

И. С. СТЕПАНОВ

### ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ФРАКЦИЙ ПОЧВ

(Представлено академиком И. П. Герасимовым 23 VI 1969)

В последние годы использованию метода и.-к. спектроскопии в почвоведении уделено значительное внимание (1-8). При помощи этого метода показано, что в гумусе почв присутствуют функциональные группы C=O, C=C, C-N, N-H, C-H, O-H и др. (1-3, 6), а глинистые минералы, выделенные из почв, содержат атомные группы Si-O, Si-O-Si,

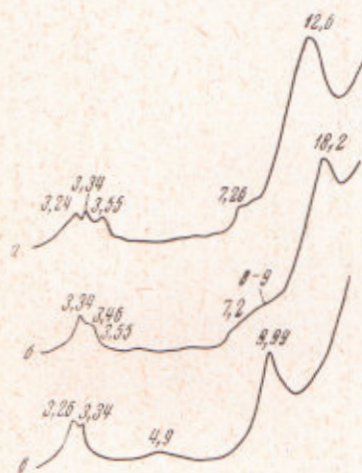


Рис. 1. Диффрактограмма фракции 0,5-1,0 м. а - воздушно-сухой образец, б - насыщенный этиленгликолем, в - прогретый до 500°

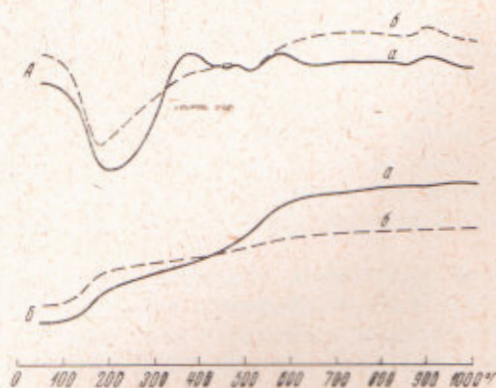


Рис. 2. Дифференциальный термический анализ фракции 0,5-1,0 м. А - кривые ДТА, Б - кривые потери веса. а - исходный образец, б - обработанный H<sub>2</sub>O

Si-O-Me<sup>VI</sup>, Si-O-Me<sup>IV</sup>, H-O-H, O-H..., Al-O-H...O и др. (4, 5, 7, 9, 10). Благодаря этим работам, а также имеющимся в литературе сводкам по и.-к. спектроскопии (11-16), стало возможным применить этот метод к изучению тонкодисперсных фракций почв.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения и.-к. спектров фракций 5-1; 1-0,5; 0,5-0,25; 0,25-0,10 и мельче 0,10 м. Фракции выделены из горизонта А темноцветной слитой тропической почвы (разрез № 267, Куба) путем растирания в виде тестообразной массы с последующим фильтрованием водной суспензии через ультрафильтры под вакуумом. Характеристика условий формирования и некоторых свойств этой почвы опубликованы (19, 20). Выделенные фракции почвы имеют значительное содержание гумуса, высокую емкость поглощения и характеризуются преобладанием монтмориллонита, как это видно из приведенных ниже результатов валового анализа фракции 0,5-1,0 м (% на абс. сух.



навеску; см. также рис. 1 и 2):

C	H	N	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Емкость поглощ., мг-эвв.
3,40	2,10	0,20	54,15	10,20	24,95	0,85	2,48	72,3

И.-к. спектры фракций во многом схожи между собой (рис. 3). На всех есть полосы поглощения групп Si—O (535 и 1045 см<sup>-1</sup>), Si—O—Me<sup>VI</sup> (475 см<sup>-1</sup>), C—H и CH<sub>2</sub> алифатической структуры (1410 и 2800—3000 см<sup>-1</sup>), H—O—H (1640 и 3400 см<sup>-1</sup>) и O—H (3600—3700 см<sup>-1</sup>). Поми-



Рис. 3. И.-к. спектры. 1 — фракция < 0,1 м, 2 — < 0,25 м, 3 — 0,5—1,0 м (0,70 мг на 200 мг KBr), 4 — 1—5 м, 5 — 0,5—1 м (0,45 мг на 200 мг KBr), 6 — то же (0,20 мг на 200 мг KBr), 7 — фракция < 0,25 м, обработанная H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 8 — негидролизуемый остаток фракции 0,5—1 м, 9 — фракция 0,5—1 м, обработанная по Джексону, 10 — то же, но снято в виде пленки, 11—14 — фракция 0,5—1,0 м, прогретая при температуре: 180° (11), 480° (12), 580° (13), 850° (14)

мо этого, на спектре фракции 1—5 м виден сильный дублет полос Si—O—Si кварца (795 и 805 см<sup>-1</sup>) и полоса Si—O (1100 см<sup>-1</sup>), а на спектре ультраколлоидов четко выражены полосы поглощения Al—O—H...O в октаэдре минералов (925 см<sup>-1</sup>) и C=O в карбоксиле α-галогензамещенных кислот (1740 см<sup>-1</sup>).

На характере и.-к. спектра отражается не только степень дисперсности частиц, но и способ их выделения, концентрация в прессуемой с KBr таблетке, обработка различными реагентами, прогревание и т. д.

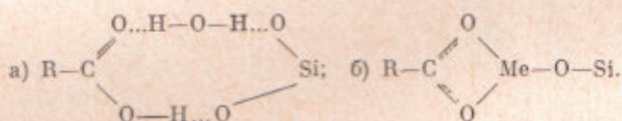


Так, на спектре коллоидов, выделенных путем отмучивания в водной суспензии и, в связи с этим, относительно обогащенных гумусом, ясно видны полосы поглощения группы  $\text{COO}^-$  (дублет  $1610$  и  $1440-1460 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Si}-\text{C}$  (?) ( $630-635 \text{ см}^{-1}$ )<sup>(12)</sup>. По мере увеличения концентрации фракций полосы поглощения проявляются, как правило, четче. Дублет кварца и серия полос группы  $\text{N}-\text{H} \dots \text{H}$  амидов и  $\text{O}-\text{H} \dots \text{H}$  в монтмориллоните в области  $3100-3300 \text{ см}^{-1}$  обнаруживаются лишь при относительно высоких (более 1%) концентрациях. На спектре коллоидов, обработанных  $\text{H}_2\text{O}_2$ , исчезает пик  $630-635 \text{ см}^{-1}$ , уступ  $1110-1120 \text{ см}^{-1}$  преобразуется в пик, пик  $1610 \text{ см}^{-1}$  ослабляется и сдвигается к  $1655 \text{ см}^{-1}$ , а полоса  $3400 \text{ см}^{-1}$  смещается к  $3500 \text{ см}^{-1}$ .

Спектр негидролизуемого остатка фракции  $0,5-1 \mu$ , обработанной  $0,1 N \text{ NaOH} + 0,1 M \text{ Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , отличается от исходного исчезновением полос поглощения группы  $\text{CN}$  и  $\text{CH}_2$  при  $1400-1500 \text{ см}^{-1}$ . После обработки этого образца реактивом Джексона с последующим диализом появляется четкий дублет полос  $1410$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ , что можно объяснить разрывом связей групп  $\text{COO}^-$  карбоновых кислот с аморфными соединениями  $\text{R}_2\text{O}_3$ . При этом обнаруживается серия пиков в области  $3400-3800 \text{ см}^{-1}$ , что связано с появлением свободных групп  $\text{O}-\text{H}$  монтмориллонита и каолинита.

Спектры прогретых при разных температурах ( $180; 480; 580$  и  $850^\circ$ , время нагревания 5 мин.) образцов показали достаточно ясную согласованность с данными дифференциального термического анализа. В начальный период нагревания наблюдается резкое снижение интенсивности полос поглощения деформационных и валентных колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1600-1700$  и  $3400-3500 \text{ см}^{-1}$ ). При дальнейшем увеличении температуры пик  $535 \text{ см}^{-1}$  преобразуется в ступеньку и затем исчезает, а полосы  $1400-1500; 1600-1700$  и  $3300-3700 \text{ см}^{-1}$  становятся едва заметными. При  $850^\circ$  эти полосы исчезают, и остаются пики при  $2860$  и  $2930 \text{ см}^{-1}$ ; основной пик поглощения  $\text{Si}-\text{O}$  расширяется до  $1090 \text{ см}^{-1}$ . Указанные изменения в спектре можно объяснить удалением групп  $\text{O}-\text{H}$  минералов и органического вещества, сгоранием большей части гумуса (за исключением высококонденсированных соединений) и преобразованием структуры глинистых минералов.

Выполненные исследования позволяют наметить возможные формы связи органических соединений с глинистыми минералами. Наиболее вероятными из них могут быть: а)  $\text{H}$ -связь, как с участием молекул воды, так и без них<sup>(10)</sup>; б) связь через аморфные соединения  $\text{R}_2\text{O}_3$ . Схематически эти связи можно представить так:



Судя по полученным данным, качественный состав исследованных фракций однотипен. В них обнаружены монтмориллонит, каолинит, кварц, минералы  $\text{R}_2\text{O}_3$ , карбоновые кислоты, амиды и высокомолекулярные алифатические вещества, а также органо-минеральные соединения с указанными типами связей. Эти соединения состоят, по-видимому, главным образом из монтмориллонита, аморфных  $\text{R}_2\text{O}_3$  и карбоновых кислот. По мере повышения степени дисперсности фракций в них наблюдается увеличение относительного содержания монтмориллонита, аморфной фазы (в том числе и гумусовых веществ) и органо-минеральных соединений.



## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Касаточкин, О. И. Зильбербрандт, Почвоведение, № 5 (1956).  
<sup>2</sup> М. М. Кононова, Докл. VI Междунаро. конгр. почвоведов, 1956. <sup>3</sup> Д. С. Орлов, О. Н. Розанова, С. Г. Матюхина, Почвоведение, № 1 (1962). <sup>4</sup> А. И. Болдырев, Е. К. Михеев, Тез. III съезду почвоведов в Тарту, 1966. <sup>5</sup> H. W. van der Marel, Zs. Pflanzenernahrung, Düngung, Bodenkunde, 114, H. 3, 161 (1966).  
<sup>6</sup> L. N. Alexandrova et al., Trans. IX Intern. Congress of Soil Science, Adelaide, 3, 1968, p. 143. <sup>7</sup> A. R. Swoboda, G. W. Kunze, Soil Science Proc., 32, 6 (1968).  
<sup>8</sup> А. И. Болдырев и др., Почвоведение, № 4 (1969). <sup>9</sup> М. В. Ахманова, Усп. хим., 28, в. 3 (1959). <sup>10</sup> M. Serratos, Am. Mineral., 53, 7-8 (1968). <sup>11</sup> Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963. <sup>12</sup> Н. Н. Чумаевский, Усп. хим., 32, в. 9 (1963). <sup>13</sup> Г. В. Юхневич, Усп. хим., 32, в. 11 (1963).  
<sup>14</sup> И. Н. Плаксиц, В. И. Солнышкин, Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах, «Наука», 1966. <sup>15</sup> И. И. Плюснина, Инфракрасные спектры силикатов, МГУ, 1967. <sup>16</sup> А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, «Наука», 1968. <sup>17</sup> V. C. Farmer, Clay Minerals, 7, 4, 373 (1968).  
<sup>18</sup> Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., 1969. <sup>19</sup> И. С. Степанов, Э. С. Воробьева, Л. С. Уварова, ДПН, 176, № 2 (1967). <sup>20</sup> Б. П. Градусов, И. С. Степанов, Почвоведение, № 3 (1969).