. 1924. A study of the density of carbon. *J. Phys. Chem.*, v. 28, p. 1082.
- Jamin M. J. 1860. Mémoire sur l'équilibre et le mouvement des liquides dans les corps poreux. *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences. Paris.* Цит. по Smith, Crane, 1930.
- Jamison V. C. 1953. The significance of air adsorption by soil colloids in pycnometric measurements. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v. 17, No. 1.
- Janert H. 1927. Neue Methoden zur Bestimmung des wichtigsten physikalischen Grundkonstanten des Bodens. *Landwirtsch. Jahrb.*, Bd. 66, H. 3.
- Janert H. 1958. Die Anwendung von Methanol bei physikalischen Bodenuntersuchungen. *Z. Pflanz. Düng. Bodenk.*, Bd. 83, H. 2.
- Jensen S. T. 1954. Determination of water content and specific gravity on soil samples by means of pycnometer. 5 th Int. Cong. Soil Sci., *Trans.*, v. 2.
- Johnston J., Adam L. 1912. On the density of solid substances with especial reference to permanent changes produced by high pressures. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 34, p. 566.
- Jung A. 1941. Pycnometrische Bestimmung des Wassergehaltes und des spezifischen Gewichtes von Böden. *Bodenk. und Pflanz.*, Bd. 16, H. 3—4.
- Kask R., Reppo E. 1962. Mulla erikaalu määramise meetoodikast. *Teaduslik-Tehniline Informatsioon Bülletään*, nr. 8. Saku.
- Kawaguchi K., Toratani H. 1958. Determination of apparent density of soil aggregate. *J. Sci. Soil and Manure (Japan)*, v. 29, No. 8.
- Kegl L. 1959. Egyszerű és gyors talajnedvesség tartalom meghatározás módja. *Magyar tud. akad. Agrartud. oszt. közl.* 16, N 2. Цит. по Реф. журн., Почвоведение, № 10 (1961).

- Kitse E., Piho A. 1959. Andmeid Lõuna-Eesti kamar-leetmuldade poorsuse ja veemahutavuse kohta. Eesti Põllumajanduse Akadeemia Teaduslike tööde kogumik, 6.
- Kitse E., Piho A., Reitam L., Rooma I., Tarandi K. 1962. Mulla-teadus. Eesti Riiklik Kirjastus. Tallinn.
- Krutzsch J. 1957. Die Messung der Dichte poröser und pulveriger Stoffe. Об измерении плотности порошкообразных и пористых тел. Реф. журн., Химия, № 14 (1958), реф. 46551.
- Krol H. 1961. Materiały do poznania właściwości fizycznych typowych gleb. Wyżyny Łódzkiej. Roczniki gleboznawcze, t. 10, z. 1. Цит. по Реф. журн., Почвоведение, 7Д52 (1962).
- Krüger E. 1916. Verfahren zur Bestimmung des Einheitsgewichts von Böden. Inter. Mitteilung für Bodenkunde, Bd. 6, S. 152.
- Kuipers H. 1961. Preliminary remarks on porosity of soil aggregates in air drystate and at pF 2. Neth. J. Agr. Sci., v. 9, No. 3.
- Ksanda C., Merwin M. K. 1939. Improved technique in micropycnometric density determination. Am. Min., 24, pp. 482—484. Цит. по Бонштедт-Куплетской (1951).
- Lamb B., Coolidge A. S. 1920. The heat of absorption of vapors on charcoal. J. Am. Chem. Sci., v. 42, No. 6.
- Laws W. D., Page J. B. 1946. Changes produced in caolinite by dry grinding. Soil Sci., v. 62, No. 4.
- Lemmermann O. 1932. Methoden für die Untersuchung des Bodens. Berlin.
- Lipkin M. R., Mills I. W., Martin W. T., Harvey W. T. 1949. Pycnometer for oils. Anal. Chem., v. 21, No. 4.
- Low Ph. F. 1961. Physical chemistry of claywater interaction. Adv. Agr., 13. Перевод статьи приведен в кн.: Термодинамика почвенной влаги. Л., Гидрометеоздат, 1966.
- Low Ph. F., Anderson D. M. 1958. The partial specific volume of water in bentonite suspension. Soil Sci. Soc. Am. Proc., v. 22, No. 1.
- Mackenzie R. C. 1959. Density of water sorbed on montmorillonite. Nature, v. 182, No. 4675.
- Makower B., Shaw T. M., Alexander L. T. 1937. The specific surface and density of some soils and their colloids. Soil Sci. Soc. Am. Proc., v. 2.
- Malcolm C. V. 1959. An air pycnometer for field use. J. Austr. Inst. Agric. Sci., v. 25, No. 3.
- Martin R. T. 1954. Calcium oxalate formation in soil from hydrogen peroxide treatment. Soil Sci., v. 77, No. 2.
- Martin R. T. 1960. Water vapor sorption on kaolinite, entropy of adsorption. Proc. 8th. Nat. Conf. on Clays.
- Mathiesen A. M., Walker G. P. 1954. Am. Min., v. 39, p. 231. Цит. по Low (1961).
- McIntire D. S., Stirck G. B., Stirckling E. 1954. A method for determination of apparent density of soils aggregates. Austr. J. Agric. Research, No. 5.
- Mihelson V. A. 1946. Füüsika I. RK «Teaduslik Kirjandus». Tartu.
- Misono S. 1962. Physical properties of soil and volumetric method. J. Sci. Soil and Manure (Japan).
- Nakayama F. S., Scott A. D. 1962. Gas sorption by soils and clay minerals. I. Solubility of oxygen in moist materials. Soil Sci., v. 94, No. 5.
- Nevo Z., Hagin J. 1966. Changes occurring in soil samples during air dry storage. Soil Sci., v. 102, No. 3.
- Nitzsch W. 1942. Möglichkeiten, Art und Wirkung der Anlagerung von Flüssigkeiten, Gasen und Tonen am Sorbtionkomplex und Folgen die ackerbaulichen Eigenschaften der Böden. Bodenk. und Pflanz., Bd. 30, H. 2/3.

- Nitzsch W., Czeratzki W. 1940. Die Beschaffenheit und Beeinflussbarkeit der Bodenkolloide und ihre Bedeutung für Krümelbildung und Krümeligenschaften. *Bodenk. und Pflanz.*, Bd. 18, H. 1/2.
- Nugis S. 1962. Lõuna-Eesti moreeni geotehnilistest omadustest. Rmt.: Ehitusgeoloogiline kogumik I. Eesti NSV RMN Tehnilise Informatsiooni Büroo. Tallinn.
- Nutting P. G. 1936. Adsorption and pycnometry. *J. Wash. Acad. Sci.*, v. 26, No. 1.
- Oakes D. T. 1958. Proc. 5th Nat. Conf. on Clays and Minerals, 46. Цит. по Bradley (1959).
- Olli N., Olli K. 1965. Pinnase mõnede ehitustehniliste omaduste näitarvude sõltuvus erikaalu määramise meetodikast. EPA teaduslike tööde kogumik, kd. 42.
- Olli V. 1962. Eesti NSV pinnastest. Rmt.: Ehitusgeoloogiline kogumik I. Eesti NSV RMN Tehnilise Informatsiooni Büroo. Tallinn.
- Page J. B. 1948. Advantages of the pressure pycnometer for measuring the pore space in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v. 12, p. 81.
- Palmre H. 1946. Eesti klaasiliiv. RK «Teaduslik Kirjandus», Tartu.
- Pant R. 1962. Mullad maaparanduse objektina. Rmt.: Maaparanduse käsi-raamat I. ERK, Tallinn.
- Papadakis J. S. 1941. A rapid method for determining soil moisture. *Soil Sci.*, v. 51, No. 4.
- Perrier E. R., Nielsen D. R., Doan J. E. 1959. Adjustment bulk density to an oven-dry volume basis. *Soil Sci.*, v. 88, No. 5.
- Puri A. N., Keen B. A. 1925. The dispersion of soil in water under various conditions. *J. Agr. Sci.*, v. 15, part 2.
- Randma I. 1962. Laboratoorse teo tööde meetodikast ja aparatuurist. Rmt.: Ehitusgeoloogiline kogumik I. Eesti NSV RMN Tehnilise Informatsiooni Büroo. Tallinn.
- Remy J. C. 1964. Determination de la densite apparente des mottes de terre. Определение кажущегося удельного веса почвенного комка. *Bull. Assoc. Franc. étude sol*, No 7—8. Цит. по Реф. журн., Почвоведение, 15. 57. 34 (1965).
- Respondek V. 1958. Die Wasserverdichtung an Bodenkolloiden und deren Veränderung durch hydrophile und hydrophobe Hüllen. *Z. Pflanz. Düng. Bodenk.*, Bd. 81, Nr. 3.
- Retgers J. W. 1889. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen. *Z. Phys. Chem.*, Bd. 3, S. 289—315. Цит. по Бонштедт-Куплетской (1951).
- Robins J. S. 1952. Thermodynamics of soil moisture. *Soil Sci.*, v. 74, No. 2.
- Robinson G. W. 1951. *Soil. Their origin, constitution and classification.* London.
- Rofini O. T., Lotti G., Baldacci P. V. 1963. Studies on the changes occurring in soils and clays heated at 50° C and 100° C. *Agrochimica*, v. 7, No. 4.
- Runkles J. R., Scott A. D., Nakayama F. S. 1958. Oxygen sorption by moist soils and vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v. 22, No. 1.
- Russell E. W. 1934. The interaction of clay with water and organic liquids as measured by specific volume changes. *Phil. Trans. Roy. Soc. London.*
- Russell E. W. 1935. The adsorption of liquids by clays. The 4th Int. Cong. of Soil Sci., Trans., v. 1.
- Russell W. L. 1926. A quick method for determining porosity. *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, v. 10, No. 10. Цит. по Бонштедт-Куплетской (1951).
- Saini G. R. 1966. Organic matter as a measure of bulk density of soil. *Nature*, v. 210, No. 5042, p. 113.
- Schoeneck H. 1956. Messung der Dichte fester Körper. *ATM*, Nr. 247.
- Schübler G. 1833. Grundsätze der Agrikulturchemie. Цит. по Baver (1948).

- Schüller A. 1965. Die Eigenschaften der Mineralen I. Mineralbestimmung. Akademie-Verlag, Berlin.
- Schumb W., Rittner E. S. A. 1943. A helium densimeter for use with powdered materials. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 65, No. 9.
- Schuylenborgh H. J. van. 1954. The effect of air-drying of soil samples upon some physical soil properties. *Nether. J. Agr. Sci.*, v. 2, No. 1.
- Schwertmann U. 1962. Der Boden, ein oberflächen-aktives System. *Jahrb. Techn. Hochschul. Hannover*. 1960—1962.
- Segeberg H. 1955. Zur Kenntnis der spezifischen Gewichte von Niedermortorfen. *Z. Pflanz. Düng. Bodenk.*, Bd. 71, H. 2.
- Shereshefsky J. L. 1928. A study of vapor pressures in small capillaries. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 50, No. 11.
- Ślusarczyk E., Golembiowska J., Golembiowski S. 1965. Sources of error in the pycnometric determination of specific gravity of soils. *Soils and Fertilizers*, v. 29, No. 4.
- Smith W. O. 1943. Density of soil solids and their genetic relation. *Soil Sci.*, v. 56.
- Smith W. O., Crane M. D. 1930. The Jamin effect in cylindrical tubes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 52, p. 1345.
- Smithson F. 1961. The microscopy of the silt fraction. *J. Soil Sci.*, v. 12, No. 1.
- Spring W. 1903. Quelques expériences sur l'imbibition du sable par les liquides et les gaz ainsi que sur son tassement. *Bull. Soc. Belg. Geol.*, v. 17, p. 13.
- Stirckling E. 1955. Relationship of porosity to water stability in Beltsville soil aggregates. *Soil Sci.*, v. 80, p. 449.
- Sunkel R. 1961. Über die Porosität von Bodenaggregaten. *Z. Pflanz. Düng. Bodenk.*, Bd. 93, Nr. 3.
- Sunkel R. 1964. Zur Dichtebestimmung des Bodens. *Z. Pflanz. Düng. Bodenk.*, Bd. 106, Nr. 3.
- Syromyatnikov F. V. 1935. The micropycnometric method for the determination of specific gravities of minerals. *Am. Min.*, v. 20, p. 364.
- Tacke B. 1929. Die naturwissenschaftlichen Grundlagen. Berlin.
- Tokarski J., Jakubiec J. 1960. Uwagi o piknometrycznej metodzie oznaczania ciężaru właściwego mineralow, skal i gleb. *Roczniki gleboznawcze*, t. 9, z. 1. Warszawa.
- Torstensson G., Eriksson S. 1935. Eine neue Methode zur Bestimmung des Porosität des Bodens. *Kungliga lantbruks högskolans annaler*, Stockholm.
- Tovborg J. S. 1954. Determination of water content and specific gravity in soil samples by means of pycnometers. *The 5th Cong. of Soil Sci.*, Trans.
- Tschapek M. W. 1933. On the methods for determining the specific gravity of hydrophilic and hydrophobic powders. *Koll. Z.*, Bd. 63.
- Vageler P. 1909. *Bodenkunde*. Leipzig.
- Vilo, A. 1962. Pärnu viirsavide geotehnilistest omadustest. Rmt., Ehitusgeoloogiline kogumik I. Eesti NSV RMN Tehnilise Informatsiooni Büroo. Tallinn.
- Williams A. M. 1920. Forces in surface films. *Proc. Roy. Soc.*, v. 98 A, No. 691.
- Winchell H. 1938. A new micropycnometer for the determination of densities of heavy solids. *Am. Min.*, v. 23, No. 11.
- Zunker F. 1930. Das Verhalten des Bodens zum Wasser. *Handbuch der Bodenlehre von Blank*, Bd. 6, S. 76—79.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абатуров Б. Д. 101
 Авакян Н. О. 78
 Авдеев Н. Я. 112
 Адам Н. К. 26, 30
 Александрова Л. Н. 56
 Аль-Бируни, 3, 12
 Андрианов П. И. 8, 29, 32
 Антипов-Каратаев И. Н. 19, 32
 Архангельский, 109
 Астапов С. В. 13, 109

 Бавер Л. Д. 9, 28, 82
 Батулин А. А. 80
 Бахардинов М. 26, 57, 58
 Бекаревич Н. 21
 Белинский Б. А. 20
 Бергдаль, 11
 Берзин Г. С. 13, 56
 Богданова Т. Н. 13
 Богуславский А. 9, 57, 63
 Бонштедт-Куплетская Э. М. 3, 15, 61
 Ботт, 11
 Бородулина Г. Г. 37
 Брунс С. А. 32

 Вадюнина А. Ф. 56, 83, 105
 Ван-дер-Ваальс, 20
 Варден, 11
 Васильев А. М. 22, 30, 38, 41, 57,
 65, 67, 68, 83, 109
 Вершинин П. В. 68, 70
 Виленский Д. Г. 67
 Винтекорн Г. 9, 28, 82
 Висоцкис О. А. 99
 Владимиров В. Е. 12, 24, 81
 Волярович М. П. 111
 Воскресенский М. Н. 30
 Воскресенский П. В. 15

 Галыбин Н. А. 96
 Ган Ф. 111
 Гапон Е. Н. 31
 Гедройц К. К. 88
 Гей-Люсак, 9, 69, 70
 Гетов Л. В. 97
 Глинка К. Д. 98
 Горбунов Н. И. 21, 38
 Горшкова Е. И. 110
 Грабовский И. С. 13, 63
 Гришина Л. А. 99
 Губбард, 11, 70
 Гуменский Б. М. 13, 100, 108

 Дашевский Л. И. 78
 Денисова А. З. 111
 Дерягин Б. В. 29, 30, 32
 Дилакторский Н. Л. 87
 Димо Н. А. 9, 13, 67, 68, 70, 72, 78, 79
 Дмитриев Е. А. 33, 69, 102
 Добржанский Б. 112, 113
 Долгов С. И. 13, 78
 Дояренко А. Г. 63, 65, 66
 Драчев С. М. 18

 Ефремова Е. Н. 29
 Житкова А. А. 78

 Заурбрей И. И. 74, 110
 Захаров С. А. 42
 Зорин З. М. 29
 Зуев Л. А. 31

 Иванова А. М. 63
 Ивлев А. И. 52
 Иовенко Н. Г. 87
 Иппиц М. Л. 44

 Карасев В. В. 29
 Кармик, 11, 70
 Карпачевский Л. О. 101
 Кац М. Я. 61
 Качинский Н. А. 24, 29, 44, 60, 67, 73,
 84, 85, 99, 105, 109, 110
 Квасников В. В. 107
 Кельвин, 29
 Кивилис С. С. 7, 46, 48
 Кириленко Н. В. 68
 Киселев В. Ф. 41
 Классен В. И. 18
 Клеречи, 61
 Князюк К. А. 63
 Козулин Ю. 52
 Колоскова А. В. 92
 Комовский, 15
 Кононова М. М. 83
 Копенкин В. Д. 112
 Корчагина З. А. 56, 83, 105
 Котельников Р. Б. 9, 13
 Козн, 31, 36
 Красильников К. Г. 41
 Крохина, 67
 Крынин Д. П. 24
 Кузнецов В. И. 15
 Кулаков Н. 96

- Лазарев Н. В. 49
 Ле-Шателье, 9, 11, 72
 Луднин К. П. 111
 Лукошко Е. С. 95
 Лыгаев И. А. 68
 Марков А. И. 29
 Мельникова М. К. 118
 Менделеев, 7, 8
 Миненко В. И. 32
 Минц М. Н. 32
 Митрофанова Г. Я. 26, 65
 Митчерлих Э. А. 24, 26, 36, 56, 75
 Михайлов Н. В. 29
 Мичурин Б. Н. 118
 Морозов С. С. 75
 Мошков Б. С. 118
 Мусерович А. 112, 113
 Найденова О. А. 56
 Низеньков Н. П. 13, 33
 Николаев А. В. 13
 Николь, 11
 Никольский Н. Н. 20, 41, 68, 83
 Новиков П. М. 62
 Новожилов В. Н. 24, 36, 41
 Одинцов А. Б. 49
 Олейник Б. Н. 52
 Орлов Д. С. 110
 Оствальд, 8
 Охотин В. В. 29, 75
 Пальме Х. Г. 87
 Папок К. К. 49
 Партош Г. 58
 Петров С. М. 32
 Пиррус Э. А. 86
 Плаксин И. И. 32
 Платолин В. 52
 Подбельский Г. Н. 13
 Польский М. Н. 68
 Польшин Д. Е. 63, 65, 99, 100, 108
 Полянский Т. В. 23, 45
 Попов Л. В. 121
 Поясов Н. П. 118
 Пустовойтов Н. Д. 91, 102, 104
 Разумовский Н. К. 62
 Раковский А. В. 12, 23, 45
 Раковский В. Е. 95
 Рассел Э. Д. 32
 Раукас А. В. 85, 86
 Ревут И. Б. 102
 Ренье, 9, 11
 Реппо Э. А. 92, 103
 Роде А. А. 30
 Рукавишников В. 63
 Рыжов С. Н. 55, 68
 Савченко С. 9, 12, 57, 58, 66, 70, 71, 76, 77
 Самсонов Г. В. 9, 13
 Свенцицкий Ч. 13, 15
 Секей А. 58
 Селиванов М. П. 49
 Сергеев Е. М. 84, 88
 Сидякин С. А. 99, 100
 Синий Л. А. 20
 Соболев Ф. С. 71
 Соколов Н. Д. 32
 Соколовский А. Н. 22
 Стокс, 54, 109, 110
 Сыромятников Ф. В. 9, 13
 Талаев М. В. 29
 Томберг У. 97
 Туле, 61, 51
 Турубинер И. К. 44
 Тюлин А. Ф. 68
 Тюремнов С. Н. 112
 Тютюнов И. А. 31
 Уклонский А. С. 67
 Ушкалов В. П. 99, 100
 Фаузер О. 38
 Федоров С. С. 13
 Федякин Н. Н. 29
 Фигуровский Н. А. 111
 Францессон В. А. 38
 Хан Д. В. 110
 Ходаков Г. С. 21, 37, 41
 Цехомский А. М. 87
 Цытович Н. А. 99, 110
 Чантурия В. А. 32
 Чапек М. В. 18, 21, 28, 29, 30, 71
 Чудновский А. Ф. 118
 Чуприн И. А. 13, 63
 Чураев Н. В. 111
 Шабаева Е. А. 61
 Шапошникова В. А. 13
 Шафеев Р. Ш. 32
 Шафибеков А. Б. 78
 Шилина Н. И. 91, 102, 104
 Широков К. П. 52
 Шокин П. Ф. 54
 Шпренгель, 8, 11
 Шульц И. Н. 24, 36, 41
 Шурыгина Е. А. 39
 Щукина Г. Н. 92
 Янакиев К. П. 63
 Ярковой А. С. 8, 63

- Adam L. 9, 37
 Adamson A. W. 30
 Albert R. 38
 Alexander L. T. 125
 Alten F. 66
 Ammon G. 20
 Anderson D. M. 24, 36, 75, 76, 88
 Anderson M. S. 28
 Baldacci P. V. 127
 Bannister F. A. 13, 24
 Bayer L. D. 127
 Beau D. S. 42
 Berkeley F. 11, 33
 Beutelspacher H. 32
 Birell K. S. 21
 Blidaru S. 63
 Bogs O. 38
 Bouyoucos G. I. 18, 29, 30, 33, 70
 Boyd W. 104
 Bradley W. F. 36
 Caley R. 67
 Chao H. S. 107
 Chaussidon J. 31
 Coolidge A. S. 29
 Correns C. 38
 Crane M. D. 23
 Cude H. E. 95
 Culbertson J. L. 28
 Currie C. T. 68
 Curties R. 104
 Czeratzki W. 13, 22, 36
 Deeds C. T. 16, 29
 Doan J. E. 127
 Dunbar A. 28
 Ellsworth H. V. 9, 12
 Eriksson S. 13, 66
 Erving D. T. 28, 95
 Flaig W. 32, 84
 Fox W. E. 12
 Fripiat J. J. 31
 Frohnsdorff C. J. C. 31
 Gätke C. R. 9, 12, 57, 58, 70
 Cheorghiu I. 63
 Golembiowska J. 56
 Golembiowski S. 56
 Gradwell M. W. 13, 22, 29, 38
 Graham J. 36
 Hagin J. 38
 Haines W. B. 9, 38
 Hallik O. 24, 33, 57
 Harkins W. D. 28, 95
 Harvey W. T. 126
 Hauptmann H. 13, 15
 Hauser E. A. 42
 Heinonen R. 24, 33, 57, 59, 91
 Hendricks S. B. 36
 Hey M. H. 13, 24
 Homefray J. F. 16
 Howard H. C. 22, 29
 Hulett G. A. 22, 29, 95
 Jakubiec J. 30, 42
 Jamin M. J. 23, 71
 Jamison V. C. 13, 20
 Janert H. 9, 11, 33, 57
 Jefferson M. E. 36
 Johnston J. 9, 37
 Jung A. 9, 12, 63
 Kask R. 22, 33
 Kawaguchi K. 68
 Keen B. A. 38
 Kegl L. 13
 Kington G. L. 31
 Kitse E. 22, 83, 90, 96
 Klamroth B. 84
 Krol H. 101
 Krutzch J. 13
 Krüger E. 24
 Kuipers H. 70
 Ksanda C. 13
 Lamb B. 29
 Laws W. D. 37
 Lemmermann O. 38
 Lipkin M. R. 9
 Loofman H. 66
 Lotti G. 127
 Low Ph. F. 24, 36, 75, 76, 88
 Mackenzie R. C. 87
 Makower B. 9, 22, 87
 Malcolm C. V. 13, 15
 Martin R. T. 33, 89
 Martin W. T. 126
 Mathiesen A. M. 31
 Mattson S. 28
 McIntire D. S. 68
 Merwin M. K. 13
 Mihelson V. A. 18
 Mills, I. W. 126
 Misono S. 13
 Nakayama F. S. 21, 22
 Nevo Z. 38
 Nielsen D. R. 127
 Nitsch W. 13, 15, 22, 36
 Nugis S. 108
 Nutting P. G. 3, 33, 41, 48, 73
 Oakes D. T. 87
 Oll K. 108
 Oll N. 108
 Olli V. 90
 Olphen H. 16, 29

Packard R. Q. 21
Page J. B. 13, 15, 20, 37, 66
Palmre H. 87
Pant R. 60, 87, 90
Papadakis J. S. 63
Perrier E. R. 106
Piho A. 22, 90, 96
Plesa J. 63
Puri A. N. 38

Randma I. 108
Reitam L. 125
Remy J. C. 68
Reppo E. 22, 33
Retgers J. W. 13
Rittner E. S. A. 13, 15
Robins J. S. 29
Robinson G. W. 83, 88, 110
Rooma I. 126
Rotini O. T. 38
Runkles J. R. 22
Russell E. W. 19, 28, 33
Russell W. L. 29, 67

Saini G. R. 104
Scheffer T. 84
Schoeneck H. 55
Schott V. 38
Schübler G. 3, 29, 83
Schüller A. 84
Schulze G. E. R. 13, 15
Schumb W. 13, 15
Schuylenborgh H. J. 38

Schwertmann U. 73
Scott A. D. 21, 22
Segeberg H. 59, 98
Shaw T. M. 126
Shereshefsky J. L. 29
Ślusarczyk E. 7, 56
Smith W. O. 23, 24, 28, 38
Smithson F. 61
Söchting H. 32
Spring W. 20
Stirk G. B. 126
Stirckling E. 68, 126
Sunkel R. 36, 38
Syromyatnikov F. V. 13

Tacke B. 97
Tarandi K. 126
Tokarski J. 30, 42
Toratani H. 68
Torstensson G. 13, 66
Touillaux R. 31
Tovborg J. S. 63
Tschapek M. W. 29

Vageler P. 83
Vilo A. 109

Walker G. P. 31
Weber M. K. 28
Williams A. M. 95
Winchell H. 9, 13, 42

Zunker F. 38, 74, 75

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
ОСНОВЫ ПИКНОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	5
Лабораторное оборудование	5
Заполнители пикнометров и их свойства	16
Поглощение воздуха и газов твердой фазой почвы	19
Молекулярное взаимодействие между жидкостью и твердой поверхностью	28
Влияние способа подготовки образца на результаты анализа	38
ТЕХНИКА ПИКНОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	43
Калибровка пикнометров	43
Подготовка образцов к анализу	44
Технологический режим анализа	45
Мытье и сушка пикнометров	47
Предписания техники безопасности	49
ПИКНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЧВ И ГРУНТОВ	52
Определение понятия «относительная плотность»	52
Пикнометрические методы определения относительной плотности твердых частиц	55
Косвенные методы определения относительной плотности	59
Определение плотности зерен минералов иммерсионным методом	60
Определение влажности	63
Определение общей пористости (скважности) почвы	65
Определение пористости и относительной плотности сухих агрегатов	66
Определение емкости поглощения воздуха	70
Определение плотности сорбированной воды	73
Комплексный метод С. Савченко	76
Определение плотного остатка	78
Определение механического состава	80
Определение набухания почвенных коллоидов и поглощения ими жидкостей	82
ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПОЧВ И ГРУНТОВ	83
Относительная плотность составных частей почв и материнских пород Эстонской ССР	83
Относительная плотность твердой фазы минеральных почв и грунтов	89
Относительная плотность твердой фазы торфяно-болотных почв	94
Средние значения относительной плотности твердой фазы основных разновидностей почво-грунтов в СССР	98

ПРИМЕНЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ	101
Изучение неоднородности вещественного состава профиля	101
Относительная плотность твердой фазы на картограммах водно- физических свойств почв	102
Изучение равновесной плотности сложения почвы	102
Вычисление пористости почво-грунтов	105
Вычисление константы максимального объема капиллярной скважности почвы	107
Относительная плотность твердой фазы в расчетных формулах, применяемых в механике грунтов	108
Применение величины относительной плотности при седименто- метрическом анализе почв и грунтов	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
Литература	117
Именной указатель	129

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
500 EAST LAKE STREET
CHICAGO, ILL. 60607

1968

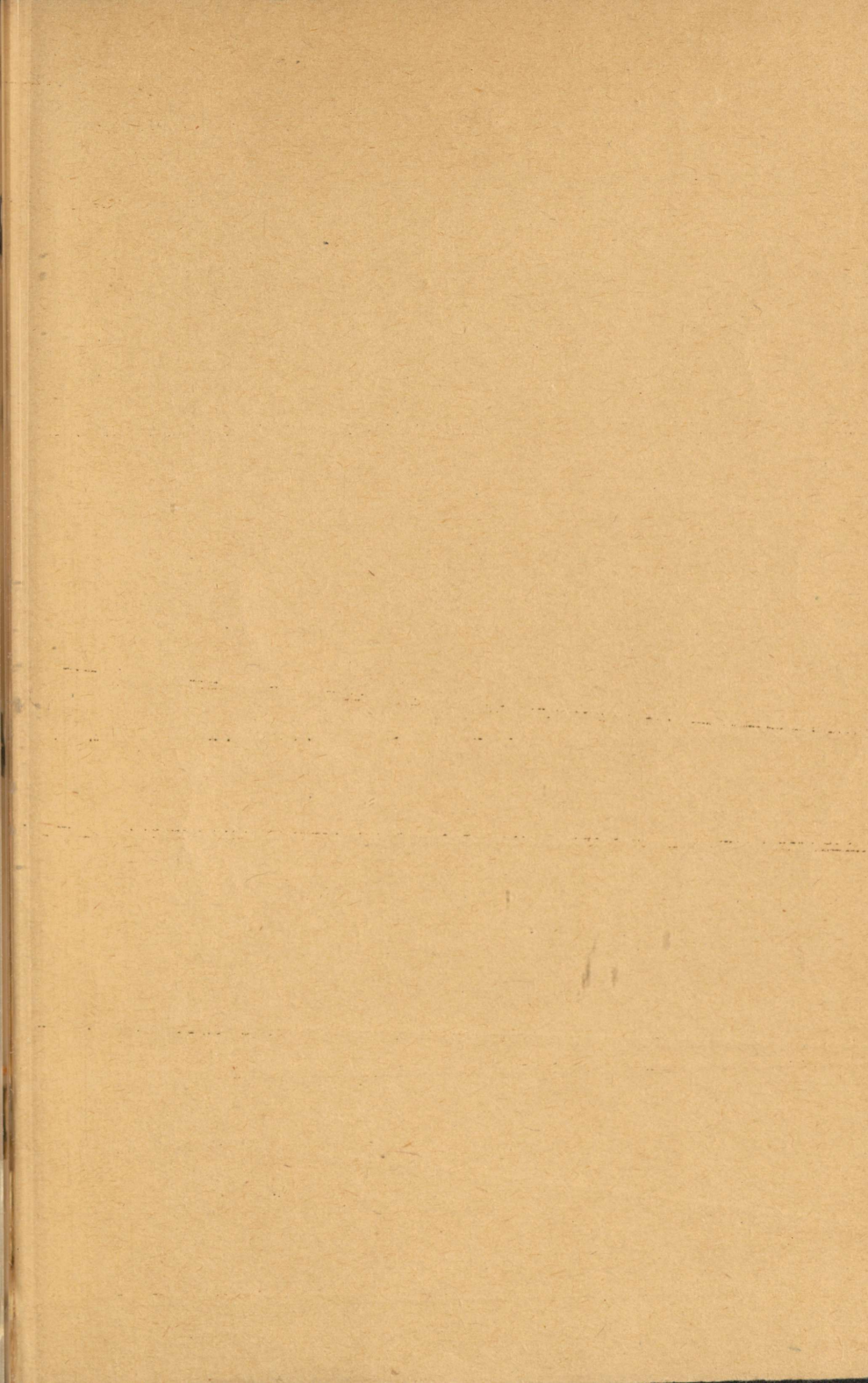
Энно Реппо
ПИКНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ И ГРУНТОВ
На русском языке
Издательство «Валгус». Таллин, Пярнуское шоссе, 10

Редактор А. Скворцова
Художественный редактор Р. Кялу
Технический редактор М. Таммес
Корректор Н. Круглова

Сдано в набор 1. VIII. 1967. Подписано к печати 31. I. 1968. Бумага 60×90 1/16.
Печатных листов 8,5. Учетно-издательских листов 8,66. Тираж 2000. МВ-01533. Заказ № 1049.

Типография Управ. Делами СМ ЭССР, г. Таллин.

Цена 52 коп.



52 KOOL.

IX

1A-5172

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 01265552 0