

МЕТОДЫ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО
И
МИКРОМОРФОЛОГИЧЕСКОГО
ИЗУЧЕНИЯ ПОЧВ

ПОЧВЕННЫЙ ИНСТИТУТ
им. В. В. ДОКУЧАЕВА

МЕТОДЫ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО
И МИКРОМОРФОЛОГИЧЕСКОГО
ИЗУЧЕНИЯ ПОЧВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1971

УДК 528.481

Книга содержит краткое описание наиболее распространенных методов минералогического и микроморфологического изучения почв, принципиальных основ этих методов, их достоинств и недостатков. Обосновано применение методов самостоятельно или в комплексе, указаны задачи, которые могут быть решены с их помощью, приведены примеры расшифровки полученных данных. В книге рассмотрены значение и возможности каждого метода, подготовка образцов к анализу и эксплуатация приборов, выпускаемых отечественной промышленностью.

Книга рассчитана на широкий круг читателей: студентов, аспирантов и научных сотрудников — почвоведов и агрохимиков, интересующихся минералогией. Для эффективного использования книги в практической деятельности читатель должен быть знаком с основами минералогии, кристаллографии, химии и физики.

Табл. 9. Иллюстраций 37. Библ. 124 назв.

Ответственный редактор

доктор сельскохозяйственных наук

Н. И. ГОРБУНОВ

4-3-4

572-70(1)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Бурное развитие в последние годы почвенной минералогии, особенно минералогии тонкодисперсной части почв, обусловлено несколькими причинами. Одна из них заключается в теоретических и методических успехах, достигнутых в смежных областях знаний: общей минералогии, кристаллографии, химии и физико-химии силикатов. Но особенно большое значение имеет усовершенствование методов изучения минералов.

Кроме традиционного иммерсионного метода стали широко применять новые методы и аппараты: рентгенографический в двух вариантах (рентгеновский фотометод и рентген-дифрактометрический), термографический (получение кривых нагревания и кривых потери веса), электронномикроскопический, электронографический, ИКС и др. Отечественная промышленность и экспериментальные конструкторские бюро выпускают весьма совершенные аппараты, позволяющие диагностировать глинистые минералы в полидисперсных системах, в том числе в почве, определять их структуру, решать проблемы генезиса и превращения минералов.

Благодаря указанным причинам минералогия почв достигла значительных успехов, что помогает решать теоретические и практические проблемы почвоведения. Интерес к минералогическим работам со стороны почвоведов, агрохимиков, грунтоведов, геологов, строителей растет с каждым днем. Об этом свидетельствуют развитие сети специализированных лабораторий, рост кадров минералогического профиля, объем литературы, усовершенствование приемов диагностики минералов.

Характерной особенностью применения современных методов анализа минералов является их комплексное использование. В зависимости от характера объекта, решаемой задачи и возможностей каждого из методов послед-

ние применяются либо раздельно, либо в комплексе. В большинстве случаев приходится прибегать к нескольким методам; тогда поставленные задачи решаются более достоверно.

Дальнейшему развитию минералогии почв мешает плохое знакомство почвоведов и других специалистов с современными методами, что в свою очередь объясняется недостатком методических пособий и руководств. Мы можем назвать несколько таких книг: Р. Е. Григорьев. Минералогия глин, 1959 г.; Н. И. Горбунов. Высокодисперсные минералы и методы их изучения, 1963 г.; «Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин», 1957 г.; Н. Г. Зырин, Д. С. Орлов. Физико-химические методы исследования почв, 1964 г.; Сб. «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов», 1955 г.; Г. А. Пилойн. Введение в теорию термического анализа, 1964 г.; Е. И. Парфенова, Е. А. Ярилова. Минералогические исследования в почвоведении, 1962 г.

Однако эти книги давно стали библиографической редкостью, а кроме того, они посвящены не только минералогическим методам, но и другим вопросам; наконец, часть этих книг написана непопулярно. Чтобы восполнить пробел, коллектив авторов по инициативе Н. И. Горбунова решил опубликовать книгу о методах минералогического и микроморфологического изучения почв. Особенности предлагаемой читателям книги состоят, во-первых, в том, что в ней описаны современные методы по возможности в популярной форме. Во-вторых, в ней приводятся уже апробированные методы, с помощью которых получены экспериментальные данные. В-третьих, в книге обращено особое внимание на эксплуатацию приборов и подготовку образцов к анализам.

Теоретические основы методов даются в самой общей форме, а при желании более глубокого их изучения мы рекомендуем обратиться к специальным статьям и монографиям, список которых приведен в конце каждой статьи.

Мы надеемся, что методические рекомендации окажут помочь в организации исследований в области минералогии почв, необходимых для решения теоретических и практических вопросов почвоведения, агрохимии и земледелия.

МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ ПОЧВ К МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ АНАЛИЗАМ

Почвы, грунты и аналогичные им объекты состоят из кристаллических минералов разного размера, обломков пород, а также органических и минеральных аморфных веществ. В дальнейшем описании мы будем говорить о почвах, но иметь в виду также глины, грунты, взвеси рек и т. п.

Наиболее полные сведения о минералогическом составе почвы можно получить, применяя комплекс методов: иммерсионный, рентгенографический, термический, электронномикроскопический и др. В ряде случаев желательно также определять валовой химический состав фракции $<0,001\text{ mm}$ (особенно важно знать содержание калия, а также магния и кальция), максимальную гигроскопичность и емкость поглощения катионов. Эти анализы имеют самостоятельное значение, они помогают правильно интерпретировать результаты минералогического анализа. Было бы неправильно считать, что всегда надо применять все упомянутые методы. Например, для обнаружения крупнозернистого кварца достаточно просмотреть объект под микроскопом и определить показатель преломления света. Для определения присутствия высокодисперсного кварца достаточно получить рентгенограмму. Для определения гетита и гиббсита в почве целесообразно применять термический метод.

Если надо изучить в почвах высокодисперсные минералы, необходимо прежде всего отделить фракцию $<0,001\text{ mm}$ от фракции $>0,001\text{ mm}$. В дальнейшем первую фракцию мы будем называть тонкой, или илистой, а вторую — крупной.

Отделение тонкой фракции от крупной преследует несколько целей. Во-первых, это необходимо потому, что крупная фракция, как правило, изучается иммерсионным

методом, а тонкая — рентгенографическим, термическим, электронномикроскопическим, электронографическим. Иногда тонкую фракцию изучают иммерсионным методом, а крупную — рентгенографическим и термическим, но это следует считать исключением.

Целесообразность выделения фракции $<0,001\text{ mm}$ вызывается тем, что в ней нет или мало кварца и других первичных минералов, которые мешают определению глинистых минералов. Во фракциях $>0,001\text{ mm}$, наоборот, сосредоточиваются кварц и первичные минералы, а в их присутствии глинистые минералы определить трудно. В методе механического анализа почв (Качинский, 1958) определяется количество фракции $<0,001\text{ mm}$; следовательно, можно увязать результаты этого анализа с результатом минералогического. Для определения физико-химических свойств почв, в частности поглотительной способности, липкости, связности, большое значение имеют не только частицы $<0,001\text{ mm}$, но и коллоиды ($<0,2\text{--}0,3\text{ }\mu\text{m}$). Для изучения коллоидов надо предварительно получить фракцию $<0,001\text{ mm}$, а затем уже из этой фракции выделить коллоидные частицы с помощью центрифуги. Мы не рекомендуем изучать минералогический состав только коллоидов, так как значительная часть вторичных и глинистых минералов находится в предколлоидной фракции. Во фракцию $<0,001\text{ mm}$ входят как коллоидные, так и предколлоидные частицы.

Предлагаемый здесь метод подготовки почв к минералогическим анализам характеризуется тем, что в нем сочетаются химическое и механическое воздействия на объект (Горбунов, 1963; Качинский, 1958; Нефедов, 1903; Ригі а. Keep, 1925; Цуринов, 1940). Главная цель воздействий состоит в пептизации всех агрегатов и создании условий для разделения почвы на составляющие ее фракции. Кроме того, если пленки вторичных минералов покрывают первичные, то трудно определить минералогический состав последних; следовательно, чем полнее будут отделены пленки, тем легче и точнее можно определить минералогический состав крупных фракций.

Наиболее распространен метод пептизации почвы путем насыщения ее одновалентными катионами, обычно натрием, после предварительного удаления солей. Согласно этому методу образец обрабатывается слабым раствором соляной кислоты до полного удаления карбо-

натов, гипса и других солей. Одновременно с удалением солей происходит замещение обменных оснований на водород и подвижный алюминий. Затем образец отмывают водой от избытка солей и кислоты, к нему добавляют раствор NaOH в количестве, несколько превышающем емкость поглощения катионов, и кипятят с 250 мл воды в течение часа. После такой обработки образца можно приступить к отмучиванию фракции $<0,001 \text{ mm}$. Для ряда почв этот способ неприемлем. По нашим данным, полная цептизация не достигается у красноземов, почв тяжелого механического состава, хорошо оструктуренных черноземов, иллювиальных горизонтов подзолистых и других почв, обогащенных несиликатными полуторными окислами. Количество частиц $<0,001 \text{ mm}$, выделенных из почвы указанным способом, меньше действительного содержания на 10—15%, а иногда на 20—25%.

Кроме того, для минералогического анализа фракции $<0,001 \text{ mm}$ термическим методом желательно в ее поглощающем комплексе иметь ионы кальция или водорода, но не натрия, как это получается при использовании описанного метода. Исследованиями показано, что одновалентные катионы уменьшают высокотемпературный экзотермический эффект каолинита (около 900—1000°). В случае насыщения образца водородом или кальцием уменьшения не наблюдается. Таким образом, после выделения из образца фракции $<0,001 \text{ mm}$ необходимо в случае термического анализа заместить обменный натрий на водород или кальций.

Предпочтение следует отдать кальцию, так как при насыщении им почвы на термограммах появляется дополнительный низкотемпературный эндотермический эффект, т. е. они становятся более содержательными. Однако в этом случае надо помнить, что поглощенный кальций будет мешать определению валового. Для рентгенографического анализа образцы приходится насыщать магнием, а иногда калием или аммонием.

Другой способ подготовки проб состоит в однократном разминании почвы в состоянии влажной пасты. Этот способ неприемлем для засоленных почв, хорошо оструктуренных и агрегированных почв, красноземов и иллювиальных горизонтов других почв. С его помощью можно выделить из объекта лишь часть наиболее гидрофильных минералов: монтмориллонит, аллофаны и орга-

нические коллоиды; но гидрофобные минералы и минералы, содержащиеся в структурных микроагрегатах, останутся, и их будет трудно обнаружить при минералогическом анализе фракции $<0,001$ мм. Химический состав фракции, полученной таким способом, также отличается от действительного, поскольку она не полностью выделена из почвы.

Третий метод подготовки почв заключается в обработке образца гексаметаfosфатом натрия. Метод распространен за границей, а иногда применяется в СССР при подготовке почв, в том числе и карбонатных, к механическому анализу. Для подготовки к минералогическому анализу этот метод непригоден.

Главный недостаток последнего метода состоит в том, что карбонаты и другие соли не удаляются; более того, вводится новая соль — гексаметаfosфат натрия. Соли мешают термическому и рентгенографическому определениям высокодисперсных минералов. Кроме того, химический состав тонких фракций также будет изменен добавленным fosфатом. Карбонаты при обработке почвы гексаметаfosфатом частично пептизируются, попадают во фракцию $<0,001$ мм и мешают термическому, рентгенографическому и химическому анализам. Наконец, при таком способе подготовки тонкая фракция насыщается натрием соответственно катиону введенной соли, а щелочной катион мешает термическому анализу.

Учитывая сказанное выше, мы рекомендуем следующий комплексный метод подготовки почв и других аналогичных объектов.

1. Навеску образца берут в зависимости от содержания в нем фракции $<0,001$ мм. Суглинистой почвы следует взять 25—50 г, чтобы получить 5—10 г фракции $<0,001$ мм. Из этого количества 0,3—3 г расходуется для термического анализа, 0,1 г — для рентгенографического, 3 г — для полного валового химического, 1—2 г — для определения емкости поглощения катионов, 5—1 г — для определения максимальной гигроскопичности и 0,3—1 г — для определения гумуса. Приведенные расчеты сделаны на оптимальную программу исследований. Если же часть анализов делать не предполагается, то нет необходимости брать большую навеску. Если предусматривается исследование коллоидов ($<0,2$ — $0,3$ мк), то навеску увеличивают.

2. Образец испытывают на содержание в нем карбонатов, гипса, сульфатов и других солей. Если происходит вскипание (выделение CO_2) при добавлении 10%-ной HCl , то в почве присутствуют карбонаты. Но на холodu не все карбонаты реагируют с кислотой. Поэтому испытание следует делать сначала на холodu, а если вскипания нет, то при нагревании. Присутствие гипса обнаруживаются по реакции на сульфаты и кальций или с помощью микроскопа.

3. Если карбонаты или гипс обнаружены, то их надо разрушить, обрабатывая почву сначала 1 н. HCl до прекращения кипения, а затем 0,1—0,2 н. HCl .

Разрушение карбонатов и гипса производится в широкой фарфоровой чашке диаметром 12—15 см или в большом стакане. Если реакция кислоты с карбонатами будет протекать очень бурно, то интенсивность ее надо уменьшить добавлением воды. Если жидкости в чашке с обрабатываемым образцом окажется много, то ее надо слить, добавить новую порцию HCl и следить за выделением CO_2 . После разрушения карбонатов соляную кислоту и образовавшиеся соли необходимо отмыть 5—6 раз водой путем декантации. Нецелесообразно добиваться полного отмывания, иначе возможна большая потеря высокодисперсных частиц. Как только почва начнет пептизироваться, отмывание солей и кислоты можно прекратить, а далее поступать так, как указано в пп. 4 и 5.

Если образец не содержит карбонаты и гипс, следует обратить внимание на присутствие в нем несиликатных железа и алюминия. В присутствии этих соединений, которые обычны в красноземах, желтоземах, иллювиальных горизонтах подзолистых почв, надо поступить согласно п. 8. Если почва не содержит карбонатов и заметных количеств несиликатных полуторных окислов, то надо поступить согласно пп. 4 и 5.

Для разрушения карбонатов обработка образца кислотой неизбежна. Применять с этой целью электродиализ незаделообразно, так как он продолжителен, но принципиально аналогичен воздействию кислоты. Незаделообразно также пептизировать карбонаты вместе с почвой аммиаком или гексаметафосфатом натрия, так как они мешают термическому и рентгенографическому анализам.

Опасение, что кислота разрушит глинистые минералы, необоснованно, так как растворение минеральной части при длительном промывании кислотой не превышает 0,5 — 1,0%, т. е. значительно меньше неизбежных потерь и чувствительности минералогических методов. Только в особых случаях, например при изучении подвижных форм полуторных окислов и поверхностных свойств коллоидов, не стоит применять кислоту, но в этом случае о полном выделении из почвы коллоидов и ила говорить не приходится.

4. После удаления карбонатов образцы с помощью воды переносят в батарейные или вегетационные стеклянные стаканы, емкостью 1,0 — 2,0 л. Целесообразно брать стаканы высотой около 20 см и шириной 10—12 см. В дальнейшем эти стаканы будем обозначать № 1. На каждом стакане делают восковым карандашом три метки: первую на высоте 3—4 см от дна, вторую — на 7 см выше первой, третью — на 7 см выше второй. Одновременно надписывают номер образца и его название. Метки нужны для того, чтобы знать, на какую глубину следует погружать сифон при отмучивании фракции <0,001 мм.

Кроме стаканов № 1 надо приготовить стаканы (бутили) № 2 или приемники, которые должны иметь емкость, значительно большую, чем стаканы № 1. В стаканы № 2 будет сливаться суспензия, содержащая частицы <0,001 мм. На стаканах № 2 также указываются номер образца и его название. Можно брать стаканы другого размера или вместо одного два-три стакана; важно, чтобы они имели большой диаметр, так как от этого зависит скорость отмучивания. Кроме того, большая емкость позволит поддерживать оптимальную концентрацию суспензии (1 — 2%), что имеет важное значение в начале отмучивания. Одновременно удобно отмучивать от 15 до 25 образцов.

5. В стакане № 1 надо продолжить отмывание образца от солей и кислоты. Для этой цели доливают дистиллированную воду до третьей метки, палочкой с резиновым наконечником взмучивают образец и оставляют на 6—12 час. для отстаивания. Когда твердая часть почвы осядет, а над ней останется прозрачная жидкость, то последнюю удаляют сифоном и вновь наливают порцию свежей воды. Когда суспензия останется во взвешенном состоя-

ии, надо приступить к отмучиванию частиц $<0,001$ мм в стаканы-приемники, как указано в п. 6.

6. В стакан № 1 наливают дистиллированную воду до верхней метки, перемешивают, через 24 часа погружают сифон на глубину около 7 см (если температура суспензии равна 20°) и с его помощью переливают суспензию в стакан-приемник. Глубина погружения сифона зависит от температуры (Качинский, 1958).

Некоторые исследователи считают необходимым обращать внимание на удельный вес почвы и в зависимости от него изменять глубину погружения сифона, но при этом не учитывают следующее обстоятельство. Удельный вес минералов, входящих в состав почвы, в воде сильно изменяется, если минерал имеет расширяющуюся (набухающую) от воды решетку. Например, удельный вес монтмориллонита в воде приближается к единице, а в сухом состоянии — больше двух. Следовательно, для высокодисперсных минералов удельный вес является величиной переменной и зависит от природы минералов, а о том, какие минералы находятся в почве, мы узнаем не до отмучивания, а после изучения тонкой фракции. Кроме того, большое значение для оседания суспензии имеет форма частиц минералов.

Отмучивание продолжается почти до просветления суспензии. Если почему-либо нельзя организовать ежесуточное слияние, то можно сливать через 48 час., но в этом случае конец сифона надо погружать на глубину 14 см.

После каждого слияния суспензии сифон промывают водой, а потом погружают в следующий стакан. Для промывания не следует выливать остаток суспензии из сифона, лучше перенести его в стакан, в котором собирается суспензия. Так как в начале отмучивания концентрация суспензии может оказаться высокой, то во избежание засасывания крупных частиц при первом слиянии сифон лучше погружать не на 7 см, а на 6, а в следующие дни можно погружать на 7 см с учетом поправки на температуру.

7. В стакан-приемник № 2 добавляют 3—4 капли концентрированной соляной кислоты для коагуляции суспензии и ее осаждения. После добавления кислоты рН суспензий снижается до 3—4, так что опасаться разрушения минералов не следует. Можно использовать в качестве

коагулятора хлористый кальций. В этом случае в поглощающий комплекс войдет кальций, а в растворе останется примесь хлористого кальция, которую перед минералогическим анализом фракции $<0,001\text{ mm}$ следует отмыть водой. В случае валового химического анализа ила надо иметь в виду, что в поглощающем комплексе будет находиться кальций.

Седиментация обычно наступает через 2—3 часа, а иногда через сутки. Наиболее высокодисперсные и гидрофильные коллоиды сконденсировать не удается. Если таких коллоидов много, то их приходится выделять с помощью центрифуги или выпариванием.

После коагуляции и осаждения суспензии жидкость над осадком надо удалить, освободив место для новой порции суспензии. Новую порцию суспензии также надо сконденсировать соляной кислотой или хлористым кальцием.

8. Если почва обогащена полуторными окислами, то после разминания образца пептизация не наступает или происходит лишь частично. Чтобы пептизировать такие образцы, надо в сосуд № 1 прилить дистиллированную воду, хорошо размешать, а после осаждения почвы воду удалить. Эта операция повторяется 5—10 раз. Промыванием удается удалить ионы коагулятора. Когда наступит частичная пептизация, в почву добавляют несколько капель аммиака. Если и в этом случае пептизация не наступит, образец целесообразно перенести из сосуда в фарфоровую чашку, высушить до состояния влажной пасты, размять резиновым пестиком вместе с несколькими каплями аммиака, снова перенести в стакан № 1, налить воду и размешать. После десяти- или пятнадцатикратного слиивания суспензии следует еще раз перенести образец в чашку, снова размять с аммиаком и опять приступить к отмучиванию.

9. Если почва не обогащена полуторными окислами, но содержит много гумуса и имеет хорошую структуру, то пептизация наступает даже от однократного разминания, но при этом в состояниe золя переходят лишь гидрофильные коллоиды. Чтобы добиться полной пептизации всех коллоидов, надо после частичного отмучивания суспензии образец снова перенести из сосуда № 1 в фарфоровую чашку, высушить до состояния влажной пасты, размять в течение 20 мин., снова перенести в стакан № 1

и продолжать отмучивание. Когда верхний слой станет прозрачным, следует повторить высушивание, разминание и продолжить отмучивание. По нашему опыту оструктуренные черноземы требуют двух-трехкратного повторения указанных операций. Однократное разминание мы считаем совершенно недопустимым.

10. Когда отмучивание фракции $<0,001\text{ mm}$ закончено, то ее надо отмыть водой от соляной кислоты или хлористого кальция (в зависимости от того, что употреблялось для коагуляции), а затем высушить на водяной бане. Конец отмывания определяется по отсутствию в промывной воде ионов хлора и по пептизации коллоидов. Если пептизация будет значительной, то, несмотря на присутствие ионов хлора, отмывание надо прекратить во избежание потери коллоидов.

Весьма полезно после высушивания фракции $<0,001\text{ mm}$ еще раз проверить, не присутствуют ли в ней карбонаты. Небольшое их количество ($<1\%$) скажется на результатах рентгенографического и термического анализов. Если солей не обнаружено, то фракция $<0,001\text{ mm}$ взвешивается и поступает на минералогические и другие анализы.

Для электронномикроскопических исследований целесообразно брать почву в целом и взбалтывать ее с водой, содержащей небольшое количество аммиака. Это не исключает исследования электронномикроскопическим методом отдельных фракций. В латеритах и красноземах иногда можно определить главнейшие глинистые минералы термическим методом в почве в целом без предварительного выделения частиц $<0,001\text{ mm}$.

Если предполагается изучать коллоиды ($<0,2$ — $0,3\text{ }\mu\text{m}$), то их отмачивают не из почвы в целом, а из фракции $<0,001\text{ mm}$.

11. После отмучивания частиц $<0,001\text{ mm}$ приступают к отмучиванию частиц $0,001$ — $0,005\text{ mm}$, используя те же сосуды и применяя тот же коагулятор суспензии. Суспензии дают отстояться 1 час 20 мин. (при 20°), погружают сифон на глубину 10 см и сливают верхний слой в стакан-приемник. Доливают воду, перемешивают и снова сливают суспензию до глубины 10 см через 1 час 20 мин. Операция повторяется до отмучивания всех частиц $<0,005\text{ mm}$. Коагуляция суспензии, отмывание ссадка от коагулятора и высушивание производятся так же, как

при отмучивании частиц $<0,001$ мм. После высушивания на водяной бане фракцию взвешивают и используют для характеристики механического состава почв, а иногда для исследования минералогического состава термическим и микроскопическим методами.

12. Для отмучивания частиц 0,01—0,005 мм сифон погружают на глубину 10 см и сливают суспензию через 19 мин. 39 сек. (при 20°).

13. Оставшиеся в стакане № 1 крупные частицы пропускают через сито с отверстиями 0,25 и 0,1 мм; фракция от 0,1 до 0,01 мм пройдет через сита, а частицы крупнее 0,25 и 0,1 мм останутся на ситах. Последние высушивают на водяной бане и взвешивают.

14. Для расчета содержания в образце частиц различного размера складывают веса всех высушенных фракций, а содержание каждой фракции вычисляют в процентах к сумме фракций и относят к бескарбонатному образцу. Полученные данные сводят в таблицу механического состава (дисперсности).

Подготавливая образец к минералогическим анализам, одновременно получают данные механического состава образца. Потеря от обработки определяется по разности воздушно-сухой навески, взятой для анализа, и суммы весов высушенных фракций после отмучивания.

15. Если предполагается делать минералогический анализ крупных фракций, то каждую из них разделяют с помощью центрифуги по удельному весу, а затем определяют минералы с помощью поляризационного микроскопа (см. статью Е. А. Яриловой, стр. 123—135).

Чтобы подготовить к минералогическим анализам 15—25 образцов почв, надо затратить примерно 2 месяца (ежедневно около 2 час.). Иногда попадаются трудные для разделения образцы, поэтому срок удлиняется.

Особое внимание надо обратить на изготовление сифона для слияния суспензий. Сифон делается из стеклянной трубы диаметром 1—1,5 см, согнутой в два колена разной длины. Расстояние между коленами равняется 20—25 см. Длина короткого колена составляет 20 см, длинного — 30 см. Конец короткого колена должен быть запаян, а выше спая на расстоянии 3—5 мм делаются 3—4 отверстия размером 1—2 мм, направленные под углом кверху. При пользовании таким сифоном в процессе слияния суспензии не засасываются частицы с

глубины, превышающей глубину погружения сифона. На длинный открытый конец сифона надевают резиновую трубку длиною 40 см, с помощью которой супензия засасывается из сосуда в сифон.

Л и т е р а т у р а

- Горбунов Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Качинский Н. А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Недефедов Г. Ф. Падение твердых частиц в жидкости и механический анализ почв.— Ж. опытной агрономии, 1903, кн. 4.
- Цуринов А. И. Новое о глинах и глинистых растворах. М., Гостехиздат, 1940.
- Puri N., Keen B. A. The dispersion of soil in water under various conditions.— J. Agric. Sci., 1925, 15.

Н. И. ГОРБУНОВ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Рентгенографическим методом изучаются коллоидные и илистые фракции почв. С помощью этого метода решается несколько задач, но одна из важных состоит в определении минералов, которые присутствуют в высокодисперсной части почв. Крупнозернистые минералы ($>0,001$ мм) обычно определяются микроскопическим иммерсионным методом.

Рентгеновские лучи были открыты в конце прошлого века и вскоре нашли широкое применение в различных областях науки, техники, медицины, а примерно с тридцатых годов текущего столетия — также и в почвоведении. В зависимости от длины волн различают мягкие, средние и жесткие рентгеновские лучи.

Излучение	Длина волны, Å
Видимая часть спектра	7600—4000
Ультрафиолетовые лучи	4000—15
Рентгеновские лучи:	
мягкие	15—6
средние	6—0,6
жесткие	0,6—0,06
Волны потока электронов в электронографе	0,05

В практике рентгеноструктурного анализа минералов обычно используется излучение с длиной волны порядка 0,5—2 Å. Материалы обладают различной проницаемостью для рентгеновских лучей. Это свойство используется для просвечивания объектов в медицине, металлургии, а иногда для изучения пористости почвы и находящихся в ней включений.

Для фазового и структурного исследования используется явление дифракции рентгеновских лучей от кри-

сталических решеток. Отраженные от узловых плоскостей минералов лучи вступают во взаимодействие между собой согласно определенным законам, установленным В. Х. и В. Л. Бреггами (1913) и Г. Ф. Вульфом (1913).

Чтобы понять сущность метода рентгеноструктурного анализа, основанного на дифракции, необходимо вспомнить строение кристаллических веществ, к которым относятся глинистые и другие минералы, встречающиеся в почвах.

В кристаллическом веществе атомы, ионы и молекулы располагаются упорядоченно, специфически для каждой структуры и образуют пространственную решетку. Решетка имеет три измерения, и ее можно представить в виде примыкающих друг к другу параллелепипедов, каждый из которых называют элементарной ячейкой решетки. В такой решетке следует выделить узловые прямые и узловые плоскости. Плоскости решетки имеют условные обозначения — индексы. Если обозначить ребра параллелепипеда (оси решетки) через a , b и c , то ось a направлена на наблюдателя, ось b горизонтально направлена вправо, ось c — вверх. Индексы узловых плоскостей обратно пропорциональны отрезкам, отсекаемым этими плоскостями на осях решетки. Например, плоскость, параллельная осям a и b , обозначается индексом (001); плоскость, параллельная осям b и c , пересекающая ось a , имеет индекс (100); плоскость, параллельная оси c , имеет индекс (110); плоскость, параллельная диагональной плоскости ячейки, имеет индекс (111) и т. д. Эти плоскости в общем случае обозначаются (hkl) .

Узловые плоскости находятся друг от друга на определенном расстоянии d , свойственном каждой системе плоскостей данной решетки.

Дифракцию рентгеновских лучей можно себе представить как результат их отражения от узловых плоскостей hkl решетки (рис. 1), причем направления лучей должны удовлетворять условию Вульфа — Брегга.

Методы дифракции применительно к порошкообразным объектам разработали Дебай и Шерер. В порошковых образцах всегда имеются кристаллы, удовлетворяющие по своей ориентации этому условию. Отраженные лучи действуют на фотопленку, на которой образуются

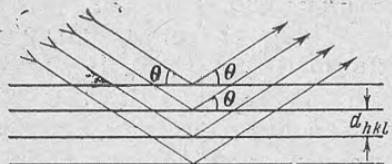


Рис. 1. Схема дифракции рентгеновских лучей. d_{hkl} — расстояние между соседними плоскостями, θ — угол между падающим лучом и плоскостью

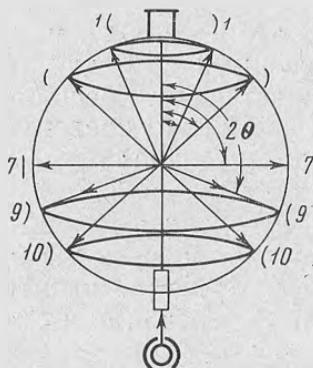


Рис. 2. Конусы дифракции в камере Дебая
1, 7, 9, 10 — номера линий от центра

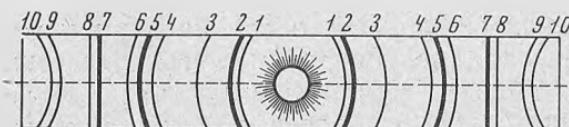


Рис. 3. Схема дебаеграммы
1 — 10 — номера линий от центра

симметрично расположенные линии, дуги или кольца (рис. 2, 3). Каждое кольцо или линия соответствуют отражению лучей известной длины волны от определенных узловых плоскостей. Диаметр колец $2s$ и их интенсивность I служат исходными данными для расчета рентгенограмм.

Рентгеновские лучи возникают следующим образом. В рентгеновских электронных трубках вольфрамовая нить (катод), накаленная до 2000° , испускает электроны в вакууме, которые под напряжением примерно 40—60 кв

детят к положительному полюсу (аноду). В результате взаимодействия электронов и вещества анода возникают три типа излучений: один имеет сплошной, или непрерывный спектр от торможения электронов поверхностью, люда, а другой, характеристический (линейный), вызван перескоком электронов с одной орбиты на другую в атомах анода. Возникающие таким образом электромагнитные волны и есть рентгеновские лучи.

Одно и то же вещество может испускать рентгеновские характеристические лучи с разной длиной волны, зависящей от материала анода (табл. 1).

Таблица 1

Длина волны характеристического излучения в зависимости от вещества анода

Порядковый номер элемента	Вещество анода	Длина волны излучения, Å		Потенциал возбуждения, кв	Фильтр
		K_{α}	K_{β}		
13	Алюминий	8,32	7,936	1,55	—
24	Хром	2,287	2,08	5,98	V
26	Железо	1,936	1,753	6,54	Mn
29	Медь	1,541	1,389	8,86	Ni
42	Молибден	0,712	0,630	20,0	Zr
47	Серебро	0,562	0,496	25,5	Pd

Из приведенных данных видно, что чем выше порядковый номер элемента, тем короче длина волны характеристического излучения и тем больше потенциал возбуждения. Для получения рентгеновского луча с какой-либо одной длиной волны необходимо ставить на пути распространения лучей фильтр. При подборе фильтра руководствуются такими соображениями: элемент вещества анода должен иметь порядковый номер на одну-две единицы больший, чем элемент фильтра. Например, для железного анода употребляется марганцевый фильтр, для медного — никелевый.

На рис. 4 представлена схема электронных орбит. Перескок электронов возбужденного атома с орбиты L на орбиту K дает излучение K_{α} серии. Перескок элек-

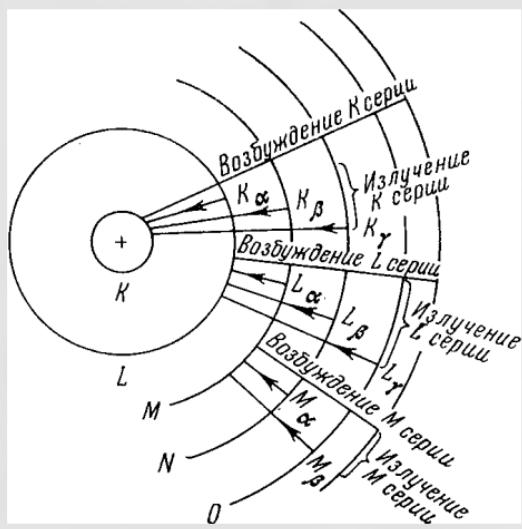


Рис. 4. Схема электронных орбит

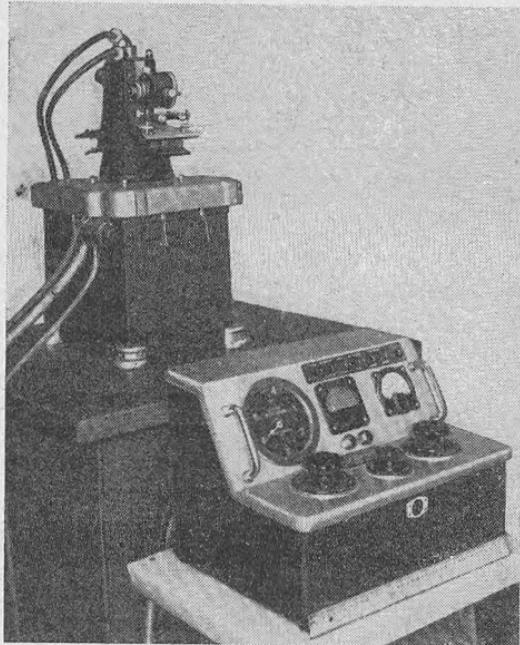


Рис. 5. Рентгеноструктурный аппарат УРС-55А

тропов на соседнюю внутреннюю орбиту может осуществляться только при определенном минимальном напряжении, разном для каждого вещества анода. Это напряжение носит название потенциала возбуждения данной серии лучей.

В структурном и фазовом анализе обычно используются излучения K_{α} серии. Если напряжение будет больше, чем потенциал возбуждения K_{α} серии, то длина волны не меняется, а увеличивается интенсивность характеристического излучения. Обычно применяется напряжение, в 1,5—2 раза превышающее потенциал возбуждения.

Электроны могут перескочить не только на соседнюю орбиту, например, с L на K , но и через орбиту, например, с M на K . В этом случае кроме лучей K_{α} серии возникают лучи K_{β} серии.

Лучи K_{α} серии в 4—5 раз интенсивнее лучей K_{β} серии; на рентгенограмме индивидуального минерала можно по интенсивности линий определить отражения разных серий. На рентгенограммах почвенных коллоидов это сделать трудно, поэтому желательно применять фильтр, который сильно ослабляет лучи K_{β} серии и мало действует на лучи K_{α} серии.

Для рентгенографического анализа применяются аппараты различной конструкции. На рис. 5 приведен наиболее удобный аппарат УРС-55А. Он занимает относительно мало места, удобен в использовании и управлении. На УРС-55А одновременно можно проводить рентгенографирование двух образцов.

Для фазового анализа почвенных коллоидов важное значение имеет вещество анода (антикатода). Во-первых, потому, что от материала анода зависит расстояние между симметричными линиями — чем оно больше, тем меньше ошибка измерения; во-вторых, от материала зависит вторичное излучение.

Для получения больших расстояний между симметричными линиями можно использовать камеры с большим диаметром, но в этом случае придется увеличить экспозицию рентгенофотокамеры.

При изучении глинистых минералов почв употребляют медный, кобальтовый или железный аноды. Последний позволяет избежать вторичного излучения, возникающего в результате возбуждения атомов исследуемого

вещества, в частности железа, присутствующего в почвенных коллоидах.

Дифракция рентгеновских лучей подчиняется уравнению Вульфа — Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{или} \quad \frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (1)$$

где n — целое число или порядок отражения от параллельно расположенных в кристалле плоскостей; λ — длина волны; d — расстояние между соседними параллельными плоскостями решетки; θ — угол между падающим лучом и плоскостью (угол скольжения).

В дальнейшем вместо отношения d/n мы будем употреблять символ d .

Для расшифровки рентгенограммы (дебаеграммы) необходимо вычислить угол θ , а затем с помощью таблиц межплоскостное расстояние d . Что касается λ , то эта величина известна экспериментатору из справочников.

Калибровка камер

Прежде чем приступить к рентгеносъемке, необходимо прокалибровать рентгеновские камеры (рис. 6). Калибровка производится на основании рентгеносъемки эталонного минерала, структура которого известна. Обычно в качестве такого эталона берут порошок хлористого натрия. На полученных рентгенограммах измеряют расстояния между симметричными линиями и определяют их интен-

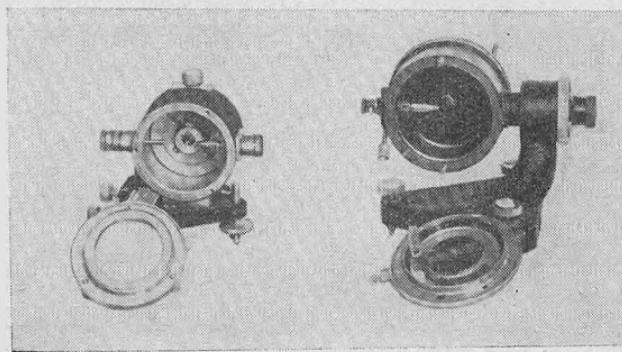


Рис. 6. Камера Дебая

сивности. Результаты расчетов записывают по форме, указанной в табл. 2.

Таблица 2

Калибровка камер по каменной соли, $\lambda_{Fe} = 1,936 \text{ \AA}$, размер ячейки $a_{NaCl} = 5,628 \text{ \AA}$, сингония кубическая

№ линий	Интенсивность I	2s измеренное, $мм$		2s исправленное, $мм$		Индексы (hkl)	$d = \frac{a}{\sqrt{\Sigma(h^2+k^2+l^2)}}$	r'	$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$	θ°	Диаметр камеры, $мм$	$K = \frac{28,662}{2r}$
		3	4	5	6							
1	2	40,2	39,7	111	3,253	6,506	0,297	17,3	65,8			
3	9	46,3	46,3	200	2,814	5,628	0,344	20,1	66,0			
5	10	66,5	66,5	220	1,989	3,978	0,485	29,1	65,8	0,435		

Дадим пояснение к этой таблице. В графе 1 записывается номер линий, начиная от центра (см. рис. 3). В графике 2 приводится относительная интенсивность линий. Она определяется по десятибалльной шкале, при этом самая интенсивная линия оценивается в 10 баллов, а самая слабая — в 1 балл. Интенсивность излучения определяют визуально или с помощью регистрирующего микротометра.

В графике 3 указывается расстояние между симметричными линиями в миллиметрах. Расстояние измеряется с точностью до 0,2 $мм$, при этом из трех измерений берется среднее. Специальный прибор позволяет повысить точность в несколько раз. Если линии на рентгенограмме узкие и имеют четкие края, то ножки измерителя помещают на внешнюю от центра сторону линии, а затем вносят поправку. Величина поправки зависит от толщины образца, угла отражения лучей, степени поглощения лучей образцом и других причин. Ввиду того что линии от глинистых минералов бывают диффузными, иногда приходится проводить два измерения — по внешнему и внутреннему контурам колец. Иногда целесообразно вносить поправку путем сопоставления отражений от

неизвестных объектов с отражениями от хлористого натрия.

В граfe 5 приводятся индексы, которым соответствуют отражения. Данные графы 6 рассчитывают для кубической сингонии, к которой относится каменная соль, по формуле

$$d = \frac{a}{\sqrt{\sum (h^2 + k^2 + l^2)}}, \quad (2)$$

где d — межплоскостное расстояние, Å; a — постоянная решетки минерала (для каменной соли $a=5,628$ Å — берется из таблицы).

Числовые значения индексов для структуры хлористого натрия берутся из справочника. Они помещены в граfe 5, а вычисленные нами величины, согласно формуле (2), приведены в граfe 6. Для удобства дальнейших расчетов в граfe 7 приводится удвоенное значение d . Данные графы 8 выясняются из основной формулы Вульфа — Брегга.

При исследовании почв и глин удобно употреблять трубку с железным анодом. Для этой трубы длина волны будет равна

$$\lambda_{Fe, K_a} = 1,936 \text{ Å}.$$

В граfe 9 указываются значения углов скольжения в градусах. Они вычисляются с помощью таблиц логарифмов или логарифмической линейки.

Вычисление диаметра камеры (граfe 10) производится по формуле

$$2r = \frac{28,662 \cdot 2s}{\theta}, \quad (3)$$

где $2r$ — диаметр камеры, мм. Величина в знаменателе нуждается в пояснении: так как длина окружности равна $2\pi r$, то длина дуги, соответствующей 1° , будет равна $2\pi r/360$. На рентгенограмме измеряется расстояние $2s$ между симметричными линиями, образующимися при пересечении конусов отражения рентгеновских лучей от образца с фотопленкой. Это расстояние равно удвоенному радиусу у основания конуса и соответствует учтенному углу θ (см. рис. 2, 3); поэтому

$$2s = \frac{2\pi r}{360} \cdot 4\theta. \quad (4)$$

Из формулы (4) следует

$$4\theta = \frac{2s \cdot 360}{2\pi r}, \quad \text{или} \quad \theta = \frac{2s \cdot 360}{4 \cdot 2\pi r} = \frac{2s \cdot 360}{2r4\pi}. \quad (5)$$

Множитель $360/4\pi = 28,662$, поэтому $\theta = 2s/2r \cdot 28,662$, откуда

$$2r = \frac{2s}{\theta} \cdot 28,662. \quad (6)$$

Подставляя значения $2s$ (графа 4) и θ (графа 9), получаем диаметр камеры в миллиметрах. Его величину рассчитывают по нескольким линиям на рентгенопленке, а затем находят среднее значение.

Так как диаметр камеры — постоянная величина, выражение (4) можно представить так:

$$\theta = 2s \frac{28,662}{2r} = 2sK,$$

где

$$K = \frac{28,662}{2r}.$$

Числовое значение K — константы данной камеры — записывают в графу 11, и им пользуются при расчете рентгенограмм неизвестных объектов. При изменении толщины фотопленки константу необходимо вычислить снова.

Подготовка образцов к рентгеновскому анализу и получение рентгенограмм

Прежде чем приступить к получению рентгенограмм илистой или коллоидной фракций, необходимо решить вопрос об удалении из образцов гумуса и аморфных минеральных веществ: несиликатных полуторных окислов и кремнезема. Для получения четких рентгенограмм целесообразно удалить гумус и другие аморфные вещества. Однако не следует забывать, что последние играют особо важную роль для свойств почв и плодородия. Поэтому желательно эти вещества определить с помощью химических методов.

Удаление подробно описано в рекомендуемой литературе, поэтому мы остановимся на нем кратко.

Для удаления гумуса достаточно 0,5—1 г образца обработать в фарфоровой чашке 30%-ной перекисью водорода, как это рекомендует К. К. Гедройц. Удаление гумуса производится и перед термографическим анализом, поэтому необходимо это учесть при взятии навески. Для термоанализа нужно иметь навеску около 0,3—0,5 г, для старых аппаратов — 2—3 г.

После обработки образца пергидролем смесь оставляют на водяной бане на 2—3 часа для завершения реакции окисления. Если гумуса в образце много, то обработку пергидролем необходимо производить два раза. Когда образец посветлеет, его высушивают на бане или батарее, затем растирают и подвергают дальнейшей обработке. Если в образце гумуса очень мало, то обработка перекисью не проводится, так как введение окислителя может изменить свойства образца.

После удаления гумуса необходимо из того же образца удалить аморфные полуторные окислы. Наши опыты показали, что реактивы Тамма или Мира и Джексона дают близкие результаты (Горбунов, 1963). Здесь мы опишем только метод последних двух авторов. По Мира и Джексону (Mehra, Jackson, 1960) удаление полуторных окислов производится так. К 0,5—1 г образца добавляют 40 мл 0,5 М раствора лимоннокислого натрия и 5 мл 1 н. раствора бикарбоната натрия. Смесь нагревают в колбе на бане до 80° и к ней добавляют 0,5 г дитионита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. После перемешивания в течение минуты смесь ставят на кипящую водяную баню на 15 мин. За это время полуторные окислы переходят в растворимую форму, и их отделяют центрифугированием. Для этого смесь помещают в пробирку, ставят вместе с другими пробирками на 5 мин. в центрифугу. Необходимо, чтобы пробирки, стоящие друг против друга, имели одинаковый вес. После центрифугирования при скорости вращения 4—6 тыс. об/мин. жидкость над осадком удаляют и добавляют вторую порцию смеси реагентов для повторного удаления полуторных окислов. Затем осадок освобождают от избытка реагента пятикратным промыванием дистиллированной водой в той же пробирке. Каждый раз осадок следует взмучивать и центрифугировать 10—15 мин.

После удаления полуторных окислов целесообразно удалить аморфный кремнезем. Для этого к образцу, не-

репесенному из пробирки в колбу, добавляют 100 мл 0,5 н. едкого натра, кипятят 2—3 мин., остужают и с помощью центрифуги отделяют раствор от образца. Образец промывают дистиллированной водой в центрифуге.

Когда образец освобожден от аморфных кремнезема и полуторных окислов, его насыщают магнием, что целесообразно для диагностики монтмориллонита, вермикулита и других минералов. При насыщении магнием и этиленгликолем d (001) монтмориллонита равно 17,8 Å, а вермикулита — 14,5 Å (см. табл. 3). Для насыщения магнием к образцу добавляют 1 н. раствор хлористого магния. Образец взбалтывают с раствором, помещают в пробирку и через 12 час. взаимодействия отделяют раствор от осадка на центрифуге. Затем образец с помощью той же центрифуги 5 раз отмывают дистиллированной водой от хлористого магния, высушивают на бане, растирают и приступают к рентгеновскому анализу. Иногда приходится насыщать образец другими катионами (см. табл. 3), но в нашей лаборатории широко используется магний.

В зависимости от того, на каком аппарате предполагается делать анализ, образец в дальнейшем готовят различными способами. Если анализ ведут на рентген-дифрактометре (УРС-50ИМ, ДРОН-1), то готовят густую суспензию растиранием образца с дистиллированной водой, наносят ее на покровное стекло или керамическую пластинку и оставляют для высушивания и ориентации минералов. Однако при нанесении образца на стекло плотность его и равномерность распределения учесть трудно, поэтому для одного и того же объекта, но подготовленного по-разному, иногда получаются разные дифрактограммы. Например, мы получали в одном и том же образце при первой съемке много каолинита, а при повторной — мало. Расхождение может обнаруживаться и при разном положении образца по отношению к рентгеновским лучам. Различие объясняется неравномерным распределением суспензии на стекле и неодинаковой скоростью падения минералов в суспензии: гидрофобные, шарообразные, относительно крупные минералы оседают быстрее, чем гидрофильные, мелкие, пластинчатой формы, т. е. происходит сегрегация минералов.

В одном из опытов была снята (УРС-50ИМ, CuK_α излучение, 35 кв, 12 ма, трубка БСВ-6) смесь монтморил-

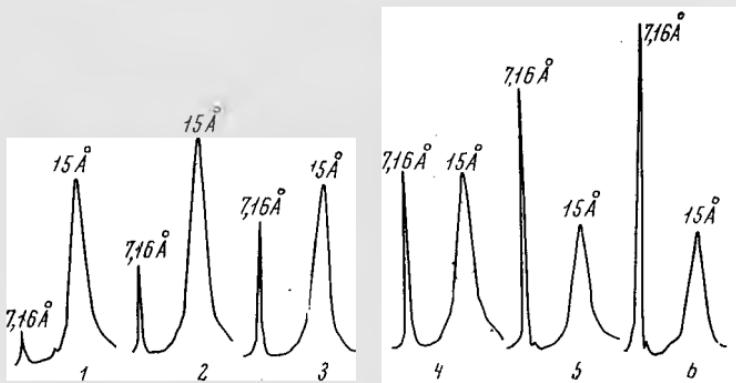


Рис. 7. Дифрактограммы смеси монтмориллонита и каолинита при соотношениях

1 — 95 : 5; 2 — 90 : 10; 3 — 80 : 20; 4 — 70 : 30; 5 — 50 : 50; 6 — 30 : 70

лонита и каолинита в разных соотношениях. Интенсивность отражений от каждого минерала не соответствовала их содержанию (рис. 7). В другом опыте были приготовлены смеси монтмориллонита и биотита в соотношении 70 : 30, но на одно стекло наносилась одна капля суспензии, на другое — три; следовательно, толщина образцов была неодинаковой. На дифрактограммах интенсивность отражений оказалась разной, несмотря на одинаковое относительное количество монтмориллонита и биотита в смеси. Следовательно, величина навески образца, его плотность и толщина влияют на интенсивность отражений.

Съемка разных участков одного и того же образца также показала различия в интенсивности отражений.

Чтобы достичь однородной плотности образца, нужно готовить суспензию одинаковой концентрации и наносить одинаковые навески. Неглинистые минералы следует наносить в виде тщательно перемешанного порошка на специальную кювету (углубление в пластмассовой пластинке), а съемку производить при вращении образца. Таким же образом следует наносить глинистые минералы. К сожалению, держатель в аппарате УРС-50ИМ ставится вертикально и порошок высыпается, поэтому приходится употреблять амилацетатный или другой клей. В некоторых аппаратах держатель ставится горизон-

тильно, что значительно удобнее, так как порошок держится без клея.

В рентгенографическом варианте объект либо готовят в форме узкой пластиинки, и ее укрепляют в держателе, либо супензию высушивают на кусочке покровного стекла, который укрепляют в держателе камеры.

Для рентгеноструктурного анализа требуется на аппаратах УРС-55А и УРС-70 0,1—0,05 г вещества. Известны приемы анализа микронавесок ($<0,01$ г). В этом случае образец обволакивают растворенным в амилацетате каучуком, который в данном случае является держателем и разбавителем. При съемке такого образца необходимо его вращать с помощью маленького мотора.

Для рентгенографического исследования порошкового образца из него приготовляют столбик диаметром 0,3—0,5 мм. С этой целью продавливают порошок через стеклянный капилляр. На держателе камеры столбик укрепляют пластилином или амилацетатным kleem. Важно, чтобы столбик был укреплен вертикально, хорошо цен грирован и находился строго против диафрагмы, через которую проходят рентгеновские лучи. Если столбик недостаточно прочен и разрушается, к образцу добавляют небольшое количество kleя: раствор нитроклетчатки или рентгеновской пленки, лишенной эмульсии, в амилацетате. После укрепления образца необходимо проверить его центровку, вращая держатель с образцом и наблюдая столбик через отверстие в коллиматоре. Столбик образца должен стоять в центре пучка лучей. Затем в темной комнате камеру заряжают заранее приготовленной рентгеновской пленкой, при этом ни в коем случае не следует касаться образца, чтобы его не сместить. Для предохранения от засвечивания пленку помещают между листами черной бумаги. Следует обратить особое внимание на равномерность прилегания пленки к стенкам кассеты или камеры, в противном случае рентгенограмма получится несимметричной.

После зарядки камеру устанавливают на рентгеновском аппарате. Экспозиция продолжается несколько часов в зависимости от характера объекта, режима работы рентгеновской трубки, ее конструкции, расстояния между источником выхода лучей и образцом. Для почвенных объектов на аппарате УРС-55А с использованием трубки БСВ-2 Fe или Си, камер РКД, при силе тока

10 ма и напряжении 50 кв экспозиция продолжается от 5 до 10 час. После завершения рентгеносъемки в темной комнате проявляют и закрепляют рентгенограммы. В качестве проявителя и закрепителя для пленки можно рекомендовать такие реактивы.

Производитель. Раствор А: сульфит натрия безводный 80 г (кристаллический водный 216 г); метол 3,6 г; гидрохинон 8 г; бромистый калий 3 г; дистиллированная вода добавляется до 1 л.

Раствор Б: углекислый натрий безводный 70 г (кристаллический водный 150 г), дистиллированная вода добавляется до 1 л.

Раствор В: бензотриазол 1 г; дистиллированная вода 200 мл. Рабочий раствор проявителя составляется из одной части раствора А, одной части раствора Б и 0,5—1 мл раствора В на 2 л проявителя.

Время проявления 3 мин. при 20°.

Закрепитель: гипосульфит 100 г, метабисульфат калия 14 г, дистиллированная вода 400 мл.

Срок хранения рентгенопленки не должен превышать указанного в паспорте.

Если изучаются образцы неглинистых минералов, достаточно ограничиться рентгеносъемкой столбиков. Ввиду несовершенства структуры глинистых минералов и отсутствия порядка в ориентации кристаллов в столбике рентгенограммы от столбика расшифровать трудно. Поэтому в настоящее время широко применяются такие приемы рентгеносъемки, которые позволяют устранить встречающиеся трудности. Одним из них является использование ориентированных препаратов.

Так как глинистые минералы имеют слойстую структуру и пластинчатую форму, их кристаллы и агрегаты при свободном оседании в воде определенным образом ориентируются, при этом кристаллы располагаются параллельно по наиболее развитым плоскостям. От ориентированных таким образом агрегатов на рентгенограммах обнаруживаются наиболее ярко выраженные базальные отражения $00l$, которые являются важнейшими диагностическими признаками глинистых минералов.

Оrientированные образцы приготавливают различными способами. Наиболее простой из них состоит в том, что влажный образец раскатывают в пластинку стеклянной палочкой. В этом случае не достигается полная ориен-

тация агрегатов, но даже частичная ориентация сказывается в более четком выявлении отражений $00l$. Приготовленная таким образом пластиинка образца толщиной 0,2—0,3 мм укрепляется в держателе ребром к направлению рентгеновских лучей.

Другой способ ориентации состоит в том, что сухой образец плотно прессуется в тисках. Такой прием способствует ориентации минералов и получению рентгенограммы с более интенсивными базальными отражениями. Для того чтобы образец не приклеивался к тискам, его с обеих сторон изолируют лишенными эмульсии рентгеновскими пленками.

Третий способ ориентации состоит в центрифугировании суспензии исследуемого объекта. В пробирку помещают суспензию образца, а затем ее центрифугируют. Осадок на дне пробирки будет состоять из ориентированных глинистых минералов. После высушивания осадок подвергают рентгеноосъемке. Для извлечения образца у пробирки делается плоское отвинчивающееся дно. Этот способ не получил распространения, как более сложный, но он имеет преимущество перед только что описанными, так как позволяет получить более совершенную ориентацию минералов. Недостаток его состоит в том, что трудно приготовить тонкую пластинку. Кроме того, при осаждении суспензии на верхней поверхности сосредоточиваются более гидрофильные коллоиды, которые при высушивании вызывают деформацию пластиинки. Особенно это заметно в образцах, содержащих разные по дисперсности и гидрофильности минералы.

Такой же недостаток имеется и у последнего, четвертого приема. Этот прием состоит в том, что в фарфоровой чашке постепенно высушивается суспензия исследуемого объекта. Во время естественного оседания суспензии происходит ориентация глинистых минералов, а образцы после высыхания имеют вид тонких пластиинок разной толщины. Из этих пластиинок можно выбрать наиболее подходящие по прочности, размеру и форме для рентгенографического анализа. Так как при этом способе сверху пластиинок оседают более дисперсные и гидрофильные коллоиды, чем снизу, то при высыхании происходит изгибание образца.

Ориентированный образец, так же как и столбик, подвергается рентгеновскому исследованию до и после

насыщения этиленгликолем или глицерином. Насыщение этими веществами делается для того, чтобы установить, какой минерал присутствует: с набухающей или ненабухающей решеткой. У минералов с набухающей решеткой увеличиваются межплоскостные расстояния. Например, монтмориллонит до насыщения этиленгликолем дает отражение $d_{001} = 14 \text{ \AA}$, а после насыщения $\sim 17,0 \text{ \AA}$ (в зависимости от межслоевого катиона). Аналогичное явление наблюдается у других минералов монтмориллонитовой группы. У каолинита, большинства хлоритов, гидрослюд набухания и изменения межплоскостных расстояний от этиленгликоля и глицерина не происходит. Самый простой способ насыщения состоит в смачивании образца. Однако в этом случае образец частично разрушается. Некоторые исследователи рекомендуют производить насыщение одновременно с приготовлением ориентированных образцов прессованием в тисках. Для этого пластиинки из целлулоида или рентгеновской пленки смазывают этиленгликолем или глицерином, а затем между ними помещают объект и сдавливают. Принято также насыщать парами в эксикаторе.

Работающему на любом аппарате необходимо учитывать, что после насыщения образца этиленгликолем его плотность несколько уменьшается и нарушается ориентация кристаллов, поэтому на дифрактограммах и рентгенограммах интенсивность отражений уменьшается. Кроме того, этиленгликоль влияет на структурные факторы, из-за чего появляются отражения, которые до насыщения этиленгликолем почти отсутствуют. Например, до взаимодействия с этиленгликолем отражение 002 монтмориллонита отсутствует, а после насыщения появляется.

Большое значение для диагностики глинистых минералов имеет нагревание, при котором могут происходить различные характерные изменения. В частности, различны температуры, при которых разрушается структура минералов. Эти процессы отражаются на рентгенограмме. Например, у монтмориллонита отражение с $d_{001} = 14 \text{ \AA}$ после нагревания 2 часа при $550-600^\circ$ уменьшается до 10 \AA . Отражение 14 \AA хлорита при таком же нагревании не изменяется или усиливается. Отражение $7,1 \text{ \AA}$ каолинита после нагревания при 500° значительно ослабевает, а выше 600° исчезает.

В литературе приводятся и другие приемы подготовки образцов к рентгеновскому анализу, например обработка щелочью KOH, кипячение с азотокислым аммием, обработка кислотами и др.

Рентгенограммы необходимо сохранять в сухом месте в бумажных конвертах; надо иметь в виду, что со временем на них изменяется интенсивность линий и расстояние между ними.

Расчеты и подготовка к расшифровке рентгенограмм

Для расшифровки рентгенограмм прежде всего необходимо сделать измерения между симметрично расположеными линиями с точностью 0,2 мм. Для повышения точности расчета целесообразно делать три промера и брать среднее. Промеры производятся с помощью циркуля-измерителя и металлической линейки со шкалой, имеющей деления до 0,5 мм. Более точно можно сделать промеры с помощью специального компаратора ИЗА-2, который имеет оптическое приспособление и шкалу с делениями до 0,0001 мм. На рентгенограмме симметричные линии или дуги являются отрезками окружности, поэтому в случае искажения рентгенограммы необходимо тщательно определить, где на пленке проходит диаметр этих окружностей, а измерения производить строго по диаметру.

После измерения расстояний между линиями иногда вводится поправка по внутреннему эталону. Для этой цели в исследуемый образец добавляется 5—10% хлористого натрия и производится измерение отражений от эталона и неизвестных минералов, а затем вносится поправка. Так как в образцах часто присутствует небольшое количество кварца, то его можно считать внутренним стандартом. В этом случае отпадает необходимость в добавлении хлористого натрия. В ряде случаев поправку можно не вносить, так как она меньше других ошибок. Интенсивность отражений измеряется визуально или с помощью специального компаратора или микрофотометра. Расстояния между симметричными линиями (дугами) и интенсивности линий записывают в специальную таблицу, где указывают номер рентгенограммы, режим работы рентгеновского аппарата и результаты вычислений.

Объект рентгенограммы	№ линий	Интенсивность	$2s$ исправленное	$\theta = 2sK$	$\sin \theta$	$2 \sin \theta$	$d/n - \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$
-----------------------	---------	---------------	-------------------	----------------	---------------	-----------------	---------------------------------------

В примечании записывают подробности габитуса рентгенограмм, интенсивность фона, присутствие дублетных отражений, прерывчатость (дискретность) линий, если она обнаружена, и т. п. Как на рентгенограмме, так и в таблице должны быть указаны номер рентгенограмм и условия рентгеноосъемки: характер излучения, напряжение и сила тока, экспозиция, фильтр, способ приготовления образца и его форма (столбик, пластинка), каким катионом насыщался образец, с этиленгликолем или без, до или после нагревания (см. табл. 5).

После заполнения всех граф таблицы приступают к расчетам. Для облегчения расчетов пользуются таблицами межплоскостных расстояний в зависимости от характера излучения и угла θ (Болдырев, Михеев, 1950; Гиллер, 1966). Надо иметь в виду, что таблицы Болдырева и Михеева построены несколько иначе, чем таблицы Гиллера.

Для пользования таблицей надо знать характер излучения и угол θ в градусах и минутах.

Если таблицы межплоскостных расстояний под руками нет, то можно самому составить ее, иначе расчеты займут много времени. Кроме того, надо самому составить таблицу зависимости между диаметром колец на рентгеновской пленке и углом θ .

Описанные выше расчеты относятся к камерам любого диаметра. Если в лаборатории имеется аппарат УРС-55А, то к нему прилагаются камеры с диаметром 57,3 мм, и тогда расчеты очень упрощаются. Так как $\theta = 2sK$, а K для таких камер равно 0,5 ($28,662 : 57,3 = 0,5$; см. табл. 2), то достаточно измерить расстояние между симметричными линиями на рентгеновской пленке, разделить полученную величину на два и получить значение угла. По углу в таблице межплоскостных расстояний следует найти d/n Å.

На дифрактограммах отражения выражаются через 2θ (обычно с интервалами в один градус), поэтому для получения θ надо угловую величину разделить пополам

и в таблицах найти значение d/n Å, которое ставят над никами дифрактограммы.

Для определения минералов по значениям d/n Å и I иногда пользуются определителями (Михеев, 1957), в которых приводятся данные для эталонных минералов. К сожалению, в них упомянуто много минералов, которые в почве и глинах не встречаются, поэтому для малоопытного исследователя они неудобны. Часто приходится производить расшифровку сравнением рентгенограмм с эталонами, полученными самим исследователем.

Исходными данными, по которым расшифровывают рентгенограммы, являются расстояния между линиями, их интенсивность и габитус. Наиболее характерны те линии глинистых минералов, которые расположены в центре рентгенограмм, т. е. базальные отражения первых порядков $00l$, а также отражения 060 . Для таких распространенных минералов, как минералы монтмориллонитовой группы, хлориты, смешанослойные и некоторые другие, важно иметь отражения, соответствующие $14-25$ Å. Чтобы получить эти отражения, центр рентгенограммы необходимо защитить от засветки центральным пучком, что достигается с помощью ловушки, которая перехватывает пучок рентгеновских лучей. Для камер РКД ширина образуемого таким образом белого пятна должна быть не более 3—5 мм. Качество камер определяется прежде всего возможностью получать базальные отражения первых порядков. Недостаток камер старой конструкции состоит в том, что эти отражения приходятся на белое пятно от ловушки, поэтому ими пользоваться не следует.

Межплоскостные расстояния d определяются с различной точностью в зависимости от положения линий. Для отражений порядка 10 Å и более расчет ведется до одного знака после запятой, для отражений 10—5,5 Å — до второго знака, для остальных отражений — до третьего.

Во фракции $<0,001$ мм, а тем более в коллоидной, первичные минералы обычно не встречаются. Исключение составляет кварц, который хотя и в небольших количествах (1—3%), но часто присутствует. Иногда встречаются также слюды, полевые шпаты. Если рентгеновскому анализу подвергаются фракции $>0,001$ мм, то первичные минералы будут в них присутствовать и сильно мешать расшифровке рентгенограмм. В случае

выделения коллоидов и ила без химической подготовки в них могут присутствовать кальцит, гипс и другие минералы — соли, которые также мешают расшифровке. Наличие прерывчатых линий на рентгенограмме является признаком того, что в образце присутствуют крупные кристаллы, но иногда они появляются в результате неправильной установки ловушки.

В ряде случаев при использовании рентгенографического метода возникают затруднения в определении минералогического состава высокодисперсной части почв и сходных объектов. Рентгенограммы от таких объектов получаются со значительным фоном, отражения имеют слабую интенсивность, линии получаются диффузными, а порой очень широкими. В сравнении с рентгенограммами солей и первичных минералов рентгенограммы глинистых минералов и почв получаются менее четкими, с небольшим количеством линий.

Такое качество рентгенограмм вызывается несовершенством структур глинистых минералов, их высокой дисперсностью, присутствием аморфных веществ. Расшифровка рентгенограмм осложняется также тем, что на интенсивность и габитус линий, а следовательно, на межплоскостные расстояния, влияют состав поглощенных катионов, присутствие смешаннослойистых минералов. Глинистые минералы имеют много общего в структуре. Сходству структур соответствует сходство рентгенограмм, которое затрудняет диагностику.

Многие отражения близки для разных минералов, что затрудняет их определение в смесях. Например, отражение 14 Å можно получить от монтмориллонита, бейделлита, хлорита. Отражение 7,1 Å характерно для каолинита, но оно может быть вторым порядком для минералов, имеющих отражение первого порядка 14 Å. Отражение кварца 3,34 Å близко к базальному отражению третьего порядка гидрослюд. Существенным при расшифровке рентгенограмм являются индицирование отражений, учет интенсивностей линий и их габитуса, сопоставление рентгенометрических данных с результатами других анализов. Расшифровка является творческим актом, требующим от экспериментатора опыта работы и внимательного анализа рентгенографических данных. Сопоставление с эталонными рентгенограммами имеет большое значение, но оно не должно превратиться в самодовлеющий метод.

Использование известных закономерностей дифракционных картин облегчает индицирование, несмотря на низкую симметрию глинистых минералов. На основе учета общих структурных признаков глинистых минералов надо стремиться выявить их индивидуальные особенности в каждом конкретном случае.

По мере дробления глинистых минералов, т. е. увеличения их дисперсности, резко изменяются рентгенограммы (Горбунов, 1963): увеличивается диффузность отражений, изменяются межплоскостные расстояния, и даже наблюдается полное исчезновение линий на рентгенограмме; минерал становится рентгеноаморфным. Отражение 7,1 Å каолинита с повышением дисперсности увеличивается до 10 Å, т. е. его рентгенограмма становится сходной с рентгенограммой галлуазита. Если дисперсность вещества внутри фракции $<0,001$ мм будет очень высокой, то на рентгенограмме обнаружится лишь часть отражений, что может вызвать ошибочные выводы.

Ввиду несовершенства структуры минералов, их высокой дисперсности, переменного химического состава, присутствия аллофанов, аморфных кремнезема и полуторных окислов чувствительность рентгенографического метода довольно низка. Монтмориллонит в смеси с другими минералами можно определить в том случае, когда его количество не меньше 5—10%, каолинита — ~5%, кварца 1—3%. Эти числа приблизительны, и они могут изменяться. Иногда на рентгенограмме линии минералов с высокой сингонией затушевывают линии глинистых минералов. На рентгенограмме смеси глинистых минералов с 20% кварца хорошо обнаруживаются лишь линии кварца, а линии глинистых минералов почти или совсем отсутствуют. При съемке на дифрактометре кварц не мешает определению глинистых минералов.

Такое же влияние, как и кварц, оказывают кальцит и гипс. Вот почему мы рекомендуем из объектов удалять соли и первичные минералы. Если не соблюдать это условие, то рентгенограмму полностью расшифровать нельзя. Присутствие глинистых минералов в таких смесях обнаруживается термическим и рентген-дифрактометрическим методами.

Если в илистой фракции почв много аморфных веществ и почему-либо они не удалены, то полезно применять другой, а не рентгенографический метод. Например,

определение минералогического состава красноземов и латеритов иногда надежнее делать термическим методом и для исследования брать не фракцию $<0,001\text{ mm}$, а почву в целом. На межплоскостные расстояния оказывают влияние поглощенные основания, желательно, чтобы исследуемые объекты содержали какие-либо одни поглощенные катионы: магний, иногда калий, аммоний.

Для преодоления трудностей, с которыми приходится встречаться при определении минералогического состава с помощью рентгенографического метода, можно сделать такие рекомендации:

1) производить рентгеноиспытку ориентированных образцов до и после насыщения этиленгликолем (или глицерином), до нагревания и после нагревания до 550—600°, иногда до 300°. Для установления принадлежности минерала к диоктаэдрическим или триоктаэдрическим разновидностям образец готовится к форме столбика — неориентированно;

2) привлекать данные, полученные другими методами: термографическим, электронномикроскопическим;

3) использовать результаты химических и физико-химических анализов: валовой химический состав, содержание калия в исследуемой фракции, емкость поглощения катионов, максимальная гигроскопичность той же фракции, иногда содержание кристаллизационной воды, набухание. Само собой разумеется, что не всегда следует иметь данные всех анализов. Иногда один вид анализа может однозначно решить поставленную задачу. Надо исходить из поставленной исследователем конкретной задачи, при этом учитывать специфичность объектов и возможности применяемого метода.

Дополнительные диагностические признаки минералов

Рентгенографические признаки глинистых и сходных с ними по структуре минералов важно дополнить данными химического состава, так как они неотъемлемы от структурных признаков.

Содержание валового калия в илистой фракции может указать на присутствие гидрослюд. Известно, что в мусковите содержится примерно 7% окиси калия, в гидромусковите 6%, в монтмориллоните, каолините, галлуазите — меньше 1%. Так как в илистой фракции калий-

содержащие первичные минералы отсутствуют, то почти весь калий связан с гидрослюдами.

Менее достоверным и менее устойчивым признаком является количество адсорбированной воды. В качестве грубой придержки принимают, что в монтмориллоните содержится 15% адсорбированной воды, в мусковите — 5%, гидромусковите — 6%, вермикулите — 10%. Этот признак ненадежен, потому что вода поглощается не только глинистыми минералами, но и обменными основаниями и аморфными примесями, всегда присутствующими в почве.

О наличии аморфных веществ можно судить по фону почernения рентгенопленки. Однако интенсивность фона зависит не только от количества аморфных веществ, но и от их химического состава и условий рентгенографического анализа. Например, аморфные гидроокислы железа создают более интенсивный фон, чем аморфные окислы алюминия, кремнезем и гумус. В некоторых случаях можно использовать характерное для глинистых минералов молекулярное соотношение кремнезема и полуторных окислов. В монтмориллоните оно равно четырем, в каолините и галлуазите — двум, в гидрослюдах колеблется около трех. Если в образцах имеется только один из названных минералов, можно в известной степени опираться на эти соотношения. Но так как обычно в почве встречаются смеси минералов и смешаннослойственные минералы, а часть полуторных окислов и кремнезема находится вне кристаллической решетки минералов, то становится очевидной условность этого признака. Валовое содержание магния может служить косвенным показателем присутствия вермикулита, хлорита, биотита, сепiolита, монтмориллонита.

Величина емкости поглощения катионов илистой фракцией минералов и почв также является одним из диагностических признаков. Большая емкость (80—120 мг-экв/100 г) обусловлена минералами монтмориллонитовой группы и вермикулита, низкая емкость свойственна каолиниту; почти не имеют емкости гетит, гиббсит, кварц. Необходимо здесь остановиться на ошибках, которые часто допускают при определении емкости. Обычно ее находят путем насыщения илистой фракции барием, затем последний вытесняют, осаждают серной кислотой и определяют весовым способом. При вытес-

нении поглощённого бария нередко в фильтрат попадает аморфный кремнезем, а иногда и полуторные окислы, которые осаждаются вместе с сернокислым барием, вследствие чего получаются завышенные данные. Мы рекомендуем определять емкость в следующей прописи. Для анализа достаточно взять: илистую фракции 1—2 г, каолинитовой и гидрослюдистой глины 10—15 г, монтмориллонитовой 2—5 г. Если для анализа взята почва в целом, то в ней следует качественно определить присутствие карбонатов и сульфатов, а в сильно удобренных почвах — и фосфатов. Если они присутствуют, то надо их отмыть 0,2 н. соляной кислотой. В этом случае почва насыщается водородными и алюминиевыми ионами. Илистая фракция, выделенная из почвы в случае коагуляции ее соляной кислотой, также будет насыщена ионами водорода и алюминия. Чтобы заместить эти ионы на барий, необходимо образец промыть 0,5 н. раствором хлористого бария, доведенного уксуснокислым барием до слабощелочной реакции ($\text{pH}=7,2$). Если раствор хлористого бария не будет иметь слабощелочную реакцию, то водородные ионы полностью заместить нельзя, что приведет к уменьшению емкости. Конец насыщения образца барием определяется по равенству значения pH исходного раствора и фильтрата. Практически через пробу следует пропустить 0,5 л раствора.

После замещения всех катионов на барий надо удалить избыток баревой соли сначала водой, а в конце, когда образец начнет пептизироваться, спиртом. Конец отмывания бария контролируется по качественной пробе на хлор и на барий. Если в фильтрате обнаружены лишь следы хлора, отмывание следует прекратить во избежание потери коллоидов. Когда образец будет освобожден от солей, можно приступить к вытеснению поглощенного бария с помощью 0,1 н. соляной кислоты или 0,5 н. хлористого аммония. Конец вытеснения бария контролируется по барию в фильтрате. Для вытеснения требуется обычно пол-литра раствора. Теперь фильтрат следует упарить примерно на четвертую часть.

При кипячении и упаривании кремнезем коагулирует и выпадает на дно стакана. Далее к упаренному фильтрату следует добавить несколько капель амиака до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Если в растворе

есть алюминий и железо, то они выпадут в виде рыхлых хлопьев. После этого раствор следует профильтровать и освободить от кремнезема и полуторных окислов. Затем к нагретому фильтрату надо добавить соляную кислоту, осадить барий серной кислотой и определить весовым методом сульфат бария, по которому рассчитать емкость поглощения обменных катионов в миллиграмм-эквивалентах на 100 г. Более детально этот вопрос рассмотрен в статье Горбунова и Зайцевой (1968).

Метиленовую синь принципиально нельзя применять для определения емкости, особенно в научных исследованиях. Поглощение ее почвами и глинами лишь в какой-то мере характеризует суммарную поверхность объекта.

Определение минералогического состава по рентгенографическим и другим данным

Когда все рентгенометрические и химические данные собраны, можно приступить к их расшифровке, т. е. к определению минералогического состава. Для этой цели нами составлены табл. 3, 4, в которых на основании обобщения своего и зарубежного опыта приводятся наиболее важные признаки индивидуальных минералов, встречающихся в почвах и породах. В тех же таблицах приведены и некоторые структурные признаки минералов. Таблицы были впервые опубликованы в 1963 г. (Горбунов, 1963). Здесь мы даем их вариант.

Пример расшифровки рентгенометрических данных приведен в табл. 5. Из таблицы видно, что первое отражение равно $\sim 14 \text{ \AA}$. Оно может быть от монтмориллонита, вермикулита и хлорита. Для однозначного решения этого вопроса надо посмотреть, как изменялось это отражение от насыщения образца этиленгликолем. Из табл. 5 видно, что оно увеличилось до $16,9 \text{ \AA}$, следовательно, мы имеем дело с набухающим минералом гипа монтмориллонита. У вермикулита это отражение увеличивается до $14,5 \text{ \AA}$, у хлорита не изменяется. Следующее отражение $9,85 \text{ \AA}$ характерно для гидрослюд. Оно не изменяется от этиленгликоля и нагревания. По данным химического анализа в образце обнаружено $2,5\% \text{ K}_2\text{O}$. Такое количество соответствует примерно 50% гидрослюд. Мусковит содержит 6–7% K_2O , иногда больше.

Таблица 3

Рентгенографические и другие признаки глинистых и сопутствующих им неглинистых минералов*

Минералы, соотношение и количество слоев, характер заполнения октаэдров, набухание	Препарат				Другие признаки
	исходный, значение d в Å и индексы плоскостей	насыщенный магнием и этиленгликолем, d (001)	нагретый при 550° в течение 3—4 час., d (001)	насыщенный калием, d (001)	
1	2	3	4	5	6

Каолинитовая группа

Каолинит, 1:1, диоктаэдрический, не набухает.	7,15 (001) 3,58 (002) 2,38 (003) 1,79 (004) 1,48 (060)	Не изменяется	Иочезает	Не изменяется	Отражения (001) и (002) у каолинитов сильные, четкие, у галлуазитов — слабые, широкие. $E^{**} = 10 \div 15 \text{ мг-эка}/100 \text{ г}$
Галлуазит дегидратированный, 1:1, диоктаэдрический, набухает	7,6 (001) 3,8 (002) 2,51 (003) 1,48 (060)	Увеличивается до 10 Å	Иочезает	Не изменяется	Сильно дегидратированные галлуазиты не реагируют на глицерин
Галлуазит гидратированный, 1:1, диоктаэдрический, набухает	10,0 (001) 5,0 (002) 3,33 (003) 1,48 (060)	Увеличивается мало	Иочезает	Не изменяется	От нагревания при 100—110° d (001) сокращается до 7,4—7,6 Å; $E = 20 \div 30 \text{ мг эка}/100 \text{ г}$

Группа слюд и гидрослюд

Мусковит, 2:1, диоктаэдрический, не набухает	9,98 (001) 4,98 (002) 3,33 (003) 2,49 (004) 1,48—1,50 (060)	Не изменяется	Не изменяется	Не изменяется	У слюд и гидрослюд отражения (001) и (003) сильные. Слюды дают больше четких рефлексов, чем гидрослюды. K_2O в слюдах — 10—12%, в гидрослюдах — 5—7%
--	---	---------------	---------------	---------------	--

Гидрослюдя диоктаэдрическая, 2:1, не набухает	10,0—10,2 (001) 5,0 (002) 3,33 (003) 2,49 (004) 1,48—1,51 (060)	Не изменяется	Не изменяется	Не изменяется	MgO в диоктаэдрических слюдах и гидрослюдах — 4—5%; в триоктаэдрических ~10%
Биотит и флогопит, 2:1, триоктаэдрические, не набухают	Как у мусковита, но отражение (002) слабее; d (060) = 1,53			Аналогично мусковиту	
Гидрослюдя триоктаэдрическая, 2:1, не набухает	Как у гидрослюды диоктаэдрической, но 002 слабее; d (060) = 1,53		Аналогично гидрослюдде диоктаэдрической		

Монтмориллонитовая группа

Монтмориллонит, 2:1, диоктаэдрический, набухает	14 (001) 7,0 (002) 4,7 (003) 3,5 (004) 1,48—1,51 (060)	Увеличивается до 17,8 Å	Сокращается до 10 Å	Сокращается до 10—12 Å	d (001) широкая и сильная линия. После набывания калием при 80° у вулканического монтмориллонита d (001) = 12,5 Å; у монтмориллонита «по слюде» d (001) = 10÷11 Å
Нонtronит, бейделлит			Аналогично монтмориллониту		Насыщение Li, продолжительное нагревание при 300° и обработка глицерином позволяет отличить монтмориллонит d (001) = 10 Å, от бейделлита и нонтронита: d (001) = 17÷18 Å; $K_2O < 1\%$; $E = 100$ мг-экв./100 г

Вермикулитовая группа

Вермикулит, 2:1, диоктаэдрический, набухает	14 (002) 7,0 (004) 4,7 (006) 3,5 (008) 1,48—1,51 (060)	d (002) Увеличивается до 14,5 Å	Сокращается до 10 Å	Сокращается до 10 Å	d (002) наиболее интенсивное отражение. Насыщение NH_4 сокращает d (002) до 12 Å
---	--	--------------------------------------	---------------------	---------------------	--

Таблица 3 (окончание)

Минералы, соотношение и количество слоев, характер заполнения октаэдров, набухание	Препарат				Другие признаки
	исходный, значение d в Å и индексы плоскостей	насыщенный магнием и этиленгликолем, d (001)	нагретый при 550° в течение 3—4 час., d (001)	насыщенный калием, d (001)	
1	2	3	4	5	6
Вермикулит, 2:1, триоктаэдрический	То же, но d (060) = 1,53	d (002) Увеличивается до 14,5 Å	Сокращается до 10 Å	Сокращается до 10 Å	Необратимая дегидратация наступает от нагревания при 750°, $K_2O < 1\%$, Mg/C до 30%. $E = 100 \div 120$ мг-экв/100 г
Хлоритовая группа					
Хлориты, 2:2, дитриоктаэдрические и переходные, не набухают	14,2 (001) 7,1 (002) 4,74 (003) 3,54 (004) 1,53 (006)	Не изменяется	Не изменяется или иногда усиливается; у некоторых хлоритов при 550° базальные отражения пропадают, поэтому их следует нагревать до 400—450°, при этом отражение (001) усиливается, а (002) исчезает	Не изменяется	У магниевых хлоритов отражения (001), (002), (003) и (004) сильные и четкие; у железистых — сильные лишь отражения четных порядков; растворяются в теплой HCl. $K_2O < 1\%$; $E = 30 \div 40$ мг-экв/100 г. Обнаружены разбухающие хлориты
Смешаннослоистые глинистые минералы					
Правильные (регулярные) смешаннослоистые минералы	Серия целочисленных отражений				
Неправильные (нерегулярные) смешаннослоистые минералы	Серия нецелочисленных отражений				

Группа сепиолита — палыгорскита

Сепиолит, цепочечно-слоистая структура, не набухает	12,14; 4,6; 3,23; 2,61; 2,45	Не изменяется	До 350° не изменяется	Не изменяется	Водный силикат магния; содержит MgO до 25—30%; E = 20—30 мг-экв/100 г
Палыгорсит, цепочечно-слоистая структура, не набухает	10,4 (110) 6,44 (200) 4,48 (040) 3,23 (400) 2,61 (440)	Не изменяется	До 350° не изменяется	Не изменяется	Водный силикат алюминия и магния; MgO = 5—10%; E = 20—30 мг-экв/100 г

Неглинистые минералы

Аллофаны, аморфные	Отсутствуют	—	—	—	Смесь или тесное соединение SiO ₂ и Al ₂ O ₃ в разных соотношениях; E = 50—60 мг-экв/100 г
Гетит	4,18 (110) 2,69 (130) 2,45 (111) 1,65 (060)	Не изменяется	Строта отражений увеличивается	Не изменяется	E = 0
Гиббсит (гидрагиллит)	4,82 (002) 2,41 (004) 1,45 (060)	Не изменяется	Строта отражений увеличивается	Не изменяется	E = 0
Кварц	4,26 (100) 3,34 (101) 1,81 (112) 1,53 (211) 1,37 (203)	Не изменяется	При нагревании до 575° α-кварц переходит в β-кварц, реакция обратимая	Не изменяется	E = 0

* Для кальцита характерны отражения: 3,04; 2,28 Å; для доломита — 2,89; 2,19; 1,80 Å; для гипса — 7,56; 4,25; 3,05 Å; для арагонита — 3,39; 1,971; 1,738 Å.

** E — емкость поглощения катионов.

Таблица 4

Значения $d(hkl)$ для некоторых минералов

Минерал	$d(hkl)$ (в скобках указана интенсивность)
Альбит	6,39 (6); 5,94 (4); 5,61 (4); 4,02 (8); 3,85 (5); 3,77 (7); 3,66 (8); 3,48 (10)
Андезин (38% аортита)	6,41 (5); 4,04 (8); 3,87 (5); 3,76 (7); 3,72 (6); 3,20 (10); 3,17 (9)
Лабрадор (68% аортита)	6,48 (4); 4,68 (4); 4,04 (8); 3,89 (5); 3,75 (8); 3,63 (7); 3,22 (8)
Битовнит (77% аортита)	6,52 (4); 4,69 (5); 4,03 (8); 3,88 (5); 3,74 (8); 3,62 (7); 3,20 (10)
Аортит (93% аортита)	6,56 (4); 4,70 (6); 4,04 (7); 3,91 (5); 3,77 (7); 3,74 (5); 3,61 (7); 3,20 (10)
Ортоклаз	6,66 (1); 6,52 (2)...4,24 (6);...3,79 (10); 3,46 (6); 3,33 (10); 3,28 (7)
Микроклин	6,46 (2); 4,21 (6); 3,97 (3); 3,83 (5); 3,71 (4); 3,48 (5); 3,36 (5); 3,25 (10)
Силлиманит	5,33 (7); 3,40 (9); 3,35 (10); 2,63 (6); 2,49 (7)
Муллит	5,37 (7); 3,4 (9); 3,38 (10)...2,87 (7); 2,53 (9)
О кислы	
Кварц	4,26 (35); 3,34 (100); 2,45 (12); 2,28 (12)
Кристобалит	4,04 (100); 3,14 (12); 2,84 (14); 2,49 (18)
Тридимит	4,30 (100); 4,08 (33); 3,81 (67); 2,96 (17); 2,49 (27)
Гиббсит	4,85 (100); 4,37 (40); 4,31 (20); 3,35 (6); 3,31 (10)
Бемит	6,11 (100); 3,16 (50); 2,34 (40); 1,86 (30); 1,856 (20)
Гетит	4,98 (15); 4,18 (100); 3,38 (10); 2,69 (30); 2,58 (8); 2,49 (15); 2,45 (25)
Гематит	3,67 (35); 2,69 (100); 2,51 (75); 2,20 (25); 1,83 (30); 1,69 (45)
Магнетит	4,85 (10); 2,97 (30); 2,53 (100)
К арбонаты	
Кальцит	3,86 (12); 3,04 (100); 2,49 (14); 2,28 (18); 2,09 (18); 1,91 (17); 1,87 (17)
Доломит	2,88 (100); 2,67 (10); 2,49 (30); 2,01 (15); 1,80 (20); 1,78 (30)
Арагонит	3,39 (100); 3,27 (52); 2,70 (46); 2,48 (33); 2,40 (14); 2,37 (38); 2,34 (31)
Сидерит	3,59 (25); 2,79 (100); 2,34 (15); 2,13 (20); 1,73 (20)

Таблица 4 (окончание)

Минерал	$d(hkl)$ (в скобках указана интенсивность)
Сульфаты, сульфиды, фосфаты	
Гипс	7,56 (100); 4,27 (5); 3,79 (21); 3,05 (57); 2,86 (27); 2,68 (28)
Полугидрат	6,07 (10); 3,50 (9); 3,02 (10); 2,81 (10); 2,72 (5); 2,35 (5)
Ангидрит	3,87 (6); 3,49 (100); 2,84 (33); 2,32 (22); 2,21 (20); 2,19 (8)
Алунит	5,76 (9); 4,99 (20); 3,51 (32); 3,01 (85); 2,90 (17); 2,48 (20); 2,29 (73)
Пирит	3,12 (36); 2,71 (84); 2,42 (66); 2,21 (52); 1,91 (40); 1,63 (100)
Гидроксилапатит	8,17 (11); 5,26 (5); 4,72 (3); 4,07 (9); 3,88 (9); 3,44 (40); 2,81 (100)
Фторапатит	3,44 (20); 3,07 (30); 2,81 (100); 2,78 (40); 2,71 (60); 2,63 (30)
Хлориды, фториды и вевеллит	
Аммоний хлористый	3,85 (8); 2,73 (10); 1,93 (9); 1,57 (9)
Каменная соль	3,25 (2); 2,81 (9); 1,99 (10); 1,62 (6); 1,259 (10)
Сильвин (калий хлористый)	3,158 (8); 2,225 (9); 1,816 (7)
Тахгидрит	3,80 (8); 3,09 (9); 2,60 (10)
Магний хлористый (биофит)	4,10 (10); 2,88 (9); 2,65 (10)
Флюорит (кальций фтористый)	3,16 (7); 1,93 (10); 1,65 (9)
Вевеллит (щавелевокислый кальций)	5,89 (10); 3,69 (10); 3,29 (9); 2,63 (9)

Следовательно, в образце присутствует гидрослюдя. Отражение 1,50 Å указывает, что гидрослюдя диоктаэдрическая. Следующее отражение ~ 7 Å характерно для каолинита. Однако это же отражение может быть вторым порядком монтмориллонита. Значит, надо посмотреть, как оно изменилось при нагревании. Из табл. 5 видно, что оно исчезло, следовательно, в образце присутствует каолинит. Наконец, в образце присутствует кварц, так как обнаружены отражения 4,26; 3,34 Å.

Таблица 5

Рентгенографические данные для фракций $<0,001 \text{ мм}$, выделенных из дерново-среднеподзолистой почвы. Камера 57,3 мм , Fe K_{α} , фильтр Mn, 40 кв, 14 ма, экспозиция 5 час., образец ориентированный, насыщен магнием

5—10 см		20—30 см		70—80 см		190—200 см	
d	I	d	I	d	I	d	I
Без обработки							
13,9	9	13,9	8	14,8	10	13,9	10
9,85	3	9,85	5	9,91	4	9,85	8
6,95	8	6,95	9	7,10	6	6,95	9
5,07	4	4,96	4	5,07	5	5,03	6
4,25	4	4,26	4	4,25	3	—	—
3,34	10	3,35	10	3,33	10	3,33	9
1,82	5	1,82	5	1,82	5	1,82	5
1,50	8	1,50	6	1,50	7	1,50	5
Насыщенный этиленгликолем							
16,9	9	16,9	10	17	10	17,0	10
10,1	3	10,0	4	10	6	10,0	4
6,95	8	7,0	5	7	7	7,0	10
3,38	7	3,34	5	3,34	6	3,34	6
Нагревание 2 час. при 550°							
9,4	6	9,4	6	9,4	6	9,4	6
3,34	10	3,34	10	3,34	10	3,34	10

Примечание. Приведены не все отражения.

В образцах обнаружены: набухающий минерал — монтмориллонит, гидрослюдя, каолинит, кварц. При обработке этиленгликолем не обнаружено $d=17,6 \text{ \AA}$. Это свидетельствует о том, что монтмориллонит является компонентом смешаннослоистого монтмориллонит-гидрослюдистого образования.

Таков ход расшифровки простейшей рентгенограммы. Диагностика смешаннослоистых минералов рассмотрена ниже.

Диагностика смешаннослоистых минералов

Как показали анализы 6000 образцов осадочных пород разного возраста, собранных на территории США, в большинстве объектов обнаружены смешаннослоистые минералы («Вопросы геологии и минералогии глин», 1962; «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов», 1965). Эти минералы встречаются в почвах одновременно с индивидуальными минералами или без них и с аморфными веществами (Горбунов, 1968).

О широком распространении смешаннослоистых образований автор статьи писал в 1963 г. (и раньше): «Нам приходилось лишь в немногих образцах черноземов встречать монтмориллонит в качестве самостоятельного минерала» (Горбунов, 1963, стр. 129).

Более поздними исследованиями это мнение подтвердилось. Почвоведы и геологи часто для удобства называют одинаково смеси индивидуальных минералов и смешаннослоистые образования. Например, говорят о монтмориллонитово-гидрослюдистой ассоциации минералов независимо от того, имеют ли дело с механической смесью или с переслаиванием пакетов монтмориллонита и гидрослюды. Следовательно, называются компоненты без указания природы их взаимосвязи. Характер переслаивания пакетов разных минералов позволяет уточнить их генезис.

О присутствии индивидуальных минералов судят по целочисленным значениям d разных порядков. Например, если присутствует гидрослюдя, то должны быть отражения $d = 10 \text{ \AA}$, $5,0 \text{ \AA}$, $3,33 \text{ \AA}$, что соответствует (001), (002), (003). Если монтмориллонит образует с гидрослюдами неупорядоченные смешаннослоистые минералы, то отражения от (001) будут для насыщенного этиленгликолем и магнием промежуточными между $17,6$ и 10 \AA . Аналогичные смещения отражений будут для (002), (003) и т. д. Надо иметь в виду, что часть отражений иногда не обнаруживаются из-за слабой интенсивности. Очень мало сравнивательных данных и о физико-химических свойствах смеси индивидуальных минералов, с одной стороны, и смешаннослоистых образований из тех же пакетов — с другой. Распространенным смешаннослоистым образованием является минерал с переслаиванием гидро-

слюдистых и монтмориллонитовых или гидрослюдистых и вермикулитовых пакетов. Пока нет надежных данных о смешаннослоистых минералах с участием каолинитовых пакетов. Переслаивание пакетов может быть упорядоченным (регулярным, правильным), неупорядоченным (нерегулярным, неправильным), промежуточным. Если обозначить слой одного минерала через А, а другого через В, то в правильном смешаннослоистом минерале чередование слоев будет иметь вид АВАВАВ или ААВВАА и т. д. В нерегулярных смешаннослоистых минералах чередование слоев будет произвольным: АВВАВ. В промежуточных случаях имеет место тенденция либо к упорядоченному чередованию слоев А и В, либо к разделению слоев разного типа. В природных объектах могут встречаться чередования пакетов не только двух, но трех и более различных минералов. Например, обнаружены слюда — хлорит — монтмориллонит, гидрослюд — вермикулит. Гидрослюд и хлорит можно также назвать смешаннослоистыми минералами, поскольку в первой имеются слои слюды и воды, во втором — слюды и гибсита.

Смешаннослоистые минералы с регулярным чередованием слоев встречаются реже. Однако следует указать, что из таких минералов обнаружены: аллевардит — слюдоподобный минерал, ректорит (аналог аллевардита, слюдоподобные и монтмориллонитоподобные или вермикулитоподобные слои), тосудит (алуштит), корренсит, состоящий из слоев хлорита и монтмориллонита, сангарат — из слоев хлорита и вермикулита. Во избежание путаницы целесообразно не вводить новых терминов, а лучше указывать слои минералов, входящих в смешаннослоистые образования. Теоретические основы расшифровки рентгенограмм смешаннослоистых минералов изложены в ряде монографий и статей (Мак-Юан, Бриндли, в кн.: «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов», 1965; Дьяконов, 1962; Дриц, Кашаев, 1961; Горбунов, 1968; Горбунов, Градусов, 1966).

Для диагностики смешаннослоистых минералов применяют различные методы: 1) графический; 2) метод проб и ошибок; 3) прямой метод преобразования Фурье (для упорядоченных и неупорядоченных минералов) и его вариант — метод Ю. С. Дьяконова.

Первый метод состоит в графическом изображении зависимости между соотношениями слоев разного типа в нерегулярных смешаннослоистых минералах и смещениями базальных отражений. Кроме того, для наглядности Уивер предложил графики, на которых показано, какие промежуточные значения d Å получаются, если известны отражения для каждого компонента смешаннослоистого минерала. Метод Уивера довольно грубый.

Известно, что отражение d (001) Na-монтмориллонита при нормальной влажности равно 12,6 Å, а гидрослюды — 10 Å. В случаях чередования в одном кристалле монтмориллонитовых и слюдистых слоев возникают отражения, отвечающие промежуточным между 12,6 и 10 Å межплоскостным расстояниям. Конкретные значения первого отражения зависят от соотношения слоев разного типа. Своебразная дифракционная картина получается от такого рода образований, насыщенных этиленгликолем или глицерином. В этом случае межслоевые промежутки монтмориллонитового типа разбухают и толщина монтмориллонитового слоя достигает 17 Å (в случае насыщения этиленгликолем). Если в неупорядоченном смешаннослоистом образовании монтмориллонитовых межслоевых промежутков содержится меньше 40%, то возникает лишь одно отражение, соответствующее межплоскостному расстоянию в области, промежуточной между d (001) = 10 Å гидрослюды и d (002) = 8,9 Å монтмориллонита. При содержании монтмориллонитовых промежутков больше 40% возникает также рефлекс в области $d \sim 17,5-17,8$ Å, который при дальнейшем увеличении монтмориллонитовых слоев смещается к области с $d \sim 16,6-16,8$ Å, и лишь в чистом монтмориллоните, насыщенном этиленгликолем, d (001) = 16,9 Å.

Следует отметить, что если в смешаннослоистом образовании слюда — монтмориллонит, насыщенном этиленгликолем, появляется отражение в области $\theta = 4-6^\circ$ (Си-излучение), то это свидетельствует о тенденции слоев разного сорта к упорядоченному чередованию. Смещение отражений при различных соотношениях слоев в нерегулярных смешаннослоистых минералах представлено на рис. 8 (Уивер, 1962). С помощью графика можно приблизительно определить число слоев, если известны их типы в нерегулярном смешаннослоистом минерале. При регулярном чередовании слоев с соотношением 1 : 1 период по-

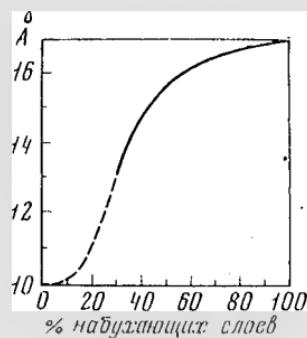


Рис. 8. Кривая смещения пика (001)/(001) при беспорядочном переслаивании 10- \AA и 17- \AA слоев

вторяемости равен сумме высот слоев каждого типа. Следовательно, для упомянутых минералов d (001) будет равно 27 \AA .

Второй метод — метод проб и ошибок, в котором задается та или иная модель смешаннослоистой структуры с конкретным соотношением слоев разного типа и определенным порядком их чередования. На основании этих данных рассчитывается теоретическая дифракционная картина, которая затем сравнивается с экспериментально наблюдаемой. Этим методом, в частности, получены упоминающиеся выше графические кривые зависимости смещений базальных отражений от соотношения слоев разного типа. Конкретная процедура расчетов дифракционной картины от смешаннослоистых образований дана Мак-Юаном (1956).

Для анализа упорядоченных смешаннослоистых структур широко используются синтезы Фурье, при помощи которых определяется распределение электронной плотности вдоль оси c . Расчет производится по формуле

$$\rho(z) = \frac{1}{c^*} \sum F_{00l} \cos 2\pi l z, \quad (7)$$

где $\rho(z)$ — функция электронной плотности по оси z ; c^* — параметр c в обратной решетке; F_{00l} — структурные факторы (структурные амплитуды) базальных отражений; для различного типа слоев они рассчитаны (Мак-Юан и др., 1965); z — координаты атомов в направлении c^* ; l — индекс плоскости.

Суммирование F -рядов производится при помощи штрапсов (шкалы для быстрых расчетов).

Описанный метод проб и ошибок применяют для мономинеральных образцов и для минералов с известными типами слоев.

Модуль экспериментальных значений структурных факторов находят на основании измерения интенсивностей отражений по формуле

$$F_{00l}^2 = \frac{I_{00l}}{s(\theta)},$$

где I_{00l} — интенсивность базальных отражений; F^2 — квадраты структурных амплитуд (структурный фактор);

$$s(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}.$$

Численное значение $s(\theta)$ берется из таблиц («Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов», 1965, стр. 465).

Для того чтобы провести суммирование рядов Фурье, помимо модулей структурных амплитуд нужно знать их фазы или знаки. Обычно поэтому предварительно задается та или иная модель структуры, для которой подсчитываются теоретические значения F_{00l} . Знаки или фазы этих структурных амплитуд приписываются соответствующим экспериментальным F_{00l} , затем производится суммирование по формуле (7). Результаты такого суммирования подтверждают, опровергают или уточняют предложенную модель. Ю. М. Королев (1962) с помощью этого метода пытался уточнить структуру алlevardита. Автор подтвердил существование мусковитоподобных слоев. Связующими слоями катионами являются натрий, калий и др.

Третий метод расшифровки смешаннослоистой структуры называется прямым методом преобразования (трансформанта) Фурье интерференционной функции. Для этой цели Мак-Юан предложил уравнение

$$W_R = \frac{a}{\pi} \int_0^\infty i(\mu) \cos \mu R d\mu.$$

Так как интеграл труден для вычисления, его можно аппроксимировать с помощью рядов

$$W_R = \frac{a}{\pi} \Sigma i(s) \cos(\mu_s R),$$

где W_R — функция, определяющая вероятность, с которой на расстоянии R от любого слоя встретится еще один слой; a — средняя электронная плотность слоя;

$$i(s) = \frac{I_s}{\theta (F_s)^2}, \quad \mu_s = \frac{2\pi}{d^* s} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda},$$

I_s — интегральная интенсивность отражений от базальных плоскостей; θ — угловой фактор, включающий факторы Лоренца и геометрический; $(F_s)^2$ — квадрат структурного фактора.

Расчет структурного фактора для базальных плоскостей производится по формуле

$$F_l = \sum_s N_s f_s \exp(2\pi i r^* z_s),$$

где N_s — число атомов типа s в 1 \AA ; f_s — фактор атомного рассеяния для s -атомов (в \AA) в направлении, перпендикулярном слоям; r^* — координата в обратном пространстве (в \AA^{-1}).

Мак-Юан приводит примеры расчетов $(F_l)^2$ для встречающихся в глинистых минералах слоев, а также значений W_R и других функций (Mac-Ewan, 1956, табл. 4, 5). Так как имеются критические замечания в отношении целесообразности применения преобразования Фурье к почвенным объектам, то мы не приводим расчеты.

Дьяконов (1963) несколько изменил уравнение Мак-Юана и применил его для определения типа слоев и характера их чередования в гидробиотитах.

Согласно Дьяконову, для определения числа слоев и характера их чередования в смешаннослоистом образовании производится вычисление функции $\phi'(z) \sim \sim \Sigma l_n \cos 2\pi l z$. Исходными данными для вычисления служат: 2θ , или углы отражений, d — межслоевые расстояния, \AA , I_n — интегральная интенсивность каждого отражения на дифрактограмме для n_1, n_2, \dots пиков. Арифметические расчеты производятся примерно в следующем порядке и записываются в таблицу: 1) в величину I_n вводят поправку на геометрический фактор K согласно формуле $I_n = I/K$, для чего значение K берется из спра-

вочника (Миркин, 1961, стр. 333—334); в справочнике *K* обозначено *PLV*. Эта величина для монокристалла с высокой упорядоченностью слоев по оси *c* равна

$$K = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta},$$

а для образца с неупорядоченными слоями

$$K = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta};$$

2) значения $1/d$ (можно обозначить через l) последовательно умножают на 1, 2, 3, ... ~ 60 , считая, что z изменяется от 0 до ~ 50 —60 Å с интервалом в 1 Å. Для умножения целесообразно пользоваться специальной таблицей (О'Рурк, 1949); 3) по справочнику Миркина (1961, стр. 355—359) находят величину $\cos 2\pi lz$ (в справочнике lz обозначено через x) и соответствующий знак: плюс или минус; 4) умножают величину I_n на $\cos 2\pi lz$ для каждого значения z ; 5) суммируют полученные значения $I_n \cos 2\pi lz$; 6) строят график (рис. 9), на котором откладывают по оси ординат $\phi'(z)$, по оси абсцисс — z , Å.

Особенность метода Дьяконова заключается в том, что при его использовании не нужно определять значения структурных факторов слоев, нахождение которых всегда затруднительно.

Приведенный из работы Дьяконова график функции $\phi'(z)$ для гидробиотита, т. е. для смешаннослоистого минерала с компонентами А и В, следует анализировать так. Каждый пик соответствует компонентам А и В, но присутствуют побочные пики-сателлиты, они имеют на графике одинаковую высоту. Превышение одного сателлита над другим говорит о присутствии компонента смешаннослоистого образования. Пики-сателлиты не интерпретируются.

Расшифровка пиков производится последовательно, начиная с простых сочетаний слоев АА, АВ, ВВ. Эти сочетания могут только повторяться. Например, если есть сочетания А и АА, то можно ожидать ААА, АААА и т. д. Если есть сочетания АВ, но нет ВВ, то возможны сочетания АВАВ и невозможны АВВА.

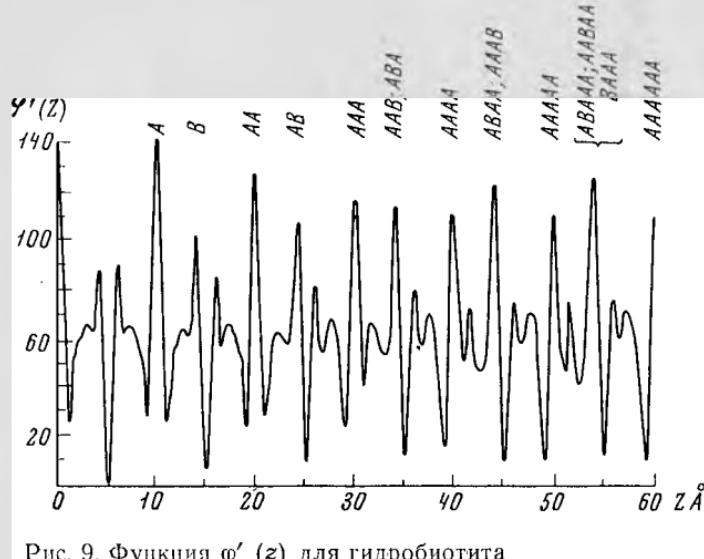


Рис. 9. Функция $\phi'(z)$ для гидробиотита

Из графика видно, что в минерале есть слой, соответствующий 10 \AA , и слой В 14 \AA , следовательно, возможен слой АА 20 \AA , слой АВ 24 \AA и т. д.

Высота пика А измеряется от основания, а пика В — от вершины побочного пика 6 \AA слева от пика А, так как главный максимум В при 14 \AA наложился на аналогичный побочный максимум, расположенный при 14 \AA справа от пика А. Из высот пиков 10 и 14 \AA можно заключить, что межслоевых промежутков вермикулитового типа в гидробиотите 10% . Детально этот вопрос рассмотрен в статье Дьяконова (1962).

Прямой метод преобразования Фурье, предложенный Мак-Юаном, применим только к смешаннослоистым минералам, для которых можно считать, что структурные факторы всех слоев одинаковы. Встречаются минералы с существенно различными структурными факторами разных слоев: вермикулит — хлорит, монтмориллонит — хлорит. Метод расчета дифракционных картин для смешаннослоистых структур, состоящих из слоев с существенно различными структурными факторами, развит Рейнольдсом (1967).

Для изолированных смешаннослоистых минералов

два последних метода определения числа слоев, характера их чередования и структуры имеют несомненное значение.

Если взять такие сложные объекты, как почвы, возникает много трудностей, которые не позволяют достоверно определить количество смешаннослоистых минералов, а отсюда оценить их значение для познания генезиса, свойств и плодородия. Пока мы можем установить полуколичественно или качественно присутствие смешаннослоистых минералов и определить, из каких слоев они состоят. Некоторым авторам удалось сделать расчеты для фракции $<0,001\text{ mm}$ из почвы, но такие образцы в почве встречены редко.

Укажем на главнейшие трудности диагностики. В основном при диагностике глинистых минералов используют отражения $00l$. Значения межплоскостных расстояний и интенсивности отражений зависят от разных факторов: степени дисперсности минералов, присутствия в объектах рентгеноаморфных веществ (R_2O_3 , кремнезем, гумус), гидратации, примеси различных минералов, степени совершенства структуры, химического состава, характера изоморфных замещений в минералах. Перечисленные факторы имеют место в почвенных образцах в ярко выраженной форме. Иллюстрируем сказанное примерами.

Доказано, что по мере увеличения дисперсности минералов отражения становятся диффузными, а их максимумы сдвигаются. Например, при дроблении каолинита отражения $d(001) = 7,1 \text{ \AA}$ постепенно смещается к 10 \AA , диффузность рефлексов возрастает, интенсивность уменьшается и даже падает до нуля. Таким образом, количество данного минерала хотя и остается постоянным, но состояние его меняется, вместе с тем изменяется интенсивность рефлексов и соответствующие им межплоскостные расстояния.

Преобразование Фурье позволяет определить структуру смешаннослоистых минералов, но только в том случае, когда смешаннослоистое образование дает на дифракционной картине достаточное число отражений (не менее 5—6). Как правило, в дифракционных картинах от смешаннослоистых систем почв содержится одно — три отражения, что делает невозможным применение метода Фурье.

Аналогичное влияние на дифракционную картину оказывают примеси рентгеноаморфных веществ, которые нельзя полностью отделить от кристаллической фазы. Используемые для этой цели реагенты частично разрушают окристаллизованные минералы. Об этом свидетельствует присутствие полуторных окислов в последовательных вытяжках реактивами Тамма или Мира и Джексона. Аморфная фаза содержится в иле и коллоидах не только в качестве несиликатной механической примеси, но ее проникновение возможно в межслоевое пространство минералов.

Глинистые минералы бывают разными не только по происхождению, но и по химическому составу, что сказывается на интенсивности отражений. Например, замещение алюминия на железо в монтмориллонитовых минералах повышает интенсивность некоторых отражений в смеси. Так как валовой химический состав делается для всей фракции $<0,001\text{ mm}$, то мы лишены возможности выявить природу изменения интенсивности. Замещения возможны в октаэдрических и тетраэдрических слоях, что сказывается на дифракционном спектре.

Предпринимались попытки определить смешаннослойистые минералы термографическим методом. Установлено, что термограммы смешаннослойистых минералов получаются примерно такие же, как для механических смесей. Нет оснований для радужных надежд на электрономикроскопический метод.

Для диагностики смешаннослойистых минералов иногда используют график Уивера, позволяющий приблизительно определять соотношение набухающих и ненабухающих слоев по данным межплоскостных расстояний.

Количественное определение минералов

Этот вопрос давно волнует исследователей, поэтому было сделано несколько попыток найти его решение (Бриндли, 1965, Дьяконов, 1963; Дриц, 1961; Hofmann, 1956; Biscay, 1964). Природа минералов, сложность почвенных объектов и возможности аппаратуры позволяют делать количественные определения только с невысокой точностью.

Дриц (1961) пытался определить количество хлорита и гидрослюды в смеси. Автор имел данные химического

состава, рассчитал кристаллохимические формулы и структурные факторы. Несмотря на высокий уровень теоретических предысылок и экспериментов, он пришел к выводу, что точность определения минералов колеблется в пределах 15—20%, при этом допускается, что в образце отсутствуют аморфные вещества, а плотность обоих минералов одинакова.

За основу количественного определения принимают зависимость, согласно которой интенсивность базальных отражений пропорциональна количеству минерала в смеси. На самом деле эта зависимость нарушается по разным причинам: 1) непостоянство химического состава минералов, 2) различная плотность образцов, 3) несовершенство структуры и степени окристаллизованности, 4) полидисперсность минералов, 5) одновременное присутствие в почвах индивидуальных, смешаннослоистых минералов и аморфных веществ, 6) инструментальные ошибки.

Неглинистые минералы определять проще, поэтому распространен метод количественного рентгенографического анализа карбонатов, кварца, полевых шпатов, но и при их оценке встречаются значительные трудности, так как прямая пропорциональность между интенсивностью отражений и концентрацией не всегда соблюдается.

Гофман (1956) на основании многочисленных анализов смесей по возможности чистых минералов с помощью различных методов пришел к выводу, что глинистые минералы можно определять с точностью 10% и что лучшими методами являются рентгенографические, а из них наиболее удобен рентген-дифрактометрический. По нашим данным, точность определения составляет 20—30%.

Из литературы известно несколько приемов и методов количественного определения: 1) метод внутреннего стандарта, 2) метод внешнего стандарта, 3) метод известных добавок, 4) метод без стандартов. Сущность их описана в статьях Бриндли (1965) и Горбунова (1971), поэтому здесь приведем лишь принцип метода без стандарта (Biscay, 1964).

На дифрактограмме измеряют интегральные интенсивности (площади пиков) отражений, характерных для каждого минерала. Затем площади пиков каждого минерала умножают на коэффициенты: для монтмориллонита на единицу, каолинита — на 1,5, хлоритов — на 2,7,

гидрослюд — на 4. После умножения на коэффициенты площади суммируют и принимают за 100%, а площади пиков каждого минерала рассчитывают в процентах к сумме площадей. Это и будет процентное содержание минералов в образце фракции 0,001 м.м. Затем рассчитывают по пропорции содержание минералов в почве в целом, для чего необходимо знать количество в ней фракции $<0,001$ м.м. Недостатки этого метода, как и других, состоят в колебаниях коэффициентов из-за указанных выше причин, поэтому они нуждаются в уточнении. Этим мы занимаемся в настоящее время.

Второй недостаток метода состоит в трудности расчета площадей пиков, когда они совмещаются. Для расчленения пиков надо измерять площади после насыщения образцов магнием и этиленгликолем, хотя и в этом случае отражения от смешаннослоистых минералов не всегда четко расчленяются.

Если в смеси присутствуют 3—4 минерала, в том числе смешаннослоистые, то трудно рассчитать площади и провести линию фона на дифрактограмме.

Очень важно отметить, что для количественного определения минералов, по мнению ряда авторов, следует приготовлять неориентированные агрегаты. Для этого существуют различные приемы. Кроме того, следует исключить сегрегацию (разделение) минералов в нанесенной на подкладку суспензии. Это частично достигается нанесением суспензии образца не на покровное стекло, а на пористую керамическую пластинку. В этом случае вода проникает в керамику, а глинистые минералы остаются на ее поверхности. Так как вода просачивается в пластинку быстро, то минералы не успевают ориентироваться, что очень важно при количественном анализе. Из литературы известны и другие приемы. Чтобы иметь одинаковую толщину образца, надо брать определенную навеску (20—60 мг) на пластинку 24×24 м.м. Образец во время съемки желательно вращать.

Несмотря на возможные недостатки и погрешности метода, мы считаем целесообразным переходить к количественному методу, так как без этого нельзя решать вопросы генезиса минералов и значения их для свойств почвы. Одновременно метод нужно совершенствовать.

Сравнительная оценка рентген-дифрактометрического и рентгенографического аппаратов

Расшифруем сокращенное название рентгеновских аппаратов. ДРОН-1 означает дифрактометр рентгеновский общего назначения; УРС-50ИМ (рис. 10); УРС-55А и УРС-70 — универсальные рентгеноструктурные аппараты. Цифры 50, 55, 70 указывают, на каком предельном напряжении в киловольтах они могут работать, ИМ — ионизационный модернизованный. А — серийный символ. Приборы изготавливаются Ленинградским заводом «Буревестник».

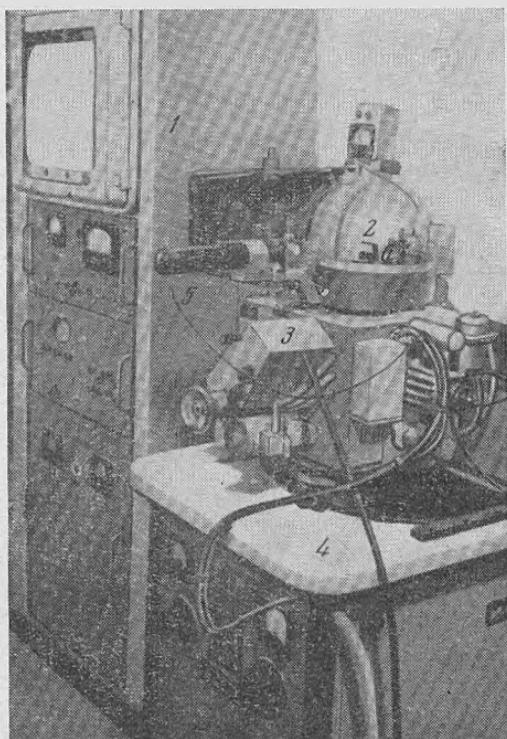


Рис. 10 Универсальный рентгеновский дифрактометр УРС-50ИМ

1 — шкаф измерительный с пересчетным и записывающим устройством; 2 — защитный кожух рентгеновской трубы БСВ-6; 3 — гониометр; 4 — стол оперативный; 5 — счетчик

ДРОН-1 и УРС-50ИМ относятся к типу рентгendifрактометров, в них регистрация дифракционного спектра от объекта производится при помощи счетчиков; в УРС-55А и УРС-70 — фотографическим методом. Документ, который получают на дифрактометрах, называют дифрактограммой, а в аппарате с фоторегистрацией отражений — рентгенограммой. Дифрактограмма имеет вид бумажной ленты, на которой отмечены углы 2θ или θ и интенсивность рефлексов. Рентгенограмма — прозрачная фотолента, на которой фиксированы дифрагированные лучи в виде линий или дуг почернения.

Широко распространенными аппаратами в настоящее время являются УРС-55А, УРС-50ИМ, ДРОН-1. Аппарат УРС-70 относится к устаревшим, но он вполне пригоден для рентгеноструктурного анализа почв, тлин, солей и металлов. Для анализа глин необходимо усовершенствовать старые камеры, которые к нему прилагались.

Остановимся на особенностях дифрактометров в связи с их использованием для анализа высокодисперсной (илистой и коллоидной) части почв и глин. Теоретические основы дифрактометрии, конструкция аппаратов, налаживание и юстировка описаны в специальных монографиях (Уманский, 1960; Хейкер, Зевин, 1963; Гинье, 1961). Применение дифрактометрического метода к изучению почв опубликовано в статьях (Горбунов, Градусов, 1966; Градусов, 1967; Горбунов, 1968).

В дифрактометре рентгеновские лучи после отражения от образца попадают в счетчик, который соединен с электронным потенциометром и записывающим устройством, фиксирующим интенсивность рефлексов. Рентгеновские лучи при помощи нескольких щелей приобретают форму узкой полоски. Для дифрактометрии почвенных образцов используют три или четыре щели с просветами 1; 0,5; 0,5; 0,25 мм. На аппарате ДРОН-1 работают с тремя щелями: 1; 0,5; 0,5 мм. Для менее сложных объектов достаточно три щели. Во время съемки рентгеновские лучи попадают на образец под разными углами, в соответствии с которыми на дифрактограмме фиксируются рефлексы различной интенсивности. При помощи синхронно связанного со счетчиком гoniометра одновременно отмечаются углы 2θ . Во время съемки образец должен вращаться со скоростью, в два раза меньшей, чем счетчик.

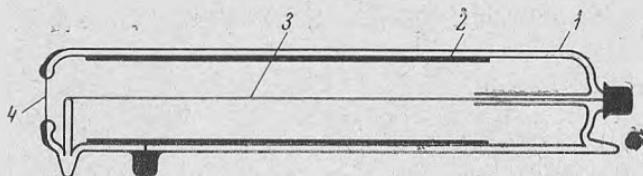


Рис. 11. Счетчик Гейгера — Мюллера типа МСТР-4

1 — стеклянный корпус; 2 — цилиндрический медный катод; 3 — анод из вольфрама; 4 — выходное окно из слюды

Важными узлами для дифрактометров являются: счетчик с электронной схемой и регистрирующим устройством, гониометрическое устройство, рентгеновская трубка. Эти детали размещаются, в зависимости от конструкции аппарата, в двух или трех шкафах. В дифрактометре УРС-50ИМ обычно применяется ионизационный счетчик Гейгера—Мюллера (рис. 11); в ДРОН-1 — ионизационный сцинтилляционный (рис. 12) (сцинтилляция означает свечение). Счетчик Гейгера—Мюллера представляет собой наполненную инертным газом (аргон, криптон, неон) цилиндрическую стеклянную трубку с проволочным вольфрамовым анодом по ее оси и медным катодом, расположенным на внутренней стенке. К электродам счетчика прикладывается постоянное напряжение. Квант рентгеновского излучения попадает в счетчик и выбивает фотоэлектроны из атомов газа-заполнителя, происходит ионизация газа. Ионы под действием электрического поля попадают на электроды и пересчетным

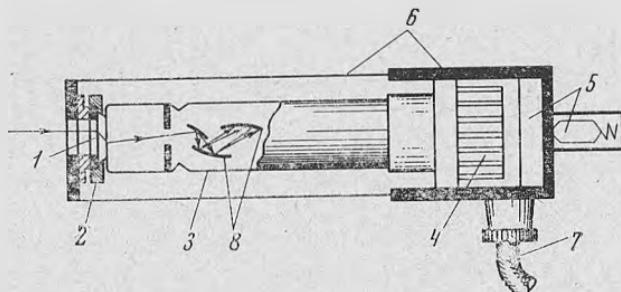


Рис. 12 Счетчик сцинтилляционный

1 — кристалл; 2 — герметическая упаковка; 3 — фотоумножитель; 4 — делитель напряжения; 5 — катодный повторитель; 6 — светонепроницаемый кожух; 7 — соединительный кабель; 8 — диноды умножителя

устройством преобразуются в импульсы, которые позволяют фиксировать интенсивность отражений.

В сцинтилляционном счетчике сочетаются люминесцентный кристалл и фотоэлектронный умножитель. Квант рентгеновского излучения, попадая на люминесцентный экран, вызывает его свечение. Фотоны свечения преобразуются катодом умножителя в электроны. Последние ускоряются электростатическим полем и выбивают вторичные электроны из динодов умножителя. Путем повторного расположения динодов поток электронов увеличивается, и в умножителе возникают импульсы напряжения с амплитудой, пропорциональной энергии квантов.

Дифрактометрический метод в сравнении с рентгенографическим имеет несколько преимуществ, но не лишен и недостатков. Из достоинств прежде всего отметим быстроту анализов. На аппарате УРС-55А можно получить в течение 5 час. две рентгенограммы, а на дифрактометрах УРС-50ИМ и ДРОН-1 — десять дифрактограмм с d/n от 20—30 до 3,3 Å. Расстояние между линиями на рентгенограмме приходится измерять с помощью циркуля и линейки. Интенсивность отражений определяют либо визуально, либо с помощью микрофотометра. Та и другая операция требуют не только времени, но и напряжения внимания, приспособления (негатоскоп) для укрепления рентгенограмм и измерения расстояний между симметричными линиями. На дифрактограммах углы и интенсивность отражения фиксируются автоматически записывающим устройством на специальной линованной бумаге, следовательно, не требуется проявление и закрепление фотопленки. Определение межплоскостных расстояний на дифрактограмме состоит в разметке углов 2θ и отыскании d/n с помощью таблиц межплоскостных расстояний. В дифрактометре УРС-50ИМ обычно применяется рентгеновская трубка БСВ-6, CuK_{α} . Фильтр никелевый. Режим работы 30—35 кв, 12 ма. В ДРОН-1 употребляется трубка БСВ-8 или БСВ-9.

На дифрактограммах интенсивность определяется по высоте пиков. На миллиметровой бумаге определить это просто. Для количественного определения минералов надо измерять площади пиков, но это сделать иногда трудно, так как переход от одного пика к другому не всегда четкий. Например, отражения от (001) монтморилло-

нита и гидрослюды накладываются, особенно в случае присутствия смешаннослойистых гидрослюдисто-монтмориллонитовых образований. На рентгенограмме также происходит совмещение рефлексов, но обычно не возникает затруднений с измерением расстояний между симметричными линиями.

Разрешающую способность можно увеличить в рентгенографическом аппарате при помощи камер большого диаметра, а на дифрактометре — замедленной съемкой, например, можно снимать отражение 1 градус за 2 или 4 мин. Такой прием позволяет расчленить близкие отражения, например $d/n = 3,58 \text{ \AA}$ каолинита и $3,54 \text{ \AA}$ хлорита. На рентгенограмме, полученной в камере с диаметром 57,3 мм, такое расчленение сделать почти невозможно, линии сливаются. Рефлексы при малых углах на дифрактограмме получить просто, а на УРС = 55 А трудно. Для вермикулита отражение $d_{001} = 28 \text{ \AA}$ в камерах с диаметром 57,3 мм получить трудно, так как оно приходится на центр рентгенограммы, где имеется отверстие или темное пятно от первичного пучка. Однако на рентгенограмме фиксируется большее число отражений, чем на дифрактограмме.

Наложение и диффузность рефлексов от глинистых минералов является одним из недостатков обоих методов, а они зависят не только от аппаратуры, но и от специфики почвенных объектов, несовершенства структуры минералов, высокой степени дисперсности, присущей аморфным веществам, индивидуальных и смешаннослойистых минералов. Хотя перед рентгенографированием аморфные вещества обычно удаляют, что улучшает качество рентгенограмм и дифрактограмм, все же они получаются много хуже, чем от хорошо окристаллизованных минералов: слюд, хлоритов, кварца, кальцита и т. п. Для получения дифрактограмм высокодисперской части почв обычно 20—30 мг образца пептизируют; а густую суспензию наносят на покровное стекло или пористую керамическую пластинку размером $24 \times 24 \text{ mm}$, которая является подкладкой образца. После высыхания суспензии получается ориентированный образец, который снимают на дифрактометре в исходном состоянии, после насыщения этилен-гликолем, после нагревания при 550° . Иногда нагревают при 300° , например для определения низкотемпературных хлоритов и минералов с расширяющейся решеткой, а

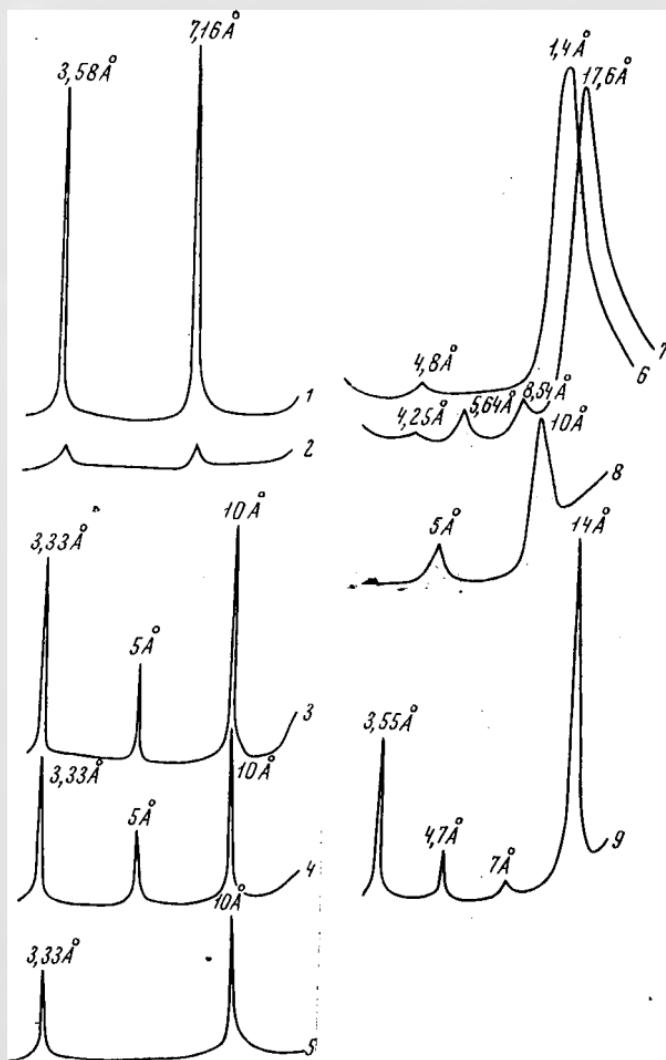
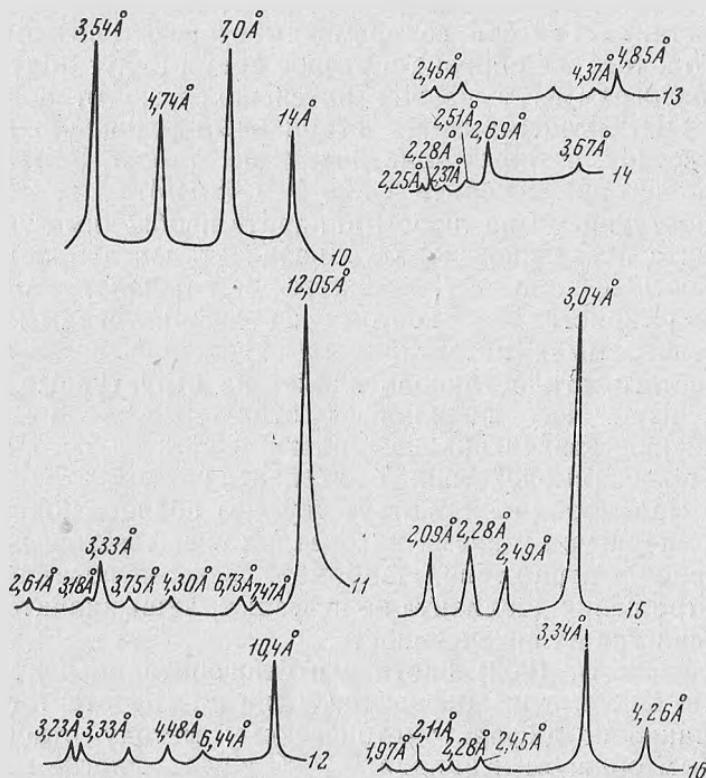


Рис. 13. Дифрактограммы минералов

1 — каолинит, Глуховцы; 2 — каолинит, нагрет 2 часа при 600° ; 3 — мусковит, мориллонит, Аскана; 7 — монтмориллонит, насыщенный этиленгликолем; 8 — 11 — сепиолит; 12 — палыгорскит, Крым; 13 — гидрагиллит (гиббсит); Урал; 14 —

затем при 550° . Так как стекло при 550° начинает плавиться, надо его накрывать тяжелым предметом или брать керамическую пластинку. При нанесении образца на стекло плотность его и равномерность распределения учесть трудно, а они имеют очень важное значение. Если один и тот же объект подготовить и снять дважды, то иногда получаются разные дифрактограммы.

Достоинством дифрактометрического метода является возможность детального изучения тех отражений, которые необходимы экспериментатору. Например, для количественного определения кальцита нет необходимости получать отражения в области малых углов, так как они не являются характерными. Зато важно иметь отражения в области $2\theta = 29^{\circ}$, поэтому можно начать дифрактомет-



Туркмения; 4 — мусковит, нагрет 2 часа при 550° ; 5 — биотит, Урал; 6 — монтмориллонит, нагрет 2 часа при 550° ; 9 — вермикулит, Ковдор; 10 — хлорит; гематит, Азербайджан; 15 — кальцит; 16 — кварц

рический анализ с пропуском отражений при малых углах. Кроме этого, интересующие экспериментатора участки дифрактограмм можно снять с большей или меньшей скоростью. Мощность трубы у ДРОН-1 больше, поэтому получаются более высокие пики интенсивности отражений. ДРОН-1 имеет дифференциальный дискриминатор, позволяющий получать хорошее характеристическое излучение, уменьшать «шумы» и фон.

Дифрактометр в эксплуатации сложнее, чем рентгеновский аппарат УРС-55А. Последний имеет малые габариты: пульт и столик с трубкой можно легко разместить в четырехметровой комнате. Освоить этот метод может лаборант средней квалификации. Дифрактометр занимает площадь, в 3—4 раза большую, настройка его и юстировка требуют навыка.

Счетчики Гейгера со временем стареют, поэтому от одного и того же образца в разное время будут получены дифрактограммы с разной интенсивностью отражений. В ДРОН-1 употребляется стабильный сцинтилляционный счетчик, который практически не стареет. Этот счетчик можно приспособить и для УРС-50ИМ.

Работающему на любом аппарате необходимо учитывать, что после насыщения образца этиленгликолем его плотность несколько уменьшается и нарушается ориентировка кристаллов, поэтому на дифрактограммах и рентгенограммах интенсивность отражений изменяется. Кроме того, этиленгликоль влияет на структурные факторы, из-за чего появляются отражения, которые до насыщения этиленгликолем почти отсутствуют. Например, до взаимодействия с этиленгликолем отражение (002) монтмориллонита отсутствует, а после — появляется. Температура и время нагревания сказываются на интенсивности отражений. Например, после нагревания при 500° отражения каолинита не исчезают, лишь значительно уменьшается их интенсивность.

Рефлекс от (002) биотита и флогопита на рентгенограмме виден, а на дифрактограмме иногда отсутствует. Замечания по дифрактометрическому методу относятся главным образом к аппарату УРС-50ИМ, многие из них отпадают, если работать на ДРОН-1. На рис. 13 приводятся дифрактограммы часто встречающихся в почве минералов.

Л и т е р а т у р а

- Болдырев А. К., Михеев В. И. Таблицы межплоскостных расстояний. М., Металлургиздат, 1950.
- Брэгг В. Х., Брэгг В. Л. Рентгеновские лучи и строение кристаллов. М., ГИЗ, 1924.
- Бриндли Г. В. Количественный анализ смесей глинистых минералов.— Сб. «Рентгеновские методы и структура глинистых минералов». М., «Мир», 1965.
- Волостных Г. Т., Дьяконов Ю. С. Рентген-дифрактометрический анализ в применении к петрографическим шлифам.— Зап. Всесоюзн. минералог. об-ва, 1961, 90, вып. 3.
- Вопросы геологии и минералогии глин. М., ИЛ, 1962.
- Вульф Г. Ф. Рентгеновские лучи и кристаллы.— Ж. природы, 1913, 1, № 2.
- Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т. I, II. М., «Недра», 1966.
- Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., Физматгиз, 1961.
- Горбунов Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Горбунов Н. И. Закономерности распространения глинистых минералов в почвах. Доклад к VIII конгрессу почвоведов. М., «Наука», 1964.
- Горбунов Н. И. Индивидуальные и смешаннослойные минералы, их диагностика.— Почвоведение, 1968, № 9.
- Горбунов Н. И. Связь минералогии с почвоведением и агрохимией.— Почвоведение, 1970, № 2.
- Горбунов Н. И. Состояние и задачи рентген-дифрактометрического метода количественного определения минералов.— Почвоведение, 1971, № 5.
- Горбунов Н. И., Градусов Б. П. Методы изучения высокодисперсных минералов в почвах.— Почвоведение, 1966, № 4.
- Горбунов Н. И., Зайцева Е. Д. Об ошибках, допускаемых при определении емкости поглощения катионов почвами, осадками водоемов и минералами.— Почвоведение, 1968, № 3.
- Градусов Б. П. Рентген-дифрактометрический метод в минералогических исследованиях почв.— Почвоведение, 1967, № 10.
- Грим Р. Е. Минералогия глин. М., ИЛ, 1959.
- Дриц В. А. О количественном фазовом анализе глинистых минералов.— Кристаллография, 1961, 6, вып. 4.
- Дриц В. А., Кащаев А. А. Рентгенографическое изучение некоторых смешаннослойных минералов.— Кристаллография, 1961, 6, вып. 2.
- Дриц В. А., Коссовская А. Г. Сангарит — новый смешаннослойный минерал с упорядоченной структурой.— Докл. АН СССР, 1963, 151, вып. 4.
- Дьяконов Ю. С. О прямой расшифровке рентгенограмм смешаннослойных минералов при помощи преобразования Фурье.— Рентгенография минерального сырья, 1962, вып. 1.
- Дьяконов Ю. С. О возможности количественного рентгенографического определения каолинита, гидрослюд, монтмориллонита.— Рентгенография минерального сырья, 1963, вып. 3.
- Королов Ю. М. О структуре аллевардита.— Кристаллография, 1960, 6, вып. 6.

- Королев Ю. М. Рентгенографическое изучение аллэвардита.—
Рентгенография минерального сырья, 1962, вып. 1.
- Мак-Юан Д. М. К., Руиз Амил А., Браун Г. Смешаннослойные глинистые минералы.—Сб. «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов». Под ред. Г. Брауна. М., «Мир», 1965.
- Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. М., Гостехиздат, 1957.
- Милло Ж. Геология глин. М., «Наука», 1968.
- Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолиздат, 1957.
- О'Рурк. Таблицы умножения. М., Госстандиздат, 1949.
- Рентгеновские методы определения минералов глин. Под ред. Г. В. Бриндли. М., ИЛ, 1957.
- Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Под ред. Г. Брауна. М., «Мир», 1965.
- Современные методы минералогического исследования. М., «Недра», 1969.
- Уивер Ч. Е. Распространение смешаннослоистых глинистых минералов и их определение в осадочных породах.—Сб. «Вопросы минералогии глин». М., ИЛ, 1962.
- Уивер Г. Ф. Вермикулитовые минералы.—Сб. «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов». Под ред. Г. Брауна. М., «Мир», 1965.
- Уманский М. М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. М., Физматгиз, 1960.
- Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., «Наука», 1966.
- Франк-Каменецкий В. А. Природа структурных примесей и включений в минералах. Изд-во ЛГУ, 1964.
- Франк-Каменецкий В. А., Логвиненко Н. В., Дриц В. А. Диоктаэдрический смешаннослоистый минерал — тосудит.—Зап. Всесоюзн. минералог. об-ва, 1963, 92, вып. 5.
- Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз, 1963.
- Biscay P. E. Mineralogy and sedimentation of the deep-sea sediment fine fraction in the Atlantic Ocean. Dissertation, USA, 1964.
- Bradley W. F. Rectorite.—Amer. Mineralogist, 1950, 35.
- Brindley W. F. Rectorite.—Amer. Mineralogist, 1956, 41.
- Hofmann U. Clay mineral studies in Germany.—In: Clay and Clay minerals. Washington, 1956.
- Lippman F. Corrensite. Heidelberg. Z. Mineral., 1954, 4.
- Mac-Ewan D. M. C. Fourier transformation methods.—Kolloid. Z., 1956, 149.
- Mehra O. P., Jackson M. L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite — citrat system.—In: Clay and Clay minerals, 1960, 5.
- Reynolds R. C. Interstratified clay systems: calculation of the total one-dimensional diffraction function.—Amer. Mineralogist, 1967, 52, N 5—6.
- Sudo T. Long spacings of about 30 Å in Japanese clays.—Clay Minerals Bull., 1954, 2.

З. Н. ГОРБУНОВА

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КАРБОНАТОВ И КВАРЦА
РЕНТГЕН-ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Для количественного определения минералов в почвах и породах в настоящее время широко используется рентген-дифрактометрический метод. Автоматическая запись отражений минералов на диаграммной ленте позволяет объективно оценить их интенсивности, которые используются при дальнейших расчетах. Этот метод сравнительно прост и позволяет быстро анализировать образцы без химической подготовки и разделения на фракции.

Химический метод дает возможность непосредственно определить углекислый газ, который, как предполагают, продуцируется только карбонатом кальция, поэтому его количество пересчитывается на углекислый кальций. Рентген-дифрактометрический метод позволяет определить присутствие и магниевых карбонатов. Главное его достоинство состоит в том, что он расширяет возможности минералогических исследований. Оптическим методом трудно исследовать фракцию $<0,01\text{ mm}$, а на дифрактограмме эту фракцию можно изучать. Кроме того, такие трудно различимые в поляризационном микроскопе модификации карбонатов, как арагонит и кальцит, при помощи рентгеновской съемки определяются безошибочно.

С учетом достоинств рентген-дифрактометрического метода была выполнена методическая работа по количественному определению карбонатов и других минералов на аппарате УРС-50ИМ со счетчиком Гейгера.

Обоснование количественного определения минералов дифрактометрическим методом дано в работе Х. Клуга и Л. Александера (Klug, Alexander, 1954). Из трех предложенных ими способов наиболее удобен метод внутреннего стандарта. В этом методе стандартное вещество добавляют в известных количествах к пробе, в дальнейшем

изучают только соотношение интенсивностей отражений стандартного вещества и минералов пробы согласно уравнению

$$\frac{I_p}{I_s} = \frac{K_p W_p}{K_s W_s},$$

где I_p — интенсивность отражения определяемого минерала;

I_s — интенсивность отражения внутреннего стандарта;

K_p, K_s — коэффициенты пропорциональности;

W_p — весовые проценты определяемого минерала;

W_s — весовые проценты внутреннего стандарта.

Соотношения I_p/I_s и W_p/W_s могут быть установлены с помощью искусственной смеси веществ p и s , причем величина W_s сохраняется постоянной. Метод внутреннего стандарта использовали для определения кальцита, доломита и кварца. Растирку и смешивание образца производили механическим способом.

В работе советских исследователей предложен метод внешнего стандарта для определения кварца и других минералов. Хотя этот метод не требует сложной подготовки образцов к анализу, но для наших объектов он мало пригоден, так как при расчетах содержания минерала вводится массовый коэффициент поглощения объектов, который зависит от очень разнообразной по плотности вмещающей среды.

Подготовка образцов к съемке

В методе внутреннего стандарта, который был избран, как наиболее рациональный, имеет большое значение подготовка образцов к анализу.

Все образцы растирают вручную в агатовой ступке до состояния тонкой пудры. Предполагается, что размер частиц в таком состоянии составляет $<2 \text{ мк}$. Растирание обычно продолжалось в течение 10—12 мин. и зависело от твердости минералов. После растирания необходимо тщательно перемешать образец с внутренним стандартом и получить гомогенную смесь, которая давала бы совершенно одинаковую картину на дифрактограмме при

съемке разных ее частей. Попытка получить гомогенную смесь при сухом растирании и смешивании порошков, а также при смешивании с водой и последующем выпаривании воды на бане не дала хорошего результата. Только смешивание со спиртом ($0,15$ г образца + 1 мл спирта) дало нужный результат. По мере растирания образца с внутренним стандартом в агатовой ступке в течение 5—10 мин. получалась гомогенная смесь, а спирт постепенно испарялся.

Важной операцией анализа является выбор способа нанесения образца на держатель. Была сделана попытка использовать приемы, предложенные ранее (Diebold, Limish, Hiltrop, 1963). Из работы этих исследователей известно, что карбонаты обладают способностью текстурироваться, т. е. ориентироваться определенным образом под давлением. Если по поверхности образца в держателе провести лезвием ножа, то резко возрастет интенсивность отражения от кальцита. Чтобы избежать влияния этого эффекта, необходимо набивать образец в держатель строго одинаково, с минимальным давлением. Было опробовано несколько способов набивки. Смешивание образца со спиртом и заполнение держателя тестообразной массой приводило к тому, что при высыхании образца все пространство держателя заполнялось неравномерно. Просеивание растертого порошка через сито в держатель и последующее слабое сдавливание его специальным стержнем также не дало удовлетворительной воспроизведимости результатов.

Хорошую воспроизводимость удалось получить при высадке образца на стекло: колебания высот пиков при этом было всего 2—3 мм (рис.1). Точную навеску образца гомогенной смеси в 0,05 г растирали в агатовой ступке с 0,4 мл воды и капиллярной трубкой высаживали на покровное стекло 18×18 мм. На стекле получался одинаковый по толщине и расположению частиц слой.

Режим съемки

Все определения производили на дифрактометре УРС-50ИМ. Для количественных целей необходимо создать оптимальные условия съемки, при которых отражения получаются достаточно интенсивными при минимальном содержании минералов ($<10\%$) и не выходят за

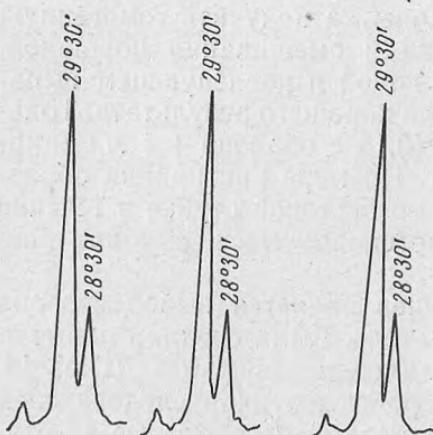


Рис. 1. Дифрактограммы одного и того же образца, снятого три раза

пределы диаграммы при максимальном их содержании (100%). Этого можно добиться подбором диафрагм между рентгеновской трубкой и счетчиком, а также изменениями режима съемки. Опытным путем были подобраны следующие щели (начиная от рентгеновской трубы): 1, 0,5, 0,5 мм. Было использовано $\text{Cu } K\alpha$ излучение с никелевым фильтром. Счет импульсов осуществлялся счетчиком Гейгера МСТР-4, пересчетное устройство фиксировало каждый 64-й импульс, постоянная времени находилась на четвертой ступени. Напряжение на трубке 25 кв, сила тока 10 ма. Скорость передвижения гониометра 1° в минуту, движение диаграммной ленты 6 мм в минуту.

Приготовление стандартных смесей

Для построения калибровочной кривой были приготовлены смеси стандартных минералов. Наиболее подробно изучен кальцит (исландский шпат). Растертый исландский шпат смешивали с аморфными SiO_2 , Fe_2O_3 в различных количественных соотношениях так, чтобы кальцит составлял 10, 20, 30... 90% смеси. Общая навеска смеси кальциита и вещества фона составляла обычно 1 г.

В качестве внутреннего стандарта был избран химически чистый фтористый кальций, который дает отражение в области тех же углов, что и карбонаты, кварц, полевые шпаты. Фтористый кальций является хорошим стандар-

том, так как его отражений очень интенсивные и он не изменяется на воздухе.

Опытным путем установлено, что 20% CaF₂ в смеси стандартного минерала и вещества фона достаточно для получения четкой картины. После смешивания вышеуказанным способом растертых порошков трех компонентов получали гомогенное вещество. Его высаживали на покровное стекло размером 18×18 мм в количестве 0,05 г. Стандартные держатели образцов заполняли пластилином, к которому легко приклеивались стекла. Съемку образцов производили с вращением, чтобы снизить недостаточную гомогенность образца или неравномерность толщины и плотности слоя. Каждый образец с одинаковым содержанием кальцита высаживали и снимали 4 раза. Воспроизводимость результатов была настолько хорошая, что повторностей не требовалось. Расчитано, что средняя относительная квадратичная ошибка воспроизводимости (или ошибка за счет аппаратуры и подготовки образца к анализу) составляет 2—3%.

Для фона взяты несколько аморфных веществ и минералов: аморфный кремнезем, аморфная окись железа, глина, кварц, арагонит, доломит. Всего снято для построения калибровочных кривых кальцита на разных фонах и для отработки режима съемки более 300 дифрактограмм. Измеряли интенсивность (в мм) отражений кальцита ($2\theta=29^{\circ}30'$) и фтористого кальция ($2\theta=28^{\circ}25'$) по отношению к фону. Измерение площадей отражений этих минералов не имело смысла, так как установлено, что в данном случае способ измерения интенсивности не сказывался на величине соотношения интенсивностей кальцита и CaF₂. Замер количества импульсов при записи эффектов минералов также не дал ничего нового. Калибровочные кривые строили для четырех вариантов съемок на каждом изученном фоне. Было установлено, что влияние фона очень сказывается на абсолютной интенсивности эффектов минералов. Исландский шпат плохо выявляется уже при его содержании 10% на фоне Fe₂O₃. Кроме того, графики показывают большой разброс при всех концентрациях минерала. Для получения более точных данных о количестве кальцита в осадках, содержащих заметное количество окиси железа, необходимо, очевидно, делать больше повторностей. Кремнезем и любой фон кристаллов кварца или карбонатов не ме-



Рис. 2. Дифрактограммы кальцита на различных фонах

1 — 10% кальцита + 90% кварца; 2 — 10% кальцита + 90% аморфного кремнезема; 3 — 10% кальцита + 90% глины; 4 — 10% кальцита + 90% аморфной окиси железа; 5 — 2% кальцита + 98% кварца

шает выявлению 2—4% кальцита (рис. 2). Замер интенсивностей отражений на таком фоне делать очень легко, так как разброс импульсов фона незначителен.

Четыре варианта графика зависимости отношения I_{CaCO_3}/I_{CaF_2} от концентрации кальцита близки друг к другу, но не совпадают полностью. При одной и той же концентрации кальцита это неизбежно, когда используется счетчик Гейгера. Колебания обнаружены даже при съемке в течение дня одного и того же образца на одном и том же стекле. Особенности работы счетчика Гейгера, причины его нестабильности описаны Хейкером и Зевиним (1963). Различаются нестабильность, обусловленная старением счетчика за длительный промежуток времени, сравнимый со сроком службы счетчика, и нестабильность за небольшой промежуток времени. В результате старения плато счетчика, характеризующее его работу, смещается в сторону высоких напряжений.

В процессе работы выяснилось, что соотношение интенсивностей колеблется при одних и тех же концентрациях минерала даже в течение дня. Расчет относительной ошибки определения содержания кальцита в течение 3—4

дней для четырех вариантов съемки показал в среднем 2–3 %. Обычно разброс более значителен в области большого содержания кальцита (>50 %). Кратковременная нестабильность в основном обусловлена эффектом усталости, особенно при регистрации излучения большой интенсивности. Калибровочная кривая кальцита (рис. 3, а) представляет собой несколько изогнутую линию, которая близка к прямой только в средней части. В области высоких и малых количеств кальцита кривая отходит от прямой, так как счетчик Гейгера недосчитывает часть импульсов.

Хорошее совпадение четырех вариантов съемок показывает, что такой график вполне можно использовать для количественного определения минералов.

Вид калибровочной кривой сильно меняется по истечении двух месяцев работы (рис. 3, а, 3, б), что указывает на необходимость частой, не реже чем раз в неделю, пересъемки стандартных смесей и построения новых калибровочных кривых. Это легко сделать, имея для работы постоянный набор стандартных смесей, высаженных на стекла.

Аналогично калибровочной кривой кальцита были построены калибровочные графики для доломита, арагонита и кварца (рис. 4–6). Эти графики очень сходны между собой. В области высоких и низких количеств минерала также наблюдается некоторый отход от прямой за счет недосчета импульсов счетчиком Гейгера. Причем

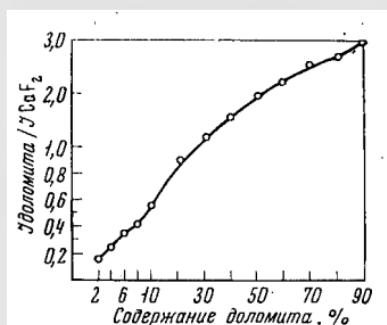
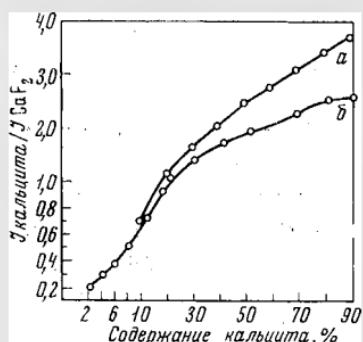


Рис. 3. Калибровочная кривая для кальцита, построенная по дифрактограммам, снятых в мае (а) и августе (б) 1967 г.

Рис. 4. Калибровочная кривая для доломита

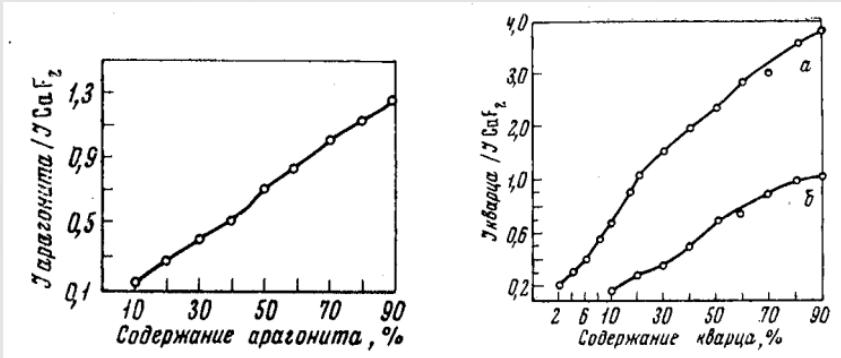


Рис. 5. Калибровочная кривая для арагонита

Рис. 6. Калибровочная кривая для кварца

a — по отражению 3,33 Å ; *b* — по отражению 4,21 Å

этот отход увеличивается по мере старения счетчика. Все кривые были построены на основании четырех повторных съемок каждого образца смеси. В качестве фона для доломита, арагонита и кварца был избран кальцит.

Интенсивность самого сильного отражения доломита ($31^{\circ}05'$) несколько ниже, чем кальцита ($29^{\circ}30'$), поэтому калибровочная кривая расположена ближе к оси абсцисс. На дифрактограммах можно уловить отражение доломита уже при содержании его в количестве 2 %.

Калибровочную кривую для магнезиального кальцита не строили. Интенсивность его основного отражения при 30° промежуточная по сравнению с интенсивностями соответственных отражений кальцита и доломита. Поэтому есть смысл брать средний результат на их калибровочных кривых.

Интенсивность основного отражения арагонита ($20^{\circ}20'$) значительно меньше, чем кальцита, поэтому его калибровочная кривая еще ближе к оси абсцисс и обнаруживается только при 8 % этого минерала в пробе. Калибровочные кривые для кварца (рис. 6) хорошо повторяются в четырех повторностях, и их можно считать вполне достоверными. Характер кривой в целом такой же, как у карбонатов. Несмотря на более значительные абсолютные интенсивности отражения кварца при $26^{\circ}40'$, повторяемость кривых в четырех вариантах лучшая, чем для кальцита. Это говорит о том, что разброс в области высоких содержаний минерала объясняется не только

особенностью счетчика Гейгера, но и самим изучаемым объектом.

Так как основное отражение кварца совпадает с отражением слюд (и в меньшей мере полевых шпатов), были построены две калибровочные кривые для отражения $26^{\circ}40'$ и 21° . Второе отражение более слабое для кварца, но для сопоставления и уточнения следует его использовать.

В результате изучения стандартов выяснилось, что чувствительность рентгеновского метода изучения карбонатов такова: 2% для кальцита, доломита и магнезиального кальцита и 8% для арагонита. Кварц можно уловить уже при наличии в пробе 1%.

Чувствительность химических методов несравненно выше — десятые доли процента CaCO_3 в пробе. Ошибка воспроизводимости для рентгеновского метода составляет 2—3%, для химического — 0,25%. Таким образом ясно, что рентген-дифрактометрический метод надо широко использовать при массовых анализах для получения данных, которые следует уточнить химическим методом.

Количественный анализ минералов в осадках

Для оценки точности калибровочных кривых и выяснения возможности количественного определения минералов в породах были изучены осадки с разным содержанием карбонатов, предварительно найденным химическим методом. Каждый образец сначала снимали без внутреннего стандарта в пределах $2\theta = 14\text{--}40^\circ$ для оценки его качественного минералогического состава. После этого брали навеску 0,15 г, смешивали и растирали ее с фтористым кальцием в агатовой ступке со спиртом. Полученную гомогенную смесь высаживали на три стекла по 0,05 г. Каждый образец снимали 3 раза в пределах $2\theta = 20\text{--}33^\circ$, если был обнаружен кварц, или в пределах $2\theta = 25\text{--}33^\circ$, если кварц отсутствовал. В этом интервале углов количественно определяли карбонаты и кварц.

Тройная повторность при съемке на стеклах не обязательна при малой пробе, потому что воспроизводимость результатов хорошая. На рис. 7 сопоставлены химические и рентген-дифрактометрические данные содержания CaCO_3 в одних и тех же пробах осадка. Все

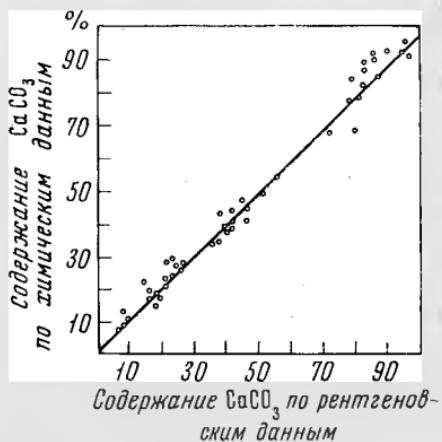


Рис. 7. График сопоставления химических и рентгеновских данных по содержанию CaCO_3

точки располагаются вблизи прямой, лежащей под углом 45° к осям координат. Следовательно, данные, полученные двумя методами, вполне сопоставимы. Небольшой разброс точек около прямой может быть частично вызван тем, что содержание CaCO_3 в разных частях растертый сухой пробы не совсем одинаково. Изучение серии образцов показало, что относительные колебания содержания CaCO_3 по горизонтам при содержании 2—3 % хорошо согласуются с химическими данными.

В течение одного рабочего дня на дифрактометре можно изучить пять образцов при съемке с тройной повторностью. Если ввести механический способ подготовки образцов к анализу (растирка и смешивание), то число анализов увеличится.

Таким образом, в результате дифрактометрического исследования 80 проб был не только установлен кальцитовый состав карбонатов, но в них были обнаружены арагонит и магнезиальный кальцит, что химическим методом установить трудно.

Л и т е р а т у р а

- Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз, 1963.
 Diebold E. F., Limish J., Hiltrop C. L. Determination of calcite, dolomite, quartz and clay content of carbonate rocks.—Sediment. Petrol., 1963, 33, № 1.
 Kling H. F., Alexander L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, 1954.

П. И. ГОРБУНОВ, Г. Н. ЩУРИНА

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ В РАСТЕНИЯХ И ТЕКСТУРЫ ИХ ТКАНЕЙ

Рентгеноструктурный метод используют для определения высоко дисперсных минералов почв и глин, однако возможности метода этим далеко не исчерпываются, и его с успехом можно применять для определения солей непосредственно в растениях и золе, а также для изучения примесей минералов в гумусе и строения растительных тканей, т. е. текстуры (Горбунов, 1947; 1957). В связи с усовершенствованием аппаратуры точность и чувствительность метода значительно повысились, поэтому была предпринята попытка повторить прежние исследования, но в большем масштабе.

В качестве объектов были взяты растения: кермек, солянка, сведа, листья свеклы, собранные на различных по степени засоленности почвах. Некоторые растения сжигали, а в золе определяли минералы рентгенографическим методом. Для определения текстуры тканей взяты вегетативные органы деревьев, кустарников, травянистых растений, в том числе хлопчатника, пшеницы, сундской травы; всего изучено 50 объектов.

Рентгенофотосъемка производилась на аппарате УРС-55А, а части объектов — на дифрактометре ДРОН-1. Так как чувствительность ДРОН-1 оказалась низкой, то мы приводим данные, полученные только рентгенографическим фотометодом.

Из частей сухих растений вырезали столбик длиною 3—4 мм, диаметром 0,5 мм и помещали в объектодержатель УРС-55А. После юстировки образца закладывали рентгеновскую пленку типа «Агфа», затем проводили рентгенофотосъемку в течение 4—5 час. при силе тока 12 ма и напряжении 40 кв. Излучение медное, отфильтрованное никелем. Пленку проявляли и закрепляли обычным способом. Если требовалось снять золу, то из нее делали столбик, как это принято при рентгеноструктурном ана-

лизе илистой фракции почв. Хлопок (вату) приклеивали к держателю (стеклышику) так, чтобы нити располагались приблизительно в одном направлении, т. е. ориентировано.

Рассмотрим рентгенографические данные (табл. 1) для кермека, солянки, сведы. На рентгенограмме обнаружены почти все рефлексы, характерные для хлористого натрия: $d/n=2,81$ (10); 1,99 (9); 1,259 (7); 1,149 (10); в скобках приведены относительные интенсивности. Абсолютная интенсивность отражений была настолько велика, что не встречалось затруднений с измерением расстояний между симметрично расположенными линиями, хотя фон потемнения на пленке был значительным. На дифрактограмме фиксировался только значительный фон, но рефлексов от солей не обнаружено.

В кермеке, солянке и сведе был обнаружен галит (хлористый натрий) в форме мелких кристаллов. Теперь надо было установить минимальное количество соли, которое можно определить рентгеновским фотометодом. Для этой цели были сняты смеси хлористого натрия с аморфным кремнеземом и гумусом в различных соотношениях. Кремнезем и гумус в качестве основы взяты потому, что они встречаются в почвах. После ряда опытов установлено, что при содержании 0,02% галита в смеси с аморфным кремнеземом и 0,05% в смеси с гумусом дифракционная картина была вполне доступна визуальному наблюдению и определению этого минерала. Следовательно, рентгенографический метод для аморфных объектов, содержащих ничтожное количество солей, оказался весьма чувствительным.

При помощи химического метода определяют ионы, а не молекулы и соль в целом. Рентгеновский метод позволяет обнаружить присутствие и кристаллохимическую природу солей. Скорость анализа значительно выше, чем химического. В растениях, развивающихся на засоленных почвах, можно в течение вегетационного периода контролировать накопление солей, что имеет значение для прогноза их содержания, урожайности и планирования промыва почв.

На основании этих исследований становится ясным преимущество рентгенографического метода и его перспективность для определения солей непосредственно в растениях, т. е. без сжигания и химических анализов.

Рентгенографические данные для солей в растениях и смесей хлористого натрия
с аморфным кремнеземом и гумусом

Таблица 1

Кермек	Солянка			Зола солянки			Свежа			Зола сведы			Аморфная $\text{SiO}_2 \cdot \text{NaCl}$			Аморфная $\text{SiO}_2 \cdot \text{NaCl}$		
	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
4,28—3,7	10	4,28—3,7	10	2,79	10	3,25	2	3,25	2	2,81	10	2,81	10	2,81	10	2,81	10	2,81
2,81	9	3,29	4	2,14	8	2,81	10	2,81	10	1,99	9	1,99	9	1,99	9	1,99	9	1,99
1,99	7	2,81	4	1,99	9	1,99	9	1,99	9	1,259	7	1,259	7	1,259	7	1,259	7	1,259
1,61	6	1,99	4	1,78	5	1,61	6	1,449	6	1,259	7	1,259	7	1,259	7	1,259	7	1,259
				1,61	6	1,259	7	1,259	7	1,149	6	1,149	6	1,149	6	1,149	6	1,149

Таблица 2

Зола табака	Мышиный горошек			Зола мышиного горошка			Кальцит			Вевеллит		
	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
3,86	2	5,89		3,69	5	3,86		2		5,89		40
3,04	10	4,34—3,79	10	2,63	10	3,04		10		3,69		40
2,49	7	2,55	1	2,09	5	2,49		5		3,29		9
2,28	7			1,96	7	2,28		5		2,63		9
2,09	7					2,09		5		2,42		9
1,91	6					1,91		4		1,96		8
1,87	6					1,87		4				

Кроме того, по рентгенограмме можно качественно судить о степени дисперсности кристалликов, так как по мере увеличения размера появляются дискретные линии. В нашем опыте линии были сплошные, что соответствовало размеру кристалликов порядка 0,05 мм.

Если в растениях солей очень мало ($<0,02\%$), то их можно определить в золе, что мы и делаем для табака и мышиного горошка. Опыты показали, что в золе табака присутствует кальцит ($d/n = 3,86$ (2); 3,04 (10); 2,49 (5); 2,09 (5); 1,91 (4); 1,87 (4)). Не исключено, что кальцит образовался во время сжигания. В золе мышиного горошка найдены вевеллит и кальцит, что видно из сравнения дифракционного спектра золы и эталонных минералов (табл. 2).

В другой серии опытов изучали текстуру тканей. Для этого брали растения, в которых количество солей было меньше чувствительности рентгенографического метода.

Таблица 3
Рентгенографические данные для растительных тканей

Растение	<i>d</i>	<i>I</i>	Растение	<i>d</i>	<i>I</i>
Ель	6,31—5,20	6	Акация	6,31—5,53	2
	4,22—3,86	10		4,43—4,03	10
	2,62	4		2,79	2
Сосна	5,89—5,20	10	Смородина	5,25	3
	3,86—3,84	9		4,65—4,14	10
	2,55	1		2,82	2
	2,10	1		4,65—4,14	10
Лиственница	5,56	5	Пшеница	2,82	1
	4,85—4,14	10		6,54—5,85	2
	2,76	4		4,57—4,14	10
Бук	6,31—5,20	2	Суданская трава	6,30—5,20	4
	4,43—3,86	10		4,36	3
	2,55	5		4,03—3,86	10
Осина	5,56	6	Хлопок	2,63	4
	4,46—4,14	10		2,14	2
	2,76	1			

Из табл. 3 и фототаблицы I можно видеть своеобразие рентгенограмм. На них обнаружено несколько довольно широких полос вместо тонких линий. В средней

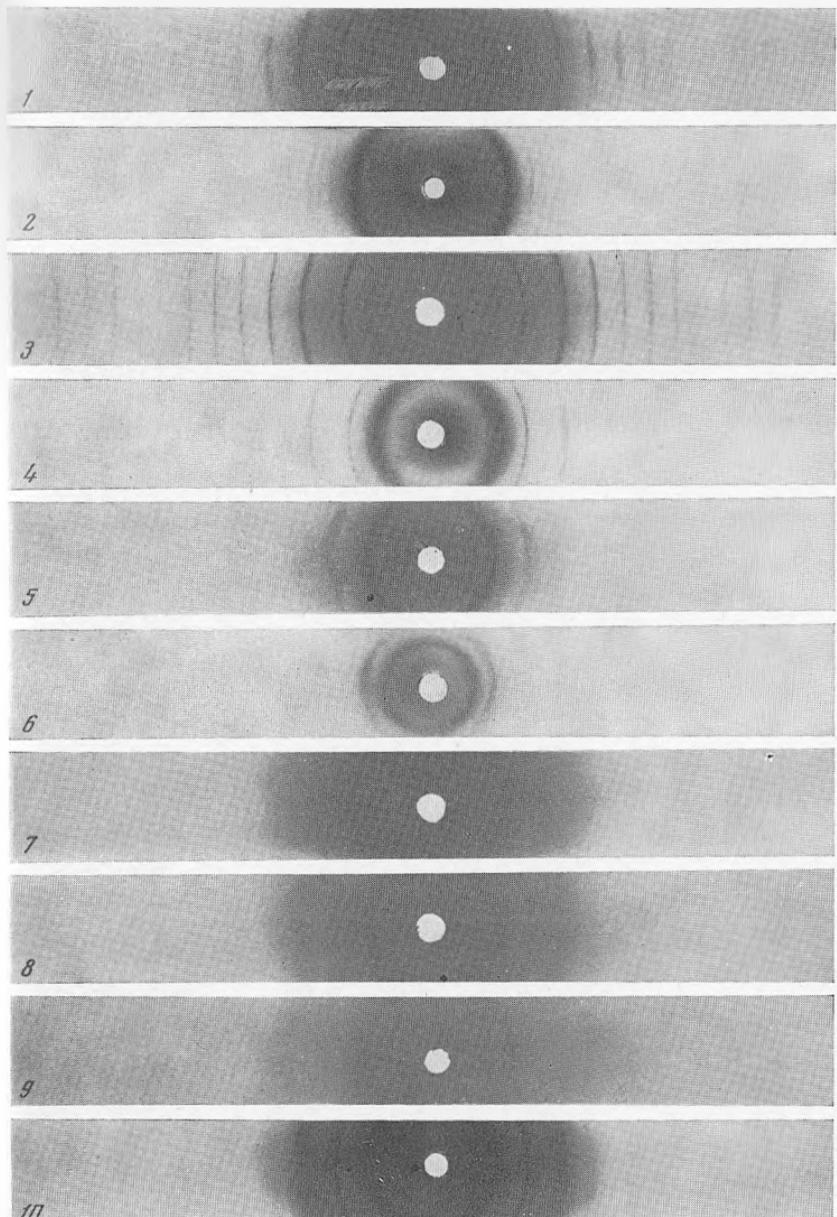


Таблица 1. Рентгенограммы солей в растениях и рентгенограммы тканей:

1 — кермек; 2 — солянка; 3 — сведа; 4 — аморфная $\text{SiO}_2 + 0,1\% \text{ NaCl}$; 5 — ель; 6 — сосна; 7 — лиственница; 8 — бук; 9 — пшеница; 10 — хлопок На фото 1—4 видны отражения от солей; 5—10 — отражения от тканей

части полос иногда наблюдалось увеличение интенсивности. Для ряда растений обнаружено сходство условных межплоскостных расстояний, а для некоторых — значительные расхождения. Они состояли в различном диаметре колец, их числе и габитусе. Нас, конечно, должны больше интересовать различия, так как по ним можно судить о специфической текстуре. Этот вопрос заслуживает дальнейшего изучения, но некоторые выводы можно сделать и теперь, а именно: чем лучше упорядоченность тканей, тем четче дифракционная картина — полосы отражения уже и интенсивнее. От молодых растений дифракционные полосы получаются более диффузными, чем от зрелых, что отражает плотность и степень ориентации клетчатки. Сильно оводненные ткани дают более диффузные отражения по сравнению с сухими.

Л и т е р а т у р а

Горбунов Н. И. Рентгенографическое исследование гуминовой кислоты, гуминовых веществ и гуматов.— Почвоведение, 1947, № 8.
Горбунов Н. И. Почвенные коллоиды. М., Изд-во АН СССР, 1957.

Н. И. ГОРБУНОВ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Термографический метод исследования вещества получил очень широкое распространение в различных отраслях, в том числе в почвоведении. Этим методом можно решать разнообразные задачи.

1. Определение минералогического состава высокодисперсной части почв, а в некоторых случаях почв в целом.

2. Определение карбонатов, гипса и других солей в почве, если их содержание в объекте достаточное (3—4%). Иногда целесообразно определять кварц. Крупные кристаллы ($>0,01$ мм) изучают оптическим методом.

3. Определение превращений минералов при нагревании и охлаждении: плавление, термическая диссоциация, окисление, восстановление, разрушение кристаллической решетки, образование новых минералов.

4. Определение гидрофильности изучаемых объектов и скорости выделения воды при нагревании.

5. Определение количества воды и других веществ, выделяющихся при разной температуре.

Термографический метод позволяет решать и более сложные задачи.

Метод основан на регистрации изменений, происходящих в веществе при нагревании, и применяется в двух вариантах. Один вариант называется дифференциальным термическим анализом (ДТА), другой вариант — термовесовым методом (ТВ). Опишем сущность термического анализа, принципиальную схему прибора и технику эксперимента.

Сущность ДТА и аппаратура

При нагревании почвы или минерала в них могут происходить различные реакции: дегидратация, окисление, разрушение кристаллической решетки, образование новой кристаллической фазы и т. п. Эти реакции протекают при

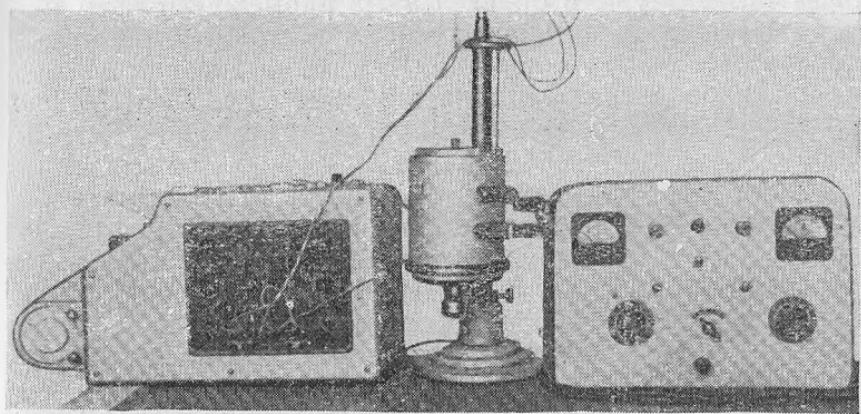


Рис. 1. Прибор НТР-62 для термического анализа

определенных температурах и сопровождаются выделением или поглощением тепла.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) состоит в том, что при нагревании объекта непрерывно регистрируется температура объекта и разность температур объекта и эталонного вещества.

Регистрация производится различными способами, в том числе на фотобумаге при помощи зеркальных гальванометров, соединенных с термопарами. Аппарат для термоанализа называется пиromетром. В СССР употребляется несколько пиromетров: ПК=55, ФПК=59 и др. (пиromетр Курнакова и фоторегистрирующий пиromетр Курнакова). В последнее время сконструирован очень совершенный прибор с программным механизмом (рис. 1).

Нагревание исследуемого образца производится в интервале 20—1200°. Контроль за температурой осуществляется при помощи термопары, погруженной в образец, и зеркального гальванометра (чувствительность его порядка $10^{-9} \text{ а/мм}\cdot\text{м}$). Во время нагревания в термопаре возникают электродвижущая сила и термоток. С ростом температуры увеличивается электродвижущая сила термопары и соответственно отклоняется зеркальце гальванометра, луч света от которого фиксируется на фотобумаге. Термопара, измеряющая температуру, называется нормальной, а соответствующий гальванометр — нормальным (НГ). Для визуального наблюдения за повыше-

нием температуры в определенные промежутки времени параллельно в цепь включается милливольтметр, имеющий также шкалу температур. При использовании платино-платинородиевой термопары ($\text{Pt}-\text{Pt}+10\% \text{Rh}$) удобно применять стрелочный милливольтметр на 17 мв и 1600° .

Для измерения разности температур объекта и эталона применяется дифференциальная термопара, которая соединяется с более чувствительным дифференциальным гальванометром (ДГ). В цепи термопар и гальванометров вводятся дополнительные сопротивления, чтобы удержать световые зайчики в процессе записи в пределах фотобумаги.

Обычно дополнительное сопротивление температурного гальванометра в несколько раз выше, чем дифференциального, и его чувствительность, следовательно, соответственно меньше. Зеркальные гальванометры чувствительны к ничтожным сотрясениям. Для уменьшения механических воздействий на гальванометры их обычно устанавливают на надежно амортизированных подставках (полочки на кронштейнах и капитальной стене, резиновые прокладки и т. д.).

Фотодокумент, на котором изображены нормальная и дифференциальная кривые, первая — в координатах время — температура, вторая — время — разность температур, называется термограммой.

Часто вместо раздельных термопар применяются комбинированные, состоящие из нормальной и дифференциальной, связанных определенным образом. Схема соединений термопар друг с другом и с гальванометром показана на рис. 2. На схеме термопары погружены в тигель с перегородкой, в отделениях которого помещаются исследуемый образец и эталон.

В зависимости от температуры, до которой нагревается образец, можно употреблять термопары из различных материалов. Наиболее удобна платино-платинородиевая термопара, которая выдерживает температуру до 1600° , не окисляясь, и для нее сравнительно простым математическим уравнением параболы выражается зависимость между температурой и электродвижущей силой. Для температур до 600° можно употреблять медноконстантановую, для температур до 1000° — хромельалюминиевую термопары.

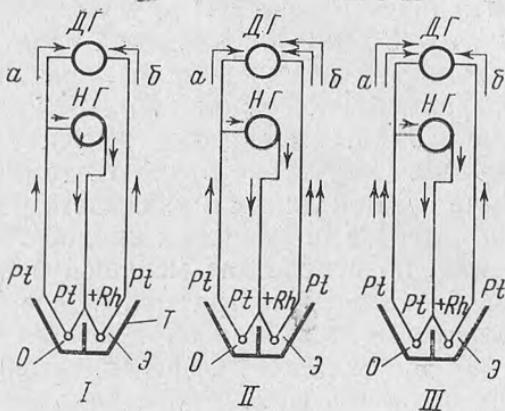


Рис. 2. Схема движения тока в комбинированной термопаре

a — электродвижущая сила спая, погруженного в образец, *б* — то же для эталона. *I* — нет эффекта, оба спая нагреты одинаково (*a*=*b*); *II* — эндотермический эффект, эталон нагрет сильнее образца (*a*<*b*); *III* — экзотермический эффект, образец нагрет сильнее эталона (*a*>*b*).

ДГ — дифференциальный гальванометр; *НГ* — нормальный гальванометр; *T* — тигель; *O* — образец, *Э* — эталон; *Pt* — платиновая проволока; *Pt + Rh* — платино-родиевая проволока

Платино-платинородиевая термопара состоит из спая двух проволок: платиновой и сплава платины с 10% родия. Толщина проволоки обычно 0,3—0,5 мм. Для маленьких навесок толщина проволок должна быть меньше, чем для больших, но слишком тонкие проволоки непрочны, и их часто придется сваривать. Сварка производится с помощью вольтовой дуги между угольными электродами. Спай термопары, которые помещаются в образец и эталон, называются горячими. Другие концы термопары свариваются с медными проволоками, которые далее соединяются с гальванометрами. Эти спай называются холодными, так как они находятся при комнатной температуре. Чтобы холодные спай не реагировали на изменение температуры комнаты, их помещают в сосуд Дюара, который закрывают ватой. Опыт работы показал, что в комнате с равномерной дневной температурой использовать сосуд Дюара необязательно.

Так как во время нагревания в образце могут возникать реакции, сопровождающиеся поглощением (эндоэффект) и выделением тепла (экзоэффект), то в дифференциальной термопаре возникает ток разного направления.

В соответствии с эндо- и экзоэффектами зеркальце гальванометра отклоняется в ту или другую сторону.

Общепринятой схемой подключений термопар к гальванометрам является следующая: отклонение на термограмме дифференциальной кривой вниз от нулевого положения отвечает эндотермическому эффекту, а вверх — экзотермическому. Отсутствие разности температур фиксируется в виде прямой линии и указывает на отсутствие реакции в образце. На нормальной кривой также фиксируются эффекты, но вследствие меньшей чувствительности нормального гальванометра они более слабы. Эта кривая используется лишь для определения температур реакций, зафиксированных дифференциальной кривой. Во время термоанализа фотобумага находится на барабане, который делает оборот в течение 0,9—1,5 часа в зависимости от заданной скорости вращения. Скорость определяется навеской: чем меньше навеска, тем больше скорость вращения.

Используются и другие конструкции приборов, в том числе одновременно регистрирующие дифференциальную термограмму и потерю веса при нагревании (дериватографы), приборы с электронными усилителями и записью кривых на диаграммной ленте, но принцип и схема действия у них сохраняются.

Подготовка почв к термическому анализу и получение термограмм

Для определения минералогического состава фракции $<0,001\text{ mm}$ методом термического анализа ее надо выделить из почвы согласно приведенной выше методике.

В некоторых случаях следует анализировать коллоидные фракции или почву в целом. Например, если в почве много каолинита (красноземы, латериты), то его можно определить, не прибегая к размучиванию почвы. Точно так же нет необходимости размучивать почву, когда требуется определить в ней карбонаты, гипс, адсорбированную воду.

Для определения глинистых и других высокодисперсных минералов во фракции $<0,001\text{ mm}$ из нее необходимо удалить органические вещества двух-трехкратной обработкой концентрированной перекисью водорода при нагревании на водяной бане до $50—60^\circ$. Это необходимо

потому, что органические вещества во время термоанализа окисляются и дают сильные эффекты, которые маскируют эффекты от минералов. Кроме того, углерод органических веществ при высокой температуре вступает в реакцию с платиной термопары, изменяет ее свойства и портит. При сгорании органических веществ уменьшаются объем и вес образца, что приводит к механическому разобщению его с термопарой.

Гумус начинает окисляться и гореть при 250°, а трудно-окисляемые вещества — при 600—700°. В тех случаях, когда почему-либо нельзя удалить органические вещества или стоит задача определить их присутствие, спай нормальной и дифференциальной термопар необходимо изолировать от образца керамическими или кварцевыми чехлами. Изоляция уменьшает теплопроводность системы, поэтому приходится несколько увеличить чувствительность гальванометра.

После удаления органических веществ образец подсушивают, слегка растирают и доводят до стандартной влажности (сильное растирание образца в сухом состоянии может разрушить кристаллическую решетку минерала). Для приведения образца к стандартной влажности его помещают на 3—5 суток в эксикатор, где поддерживается постоянная влажность воздуха насыщенным раствором азотнокислого кальция. Если не доводить образец до стандартной влажности, то величина эндотермического эффекта при 100° будет случайной, что не позволит судить о гидрофильности объекта и сравнивать термограммы разных объектов.

Подготовленный указанным способом образец помещают в одно отделение керамического двухкамерного тигля, а в другое — инертное вещество, в качестве которого можно брать прокаленные окись алюминия, окись магния или прокаленный каолин. Изучаемый образец берется по весу. Инертное вещество и образец плотно и равномерно утрамбовываются расплошнутой на конце стеклянной палочкой, а затем в центре образца и эталона острым предметом делаются углубления для погружения в них спаев термопар. В образец погружается нормальная термопара, в инертное вещество (эталон) — дифференциальная. После погружения термопар до середины образца и эталона последние снова утрамбовывают и тигель закрывают крышкой. Крышка должна

быть из двух половинок, чтобы проволока термопар проходила между ними. В половинке, которая закрывает исследуемый образец, необходимо делать отверстия для выхода паров и газов.

Во время погружения термопар тигель должен находиться на блоке печи. После зарядки тигля следует поднять печь, закрыть ее керамическими крышками и зарядить барабан пиromетра фотобумагой, лучше контрастной. Затем на фотобумаге делают отметки для проведения на ней после анализа нулевой линии. Отметка делается следующим образом. На несколько секунд запускают барабан самописца при включенных осветителях. В это время свет, падающий от гальванометра на фотобумагу, отметит небольшие точки. Затем барабан повертывают примерно на пол-оборота и снова включают аппарат для отметки другой пары точек. После этого барабан ставят в исходное положение, приводят аппарат в рабочее состояние и отмечают время начала анализа.

Нулевые точки после проявления термограмм соединяют прямой нулевой линией. Отклонение дифференциальной термограммы вниз от этой линии служит критерием эндотермической реакции, а вверх — экзотермической. Эффекты фиксируются одновременно дифференциальной и нормальной термопарами. Нормальная термопара необходима для оценки равномерности нагрева образца и определения температуры, при которой обнаружены эффекты на дифференциальной термограмме. Визуальный контроль за температурой нагрева осуществляется стрелочным милливольтметром, калиброванным на температуру.

В нашей лаборатории есть прибор, который автоматически при помощи реле и трансформатора равномерно повышает температуру в печи в интервале 20—1200°. Вообще имеется несколько вариантов схем регулирования температуры.

Если кривая записи температуры имеет постоянный угол наклона к оси абсцисс, то это свидетельствует о равномерном нагреве и высоком качестве термограммы. Когда эта линия меняет угол наклона, то термограмма имеет низкое качество. Иногда вместо температурной кривой на термограмму автоматически наносится шкала температур через 100°. Если скорость нагревания печи

и образца во время анализа уменьшается, эффекты на дифференциальной кривой будут растягиваться по оси времени и в конце концов могут сделаться незаметными.

Наиболее наглядны и удобны для чтения и расшифровки термограммы, на которых температурная кривая имеет угол наклона к оси абсцисс, равный 45° , а длина графика составляет 16—17 см. При скоростном термическом анализе и малой навеске угол наклона нормальной кривой больше, а пики на дифференциальной кривой занимают меньшую площадь и имеют заостренную форму.

Некоторые аппараты выключаются автоматически. После окончания нагревания фотобумагу, на которой проводилась светозапись, проявляют, фиксируют, промывают водой и сушат между листами фильтровальной бумаги. Проявитель и закрепитель употребляются те же, что и для рентгеновских пленок.

Затем термограмму оформляют. Оформление начинается с нанесения на фотобумагу координат: абсциссы для шкалы времени и ординаты для шкалы температур и разности температур. Кроме того, проводится нулевая линия и отмечаются номер термограммы, название образца, условия анализа и дата. Шкала температур устанавливается при калибровке. Теперь необходимо нанести температуры, при которых получены эффекты на дифференциальной кривой, пользуясь осью ординат. Иногда ставят температуру начала и конца реакции, но для глинистых минералов принято отмечать лишь максимум теплового эффекта, т. е. ставить температуру при вершине пиков дифференциальной кривой.

Навеска, время анализа, печи, блоки

Время, в течение которого регистрируется термограмма, и величина навески тесно взаимосвязаны; чем больше навеска, тем продолжительнее нагревание, что дает наглядную и удобную для расшифровки термограмму. Для получения сравнимых термограмм специальным постановлением совещания по термографии приняты следующие рекомендации. Если размер навески равен 2—3 г, то желательно нагревать образец со скоростью $10—12^\circ$ в минуту; при навеске 0,2—0,3 г нагревание ускоряется до $20—22^\circ$ в минуту. Следовательно, для нагрева

образца до 1100° требуется в первом случае около 110 мин., во втором — около 55 мин. За это время барабан пиromетра делает один оборот.

В последнее время применяют экспресс-метод, в котором берется навеска меньше 0,1 г, а анализ продолжается 10—12 мин. Мы считаем более удобным для анализа фракции $<0,001$ мм употреблять навески 0,2—0,5 г, а для анализа коллоидов или таких объектов, которые в большом количестве трудно получить, можно брать малые навески — 0,1—0,2 г. В последнем случае для расшифровки используют термограммы эталонных минералов, полученные с применением таких же навесок.

Преимущество больших навесок заключается в том, что они позволяют получать заметные термические эффекты даже при незначительном количестве термически активного минерала в смеси. При малой навеске некоторые минералы не всегда удается обнаружить. Повышение чувствительности гальванометров в этом случае не всегда оправдывается, так как слишком чувствительные гальванометры реагируют на ничтожные механические сотрясения и на случайные изменения температуры в печи, например из-за неравномерного расположения обмотки в керамике, колебаний напряжений в цепи и т. п.

Для получения доброкачественных термограмм очень важно иметь хорошую печь. Наиболее удобны круглые вертикальные печи с блоком в центре. Главное требование к печи кроме удобства в обращении состоит в том, чтобы она равномерно нагревалась, что в свою очередь зависит от качества обмотки, равномерности погружения ее в керамику и хорошей центровки блока. Лучшей является платиновая обмотка, но для температур не выше 1100° вполне себя оправдала обмотка из сплава № 2. Если печь не отвечает указанным выше требованиям, то кривые на термограммах имеют тенденцию подниматься вверх или опускаться вниз, хотя надо иметь в виду, что эти отклонения могут быть вызваны и другими причинами, в частности изменениями плотности образца во время нагревания, отделением термопары от образца, окалиной на металлическом блоке и др.

Блоком называется деталь электропечи, на которую помещаются тигли с образцом или образец. Наиболее удобны керамические блоки, тогда как никелевые или стальные хуже по двум причинам: во-первых, они быстро

покрываются окалиной, портятся и приобретают неравномерную теплопроводность; во-вторых, они отводят часть тепла из образца во внешнее пространство, а не на термопару. Никелевый блок устойчивее стального. Опыт работы показал, что на металлическом блоке необходимо сделать керамическую площадку. Польза от этого очевидна; мы получаем хорошие термограммы в печи с таким блоком. Тигли можно применять из платины, но лучше из корунда или керамики, не изменяющейся при нагревании. Платина имеет то преимущество, что она не окисляется, но она мягка и быстро портится, особенно при извлечении спекшихся кирпичиков после термического анализа. Керамические тигли прочны и дешевы. Корундовый тигель служит около года и позволяет получать сотни термограмм.

Для маленьких навесок вместо двухкамерного тигля применяют две керамические трубочки. В одну из них помещают образец и нормальную термопару, в другую — инертное вещество и вторую термопару. Керамический тигель иногда вкладывают в другой, платиновый, тигель, но мы убедились, что в этом нет необходимости.

Размер печи также имеет значение для термоанализа. Для больших навесок обычно употребляют печь большого объема, примерно 2000 см^3 . В экспресс-методе следует брать печь небольшого размера — $300—500\text{ см}^3$.

Калибровка термопар

Калибровка термопар и, следовательно, аппарата производится для того, чтобы точно установить температуры эффектов на термограммах. По температурам эффектов эталонных веществ строят шкалу температур, по которой затем оформляют все термограммы. Целесообразно калибровать прибор периодически, через 1—2 месяца, а также после сваривания термопар.

Калибровка состоит в следующем. Получают термограммы двух каких-либо солей, для которых известны температуры фазовых превращений (сернокислый натрий, калий). Так, на дифференциальной термограмме сернокислого натрия имеется два эндотермических эффекта, отвечающих температурам 240 и 884° (рис. 3). На термограмме сернокислого калия также получаются два эндотермических эффекта: при 585 и 1069° . Первые

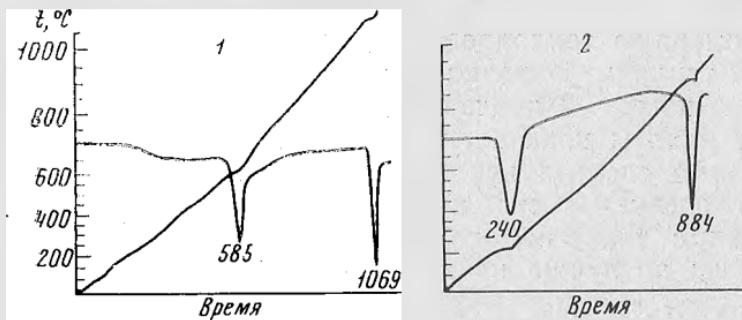


Рис. 3. Термограммы солей для калибровки термопар
1 — сернокислый калий; 2 — сернокислый патрий

два эффекта на обеих термограммах отражают полиморфные превращения солей, вторые — их плавление. Навески солей можно брать маленькие, так как эффекты получаются значительными. По четырем температурам указанных эффектов строится вся шкала температур с интервалом через 50° , а недостающие точки вычисляются согласно пропорции. При оформлении термограммы анализируемого объекта эта шкала наносится на ось ординат.

Расшифровка и описание термограмм

Задачи расшифровки термограмм состоят в том, чтобы определить природу реакций в образце, его минералогический состав, гидрофильность, присутствие или отсутствие органических веществ. Решение других специальных задач мы здесь не обсуждаем.

При расшифровке удобно пользоваться термограммами эталонных минералов, полученными в сходных условиях. В частности, необходимо, чтобы величины навесок, скорость нагревания, чувствительность гальванометров и пр. для эталонных термограмм были такими же, как и в случае изучаемого объекта. Прежде чем описывать и расшифровывать термограмму, оценивают ее качество, определяют температуры эффектов, соотношение площадей эффектов, характер реакций, а затем сравнивают с термограммами эталонов.

Термограмму следует расшифровывать с учетом всех имеющихся сведений об изучаемом образце, а не огра-

Минерал	Кривая нагревания	Химическая формула
Альбит		$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Роговая обманка обыкновенная		
Анальцим		$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Антигорит		$3(\text{MgNa})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Кварц		SiO_2
Микроклин		$(\text{KNa})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Нефелин		$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Ортоклаз		$(\text{KNa})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Лиофиллит		$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Тальк		$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Турмалин		$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_3 \cdot 3\text{BO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Биотит		$\text{K}_2\text{O} \cdot 6(\text{MgFe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Мусковит		$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Серицит		
Флогопит		$\text{K}_2\text{O} \cdot 6(\text{MgFe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2(\text{F}, \text{H}_2\text{O})$
Леннин		
Монтмориллонит (асканит)		$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
Монтмориллонит (кил)		$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
Нонтронит		$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Бейделлит		$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Сапонит		$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$

Рис. 4. Термограммы минералов

ничиваться формальным толкованием термических эффектов.

Термограммы наиболее распространенных в почве и глинах минералов, полученные преимущественно в нашей лаборатории и частично заимствованные из литературы, приведены на рис. 4—6.

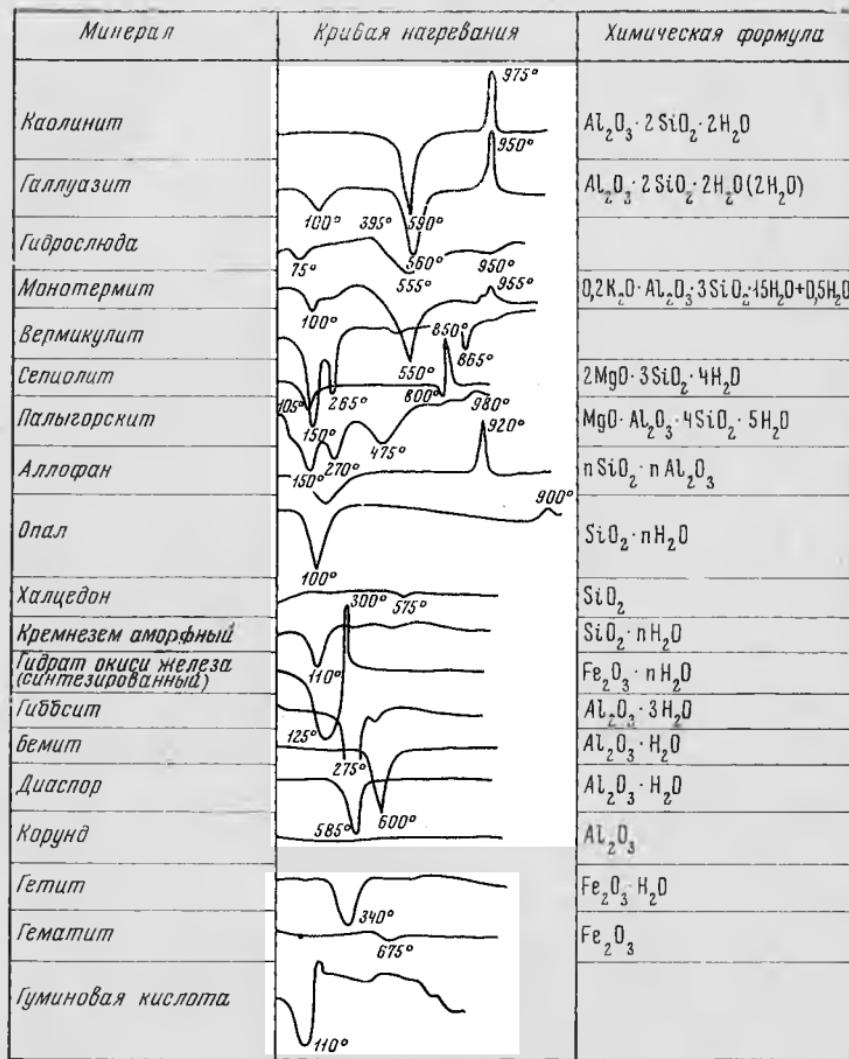


Рис. 5. Термограммы минералов

Для примера опишем термограммы нескольких минералов. На термограмме каолинита имеются два больших эффекта: эндотермический с максимумом при 590° и экзотермический при 975° . Эндотермический эффект при 590° обусловлен разрушением кристаллической решетки и удалением конституционной воды. Он имеет большую площадь по сравнению с эффектами многих глинистых минералов. По форме эта часть термограммы напоминает

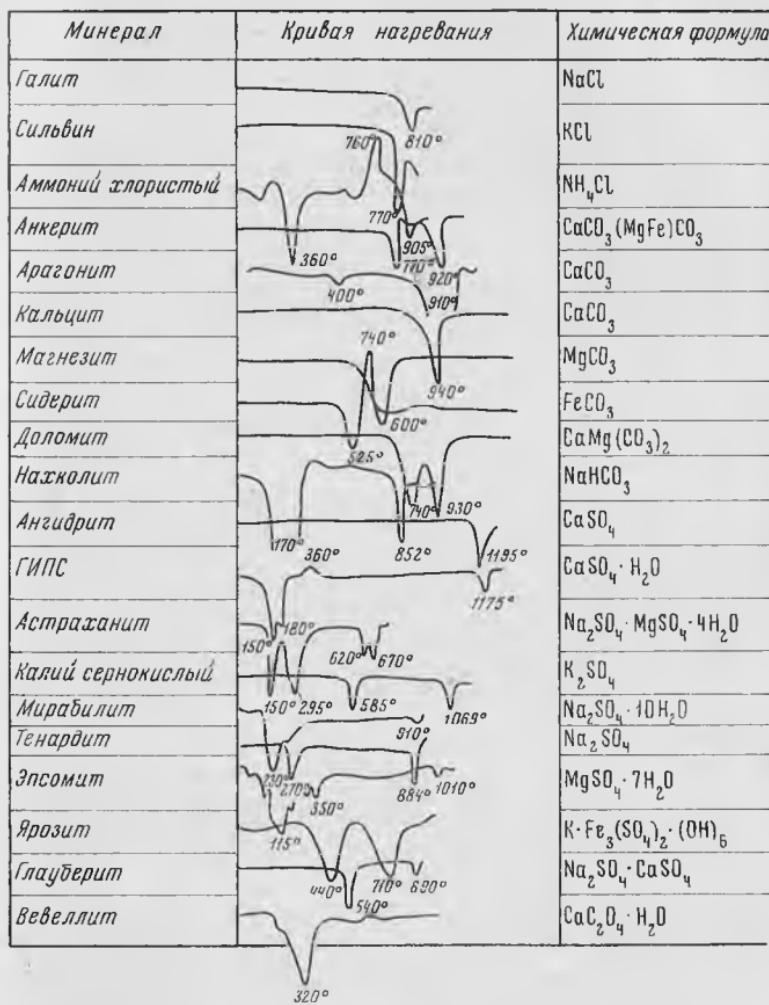


Рис. 6. Термограммы минералов

вытянутый конус. Экзотермический эффект при 975° обусловлен образованием нового кристаллического вещества из продуктов разрушения каолинита.

Термограмма галлуазита имеет много общего с термограммой каолинита, но несколько от нее отличается. Первое отличие состоит в том, что у галлуазита есть большой эндотермический эффект при 50—100°, обусловленный выделением воды. Этот минерал обычно имеет высо-

кую дисперсность и содержит рыхло связанные воду, которая выделяется при нагревании. Второе отличие состоит в том, что минимум при 550—590° имеет форму большого неравностороннего конуса; он обусловлен выделением межслоевой воды и разрушением решетки.

На термограмме монтмориллонита выявляются эндотермические эффекты при 115, 650 и 825°. Первый минимум, очень большой, иногда раздвоенный, обусловлен выделением гигроскопической и рыхло связанный воды. Второй и третий эффекты вызваны разрушением решетки. Экзотермический эффект при 925—1055° возник в связи с образованием нового кристаллического вещества.

Желательно, чтобы описание и расшифровка термограмм изучаемых объектов составлялись по определенной форме. Приведем пример такого документа.

Термограммы фракции <0,001 мм, выделенной из светло-серой почвы на элювии гранита; разрез 20, глубина 6—10, 15—25, 25—36, 40—50 см. Навеска 3 г. Скорость нагрева 11° в минуту. На всех термограммах обнаружены эндотермические эффекты с максимумами при 100—110, 575—585° и экзотермические эффекты при 925—935°. Кроме того, имеются небольшие эндотермические эффекты при 280°, величина которых возрастает с глубиной взятия образца. Эффекты на дифференциальной кривой при 575—585 и 925—935° имеют форму заостренных конусов.

Расшифровка. Во всех образцах преобладают минералы каолинитовой группы, имеется небольшая примесь минералов полутвердых окислов (гетит, гиббсит). Количество последних с глубиной увеличивается; гидрофильность образцов средняя. По данным других анализов, в образцах содержится примесь гидрослюд.

Причины, изменяющие температуру и размер эффектов

На температуру и размер эффектов влияют природа и относительное количество минералов в пробе, дисперсность, состав поглощенных оснований, присутствие инертных примесей и аморфных веществ. Установлено, что чем меньше размер кристаллов каолинита, тем ниже температура эндотермического эффекта при $\sim 550^\circ$. При увеличении дисперсности появляется или возрастает эффект при 80—120°. Многие авторы показали, что очень сильное диспергирование глинистых минералов приводит к исчезновению эндотермического эффекта при 550—600°. Одновременно резко изменяются другие свойства мине-

ралов: показатель преломления света, рентгенограммы, растворимость и т. п.

Глинистые минералы природных объектов в результате дробления могут терять кристаллическое строение, но некоторые минералы сохраняют часть признаков и при разной дисперсности, например каолинит. Для проверки этого мнения мы разделили каолинит на отдельные по крупности фракции и получили их термограммы. Результаты анализа позволяют сделать два вывода: 1) чем мельче фракция, тем ниже температура разрушения решетки (эндотермический эффект при 555—570°); 2) каолинит дает большие эффекты независимо от размера фракции. Так как этот минерал встречается во всех фракциях и дает большие эффекты на термограммах, то его иногда целесообразно определять в почве и глине без предварительного отмучивания фракции < 0,001 мм.

Поглощенные катионы оказывают большое влияние на низкотемпературный эндотермический эффект и экзотермический эффект при 900—1000°. Щелочные катионы снижают величину последнего эффекта (Шурыгина, 1960).

Поглощенный натрий снижает экзотермический эффект при 900—980° у минералов монтмориллонитовой, гидрослюдистой и особенно каолинитовой групп. Отсюда следует, что при подготовке почв к термическому анализу необходимо насыщать образцы водородом или кальцием. Термограммы образцов, насыщенных кальцием, имеют дополнительный эффект при 190° (в случае чернозема, содержащего монтмориллонит и гидрослюду), что обогащает содержание термограммы.

Расшифровка термограмм усложняется, если в образце, кроме глинистых минералов, присутствуют примеси аморфных или инертных в термическом отношении веществ. Аморфные вещества обычно содержат много адсорбированной влаги, которая вызывает эндотермический эффект при 80—100°, т. е. при той же температуре, при которой выделяется вода из глинистых минералов, что может привести к ошибочному результату. Например, для смеси каолинита с аморфными веществами получается термограмма, сходная с термограммой галлуазита.

Инертные вещества разбавляют глинистые минералы и затушевывают эффекты, что осложняет расшифровку.

Определение минералов в смесях

В настоящее время еще нет количественного метода определения минералов, хотя попыток таких определений было сделано много. Количественные методы основаны на том, что между содержанием минералов в смеси и величиной термических эффектов имеется прямо пропорциональная зависимость. Н. И. Горбуновым и Б. М. Туник были получены термограммы смесей главнейших минералов, встречающихся в почвах и глинах (Горбунов, 1963).

Термограммы смеси монтмориллонита и каолинита нетрудно расшифровать, если одного из минералов содержится не менее 10 %. Каолинит в смеси определить легче, чем монтмориллонит, так как от первого получаются значительные эффекты.

Аналогичные данные получены для смеси каолинита с гидрослюдой, с той лишь разницей, что характерный для гидрослюды эндотермический эффект при 850—895° становится едва заметным даже при содержании ее в смеси не менее 30 %. Монтмориллонит при таком содержании обнаружить нетрудно. Каолинит и гетит можно определить термическим методом при значительно меньшем их содержании в смесях. Даже 3 % гетита в смеси с каолинитом обнаруживаются по эндотермическому эффекту при 265—300°. Каолинит в этой смеси также легко обнаружить при содержании около 5 %, так как его эффекты не совпадают с гетитовыми.

В практике минералогических анализов иногда приходится иметь дело с образцами, в которых присутствует примесь карбонатов. Как известно, кальцит дает большой эндотермический эффект около 850—890°, совпадающий с эффектом от монтмориллонита. Следовательно, без удаления кальцита можно ошибочно приписать эффект кальцита монтмориллониту. Гораздо легче определить каолинит и кальцит при их совместном присутствии в образце, так как эффекты от этих минералов не совпадают. Следует отметить, что в смесях температуры эффектов смешаются по сравнению с чистыми минералами.

Для определения в почве глинистых минералов необходимо по возможности отмыть всю фракцию $<0,001\text{ mm}$, а не ограничиваться коллоидной, так как в

последней всегда содержатся наиболее гидрофильные минералы и аморфные вещества, состав которых не отвечает средней пробе глинистых минералов.

Чтобы убедиться в необходимости отмучивания всех частиц $<0,001\text{ mm}$, мы поставили специальный опыт. Была приготовлена смесь, содержащая равные количества каолинита и монтмориллонита, затем из суспензии отмучивали фракции разного размера. Глубина, с которой сливались фракции, была определена по таблице скорости падения частиц согласно формуле Стокса.

Несмотря на одинаковое содержание монтмориллонита и каолинита в начальной смеси, в отмученных фракциях содержались различные количества этих минералов. Чем меньше размер фракции, тем больше в ней содержалось монтмориллонита. Удельный вес исходного сухого образца монтмориллонита равен 2,90, а каолинита — 2,80. Следовательно, надо было ожидать, что первый минерал будет осаждаться быстрее второго. На самом деле получилось наоборот, так как удельный вес монтмориллонита в воде уменьшился из-за гидратации до 1,05—1,15.

Из этого опыта следует, что при отмучивании из почв коллоидов не удается получить среднюю пробу содержащихся в них глинистых минералов; соотношение минералов изменяется в пользу наиболее высокодисперсных и гидрофильных, например монтмориллонита, удельный вес которого в воде сильно уменьшается, и снижается скорость оседания частиц. Следовательно, глубину слияния фракции нельзя основывать на удельном весе минералов в сухом состоянии. Скорость падения частиц будет зависеть от удельного веса, который они приобретают в воде в результате набухания кристаллической решетки. Кроме того, большое значение для скорости падения имеют форма частиц и слипание гидрофильных и гидрофобных частиц в микроагрегаты.

Таким образом, для изучения высокодисперсных минералов в почве и глинах необходимо сначала выделить всю фракцию $<0,001\text{ mm}$, а затем из нее, если это необходимо, выделить коллоидную фракцию. Коллоидные фракции лишь частично характеризуют состав глинистых минералов, что мы считаем недостаточным. Так как в коллоидную фракцию попадают не только кристаллы, но и аморфные вещества, то химический состав этой фракции

трудно увязать с данными термического и рентгенографического анализа, которые позволяют определять лишь кристаллические минералы.

Термический метод имеет ряд преимуществ перед другими.

1. Объективность получаемых данных (результаты термического анализа автоматически фиксируются на фотобумаге).

2. Наглядное изображение результатов анализа.

3. Большая скорость анализа и сравнительно несложная аппаратура.

Однако чувствительность термического анализа невелика и зависит от природы вещества. Например, каолинит дает большие эффекты, поэтому может быть обнаружен даже при небольшом содержании в смеси с другими минералами; нетрудно определить кальцит, гипс. Гораздо труднее определять монтмориллонит, и почти невозможно различить бейделлит и гидрослюды, даже если их содержание в объекте велико. В этом случае приходится прибегать к другим анализам. В частности, для установления некоторых гидрослюд используют данные содержания валового количества калия. При определении любого минерала полезно иметь данные валового химического анализа объекта.

Кварц термическим путем обычно не определяют, но в некоторых случаях это целесообразно сделать, основываясь на следующем его свойстве. При нагревании а-кварц переходит в β -кварц с эндотермическим эффектом при 573° . Эта реакция обратима, т. е. при остывании кварц приобретает первоначальные свойства. Эффект при 573° совпадает с эффектами многих глинистых минералов, поэтому в смеси кварц обнаружить нельзя, но при повторном термографировании остывшего образца кварц выявляется, поскольку глинистые минералы разрушаются при первом нагревании. Существенно, что неглинистые минералы — гетит, гиббсит, — часто встречающиеся в почвах и глинах, довольно легко обнаруживаются даже при небольшом содержании. Гетит дает эндотермический эффект при 340° , гиббсит — при 280° . Другими методами эти минералы определить трудно.

Важно отметить, что низкотемпературный эффект при $100—120^\circ$, обусловленный выделением адсорбированной воды, не характерен для какого-либо минерала, а являет-

ся общим для всех высокодисперсных веществ. Если же в объекте преобладает только один минерал, то этот эффект может служить диагностическим признаком.

Термограммы потери веса

В этом варианте термического анализа определяется потеря веса образцов при нагревании. Потеря вызывается удалением воды, углекислоты карбонатов, органических веществ и т. п. Иногда неправильно считают потерю веса обезвоживанием. На самом деле теряется не только вода, хотя при температуре нагревания до 100° действительно происходит в основном обезвоживание. Если в исследуемом объекте нет карбонатов и органических веществ, то потеря веса при нагревании почти полностью обусловлена потерей гигроскопической и конституционной воды.

Для определения потери веса применяют различную технику анализа. В наиболее простом случае 3—5 г образца помещают в муфельную печь и нагревают в течение нескольких дней при определенной температуре до постоянного веса. Затем печь нагревают до более высокой температуры и снова нагревают образцы до постоянного веса. Обычно при первом нагревании поддерживается температура 50° , при втором 100 , и так до 1100° через каждые 50° .

Температура контролируется простой термопарой, соединенной с милливольтметром, имеющим температурную шкалу. После окончания анализа строится кривая потери веса в координатах: потеря веса — температура нагревания.

Анализ продолжается около месяца. Одновременно анализируется столько образцов, сколько поместится в муфеле. Для каждого минерала получается характерная термограмма потери веса, которая в сочетании с термограммой нагревания позволяет более глубоко раскрыть природу происходящих в образце реакций.

В настящее время применяются термовесовые аппараты, которые одновременно позволяют получать термограммы нагревания и потери веса одного и того же образца (рис. 7). В этом аппарате образец нагревается непрерывно в течение 30—40 мин. Образец (0,2 г) помещают на платиновую чашечку, которая висит на тонкой

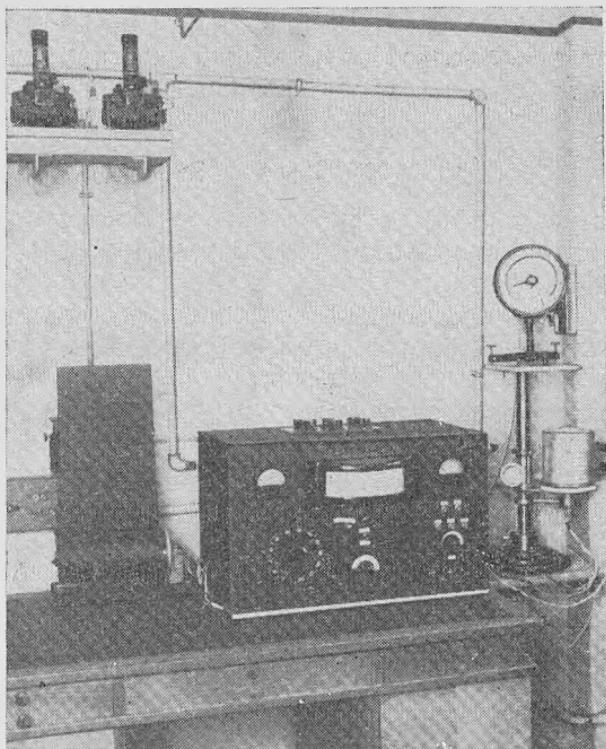


Рис. 7. Прибор для одновременного получения кривых нагревания и потери веса

платиновой нити, соединенной с торзионными весами. Регистрация потери веса производится непрерывно, автоматически. Через каждые 100° на термограмме проводится отметка температуры светозаписью.

Л и т е р а т у р а

- Б е р г Л. Г. Введение в термографию. М., «Наука», 1969.
Г о р б у н о в Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
Г о р б у н о в Н. И., Г р а д у с о в Б. П. Методы изучения высокодисперсных минералов в почвах.— Почвоведение, 1966, № 6.
З ы р и н Н. Г., О р л о в Д. С. Физико-химические методы исследования почв. Изд-во МГУ, 1964.
П и л о я н Г. О. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964.

- Цветков А. И. О количественном анализе кварца в горных породах методом термического анализа.— Докл. АН СССР, 1952, 87, № 1.
- Цветков А. И., Вальяшихина Е. П., Нилоян Г. О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М., «Наука», 1964.
- Цветков А. И., Виталь Д. А., Тельтов М. Ю. Об изучении минеральных образований с помощью сопряженной регистрации кривых нагревания и кривых изменения веса.— Изв. АН СССР, серия геолог., 1955, № 5.
- Шурыгина Е. А. Значение адсорбированных катионов при определении глинистых минералов в глинах и почвах.— Почвоведение, 1960, № 9.
- Шурыгина Е. А., Ярилова Е. А. Исследование почвенных карбонатов оптическим и термовесовым методами. Доклад к VIII конгрессу почвоведов. М., «Наука», 1964.
- Mackenzie R. C. The differential thermal investigation of clays. London, 1957.

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД

Световой микроскоп нашел широкое применение в различных областях науки и является хорошим прибором в руках биологов, почвоведов, минералогов, петрографов и многих других специалистов. Современный световой микроскоп позволяет изучать предметы, имеющие размеры примерно до 1 мк. Рассмотрение более мелких деталей ограничивается разрешающей способностью микроскопа. Расстояние, при котором детали предмета видны раздельно, определяется формулой

$$d = \frac{0,61\lambda}{n \sin U}, \quad (1)$$

где d — расстояние между предметами; λ — длина волны света; U — апертура; n — коэффициент преломления света в данной среде.

Напомним, что диапазон длин волн ультрафиолетового света составляет 15—4000 Å, видимого света — 4000—7600 Å, потока электронов в электронографе — около 0,05 Å.

Угол U равен половине угла вершины конуса лучей, попадающих в объектив микроскопа, и определяется диаметром диафрагм. В лучших микроскопах $U=70^\circ$. Чем больше апертура, тем больше разрешающая способность микроскопа.

Приведенная формула позволяет рассчитать значение d , т. е. минимальное расстояние между различаемыми предметами. На первый взгляд кажется, что применение дополнительных линз в микроскопе может увеличить его разрешающую способность. Однако на пути такого усовершенствования стоят препятствия, в числе которых прежде всего следует отметить погреш-

ность оптической системы, ее аберрацию — сферическую и цветовую.

Известно, что проходящие через линзу лучи света от точечного предмета будут сбираться в центре оптической оси иначе, чем на некотором расстоянии от нее, поэтому изображение имеет вид кружочка с размытыми краями, т. е. искажено. Это явление называется сферической аберрацией. Правильному изображению предмета мешает также цветовая аберрация, вызванная различиями коэффициентов преломления составных частей светового луча. Например, фиолетовый свет преломляется сильнее, чем красный. Вследствие этого возле изображения появляется цветовая кайма. В последнее время путем сочетания разных линз эти явления удалось устранить. Однако имеется еще непреодолимый барьер — дифракция света, обусловленная его волновой природой. В микроскопе щелью для света служит оправа объектива. Вследствие дифракции света и аберрации изображение при рассмотрении точечного предмета получается искаженным.

Подставив в формулу (1) значения рассмотренных величин, можно определить разрешаемое расстояние d . Расчеты показывают, что при $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$ см (усредненная длина волны видимого света) и $U = 70^\circ$ будем иметь d порядка 0,2 мк, т. е. величину, равную размеру коллоидных частиц. На практике такого разрешения иногда добиться трудно.

Пользуясь самыми коротковолновыми лучами, можно получить $d = 0,1$ мк, но в этом случае изображение видеть нельзя из-за недостаточной чувствительности глаза.

В электронном микроскопе вместо светового луча на объект направляется поток электронов с длиной волны примерно в 50—100 тыс. раз меньше длины волны света, который формируется так называемой электронной пушкой. Оптическая система здесь заменена электрическим и магнитным полями.

Разрешающая способность электронного микроскопа в 50—100 раз больше, чем светового. Поэтому электронный микроскоп позволяет наблюдать предметы, имеющие размер 15—20 Å и менее.

Чтобы исключить столкновение электронов с молекулами воздуха, в приборе поддерживается вакуум

около 10^{-4} — 10^{-5} мм ртутного столба. Вакуум достигается двумя насосами — форвакуумным и диффузионным. Быстро движущиеся электроны после прохождения через объект попадают на светящийся веллиментовый экран, на котором можно наблюдать изображение предмета.

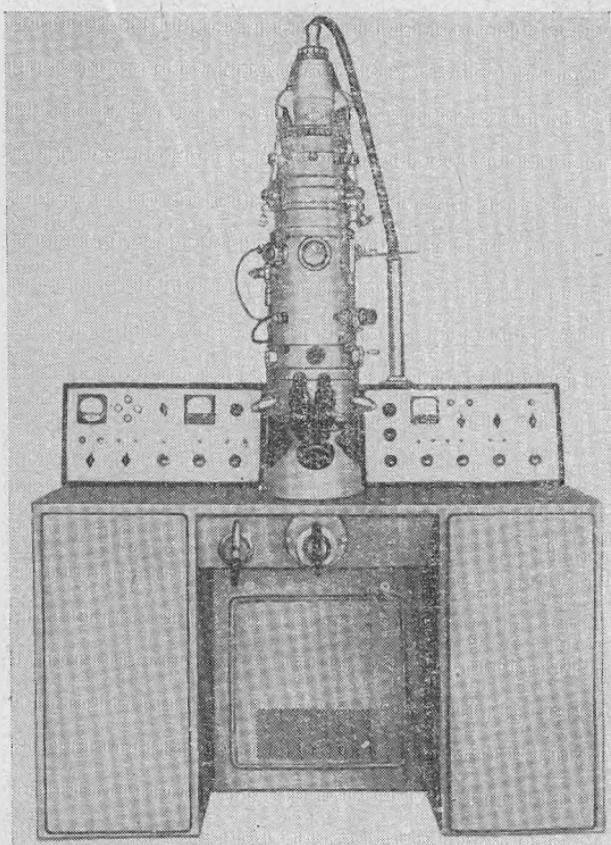
Движение электронов аналогично распространению волн, при этом длина последних вычисляется по формуле

$$\lambda_{\text{эл}} = \frac{12,25}{\sqrt{V}}, \quad (2)$$

где $\lambda_{\text{эл}}$ — длина волны; V — напряжение, в.

При напряжении в 15 кв длина волны $\lambda_{\text{эл}} = 0,1$ Å, или в 50 000 раз меньше средней длины волны видимого света. Это увеличивает разрешающую способность электронного микроскопа. Апертурный угол в этом приборе очень мал ($0,6^\circ$), что снижает его разрешающую способность. Если подставить значения длины волны и апертурного угла в формулу (1), то разрешаемое расстояние электронного микроскопа будет равняться нескольким ангстремам. Например, в электромагнитном микроскопе типа ЭМ-7 разрешаемое расстояние равно примерно 15 Å. По разрешающей способности электронные микроскопы делятся на несколько классов.

Движение электронов во многом подобно распространению света, поэтому к ним применимы законы преломления. Построение изображений в электронной линзе происходит по тем же законам, что и в оптических линзах. В световом микроскопе пучок света проходит через предмет, в электронном микроскопе электроны при прохождении через объект отклоняются, а рассеянный пучок электронов попадает на экран. Наибольшая плотность электронов будет в центре конуса, куда попадают неотклоненные электроны. Электроны, которые рассеиваются предметом на угол, больший, чем апертурный, задерживаются диафрагмой. Плотные предметы сильнее рассеивают электроны, поэтому на экране они выглядят темнее, чем неплотные и тонкие. Наиболее светлым будет изображение пленки, на которую помещен предмет; такое изображение называется светлопольным.



Электронный микроскоп ЭМ-7

Электронный микроскоп ЭМ-7 (рис. 1) относится к электромагнитным микроскопам. Его фотографическое устройство позволяет получать без перезарядки четыре снимка размером 45×45 мм. Предмет помещают на пленку-подложку толщиной около $0,01$ мк, слабо рассеивающую электроны. Пленка-подложка изготавливается нанесением капли 1,5—2 %-ного раствора коллоидия в амилацетате на поверхность воды. Пленку сушат, а затем на нее наносят каплю разведенной суспензии коллоидов и снова сушат. Некоторые объекты наносят напылением.

Для получения рельефных изображений предмет можно оттенить напылением на него угля, хрома или

золота. При изучении строения поверхности предмета, например поверхности минералов, делают отпечатки, или реплики. Отпечатки готовятся различными методами. В частности, можно нанести колloidийную пленку на предмет, затем пленку отделить и ее неровности просмотреть в электронном микроскопе. Увеличение контрастности достигается также применением различных красителей.

Рассмотрим задачи, которые можно решить с помощью электронного микроскопа при исследовании почвенных коллоидов. Прежде всего следует сказать, что электронный микроскоп позволяет определять размер коллоидных частиц. Так как разрешаемое расстояние электронного микроскопа достигает 15 Å, а в некоторых приборах 3—5 Å, то можно определить даже размер молекул. Например, молекулы эдестина имеют размер 80 Å, поэтому они доступны непосредственному наблюдению. Можно определять размеры бактерий, вирусов, спор растений. Для изучения почвенных коллоидов целесообразно применять увеличение в 5000—10 000 раз. При большем увеличении в поле зрения можно обнаружить лишь несколько частиц, что не всегда целесообразно.

Вторая решаемая с помощью электронного микроскопа задача, тесно связанная с первой, состоит в определении формы коллоидов и микроорганизмов, что имеет большое значение для их диагностики.

Монтмориллонит имеет частицы с неясными очертаниями краев кристаллов; дисперсность монтмориллонита сильно варьирует. Кристаллы каолинита имеют форму шестигранных пластинок. Галлуазит кристаллизуется в форме иголок, палочек, трубочек, которые иногда образуют своеобразные вязи или агрегаты. Атапульгит напоминает форму нитей и длинных палочек. У кристаллов левигита форма четырехгранных или шестигранных пластинок. Скелеты водорослей представлены разнообразными формами в зависимости от части организма.

Следовательно, кристаллы ряда минералов можно отличить один от другого по форме. Например, каолинит нетрудно отличить от галлуазита. В связи с этим следует напомнить, что формула, положенная в основу расчета скорости осаждения частиц минералов в воде

в зависимости от размера, предполагает их шарообразную форму. В действительности у глинистых минералов пластинчатое строение и различная форма, что убедительно доказывается электронномикроскопическими исследованиями.

На электронномикроскопических снимках коллоидов, выделенных из почв, обычно представлены кристаллы разрушенных глинистых минералов, но иногда и целые кристаллы.

Неоценимую пользу оказывает электронный микроскоп при выяснении скорости и механизма выветривания первичных минералов. Для решения этой задачи многообещающ метод получения реплик. Изучая отпечатки с поверхности первичных минералов, можно установить неровности даже в том случае, когда поверхность минерала выветривается на глубину, измеряемую миллимикронами. Особенно перспективен метод реплик для выявления роли растительности и микроорганизмов в разрушении минералов. Другие методы не позволяют проследить эти изменения из-за медленности процессов выветривания.

Метод электронной микроскопии надо рационально сочетать с другими методами. Неумелое использование электронного микроскопа или неправильное истолкование получаемых снимков могут оказать плохую услугу науке. При использовании любого метода следует иметь в виду задачу, которую предполагают решать, возможности метода и особенности объекта. Было бы неправильным, например, определять кварц электронным микроскопом, так как этот минерал лучше определяется рентгеновским методом. Наоборот, единичные кристаллы каолинита следует выявлять при помощи электронного микроскопа, а не рентгеновским или термическим методами.

Исследователя часто интересует вопрос, можно ли электронную микроскопию считать количественным методом. Ответ на этот вопрос должен быть различным в зависимости от объекта. Например, можно подсчитать количество бактерий или число зерен того или иного минерала в поле наблюдения. В этом отношении принципиальной разницы со световым микроскопом нет. Однако определить количество различных минералов в почвенных коллоидах трудно. Ввиду очень большого

разведения коллоидов последующие пересчеты могут привести к большим ошибкам.

Расшифровка электронномикроскопических снимков — творческий процесс, для которого нет стандартных рецептов. Необходимым условием правильной расшифровки снимков и отпечатков является их высокое качество. Поэтому лучше снимать мало, но получать высококачественные негативы. В течение рабочего дня достаточно получить один-два хороших негатива после просмотра десятка полей.

Надо иметь в виду, что не всегда оправдано применение электронного микроскопа. Например, для изучения крупных почвенных частиц 5—10 мк световой микроскоп более удобен, так как поле наблюдения больше, чем в электронном микроскопе. Ввиду того что в электронном микроскопе из-за высокого вакуума и нагревания объекты высыхают, они выглядят несколько измененными. При высушивании гидрофильных коллоидов не исключено изменение их объема и формы.

Во время подготовки глинистых минералов и вообще коллоидов для электронномикроскопических исследований не следует забывать, что они, как правило, имеют различную дисперсность, поэтому оседают с различной скоростью. Если объекты полиминеральны и полидисперсны, то в сосуде с колloidным раствором может произойти дифференциация коллоидов по минерологическому составу; высокодисперсные минералы будут оставаться в верхней части сосуда, а менее дисперсные оседут. Такое явление может произойти в объектах, содержащих одновременно каолинит и монтмориллонит; последний будет оседать медленнее. Если из верхней части сосуда взять каплю коллоидов, то каолинита в ней окажется мало или не будет совсем, тогда как в нижней части суспензии он присутствует. Таким образом, способы приготовления и методика взятия проб коллоидов имеют существенное значение. Аналогичная дифференциация коллоидов происходит в случае одновременного присутствия в растворе аморфных и кристаллических веществ: первые будут оседать медленнее последних.

Трудности изучения высокодисперсных объектов при помощи электронного микроскопа указаны для того,

чтобы соблюдались известные предосторожности во время приготовления объекта и при расшифровке снимков.

Исследование почвенных коллоидов с помощью электронного микроскопа позволяет определять размеры коллоидных частиц, их форму, расположение коллоидов в агрегатах, обнаружить микроорганизмы, споры и другие биологические объекты. Форму кристаллов, размеры и характер сочетания коллоидных частиц в агрегатах можно использовать как диагностические признаки высокодисперсных минералов.

Электронный микроскоп позволяет изучать (методом реплик и декартирования) микрорельеф первичных минералов, судить об их выветривании и расположении, а также наблюдать слипание коллоидных частиц между собой и с более крупными частицами. Для изучения глинистых высокодисперсных минералов почв следует применять электронный микроскоп в сочетании с другими методами. Подробное описание возможностей электронного микроскопа можно найти в монографии Г. С. Грицаенко с соавторами (1969).

Л и т е р а т у р а

- Викулова М. Ф. Электронномикроскопический анализ.— В кн.: «Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин». М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Горбунов Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Грицаенко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В., Самотоин Н. Д., Горшков А. Е., Фролова К. Е. Методы электронной микроскопии минералов. М., «Наука», 1969.
- Лебедев А. А. Электронная микроскопия. М., Гостехиздат, 1954.
- Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Рекшинская Л. Г. Атлас электронных микрофотографий глинистых минералов и их природных ассоциаций в осадочных породах. М., «Недра», 1966.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ПОЧВ И ГЛИН
ДЛЯ СЪЕМКИ НА ПРОСВЕТ
В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Наибольшая трудность при работе на электронном микроскопе заключается в приготовлении препарата, пригодного для просмотра. Как известно, электроны имеют значительную энергию, и при сталкивании с объектом последний нагревается и деформируется («сгорает»). Поэтому в электронном микроскопе можно исследовать объекты, рассеивающие электроны, а не поглощающие их. Объект должен удовлетворять следующим требованиям: 1) обладать достаточной прозрачностью для электронов; 2) не разрушаться под действием электронов в вакууме; 3) не ионизироваться и не заряжаться в потоке электронов.

Вариантов техники препарирования в зависимости от задач исследования очень много. Для изучения морфологии частиц минералов и степени дисперсности препарат должен готовиться так, чтобы его природные очертания не нарушались. Для объектов различных видов подбирается методика исследования, позволяющая уверенно получать однозначные результаты.

При подготовке препаратов к съемке в электронном микроскопе необходимо соблюдать максимальную чистоту рабочего места, всех приспособлений и аппаратуры. В современных электронных микроскопах наиболее часто используют увеличение в 10 000—15 000 раз, тогда размер изучаемых частиц не должен превышать 1—2 мк. Попадание в объект посторонних веществ (пыль, волокна бумаги, вата) может привести к затемнению микрофотографии и внести путаницу в расшифровку электронномикроскопического снимка.

Роль «предметного стекла», на которое помещают исследуемый образец, играет пленка-подложка, органическая и минеральная. Наиболее распространены органические пленки: коллодий, формвар, бутвар, полисти-

рол и др. Коллодиевые пленки получают из раствора нитроцеллюлозы в амилацетате, пленки формвара (поливинилформальдегида) — из его раствора в дихлорэтане. Толщина пленок не превышает 100—150 Å.

Пленка должна:

- 1) не обнаруживать собственную структуру при увеличениях, которые используются в данном исследовании;
- 2) быть прочной, температуроустойчивой, выдерживать резкие изменения давления;
- 3) быть электростатически стабильной, т. е. не заряжаться;
- 4) не поглощать электроны и возможно слабее их рассеивать;
- 5) хорошо держать нанесенный на нее объект.

Основным дефектом органических пленок является недостаточная прочность в условиях резкого изменения температуры и давлений.

Для исследования веществ при больших увеличениях и большой плотности электронного луча употребляют пленки из кварца, монооксида кремния, окиси алюминия, угля.

Чаще распространены коллодиевые пленки. Установлено, что наиболее приемлема концентрация коллодиевого клея 1,5—2%, не более. При такой концентрации получаются пленки толщиной около 150 Å. Прочность пленки обеспечивается чистотой применяемых реактивов и посуды, медленной сушкой, отсутствием сотрясений прибора во время ее приготовления. Сушить пленки надо всегда в одних и тех же условиях при комнатной температуре. Если на пленке образуются небольшие отверстия, то их можно использовать для фокусировки в случае малого контраста объекта.

Под действием дневного света коллодиевые пленки быстро делаются хрупкими, поэтому их нельзя оставлять у окна. Рекомендуется изготавливать не более одной пленки на день и хранить ее в темном месте. Время оттенения препарата не должно продолжаться более 5 сек.

Пленку-подложку помещают на поддерживающую сетку. Сетки бывают медные, латунные, никелевые, из фосфористой бронзы. В зависимости от способа приготовления сетки могут быть различного типа: сплетенные из тонких металлических нитей, полученные фотолитографическим методом или осажденные электролитиче-

ски. Чаще всего применяются плетёные металлические сетки. Они достаточно жестки и дают однородные по размерам ячейки. Размер стороны ячейки не должен превышать 0,12 мм. Плетеные сетки необходимо предварительно прокатать гладким металлическим стержнем или в вальцах на ровной металлической или стеклянной поверхности, что способствует устраниению провисания пленки-подложки.

Сетки перед употреблением очищают от окиси: медные — слабым раствором азотной кислоты с последующим промыванием дистиллированной водой и спиртом, никелевые прокаливают на пламени спиртовой горелки. Сетки из фосфористой бронзы промывают амилацетатом. Поддерживающие сетки нужного размера, обычно 2 мм в диаметре, выбивают из готового плетеного полотна специальным пробойником (тип дырокола).

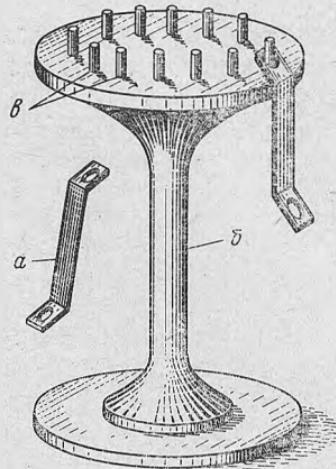
При прямых методах исследования каплю раствора или суспензии наносят на пленку-подложку, укрепленную на сетке. После испарения жидкости объект помещают в объектодержатель и исследуют с помощью электронного микроскопа. Чистоту и качество препарата необходимо проверять в световом микроскопе.

Приготовление коллодиевого клея и пленки-подложки

Кусочек фото- или кинопленки тщательно отмывают теплой водой от эмульсии, промывают дистиллиированной водой и подсушивают. Хорошо наточенными ножницами, предварительно протертymi спиртом-ректификатом, нарезают очень тонкую стружку пленки, берут навеску на аналитических весах из расчета на 1,75%-ную концентрацию клея. Навеску стружки заливают расчетным объемом амилацетата. Периодическим встряхиванием в течение дня достигается полное растворение пленки. На следующий день осветленную часть аккуратно сливают декантацией в чистую склянку с притертой пробкой или фильтруют все содержимое склянки; эту операцию следует производить на достаточном расстоянии от включенных нагревательных приборов и огня. Приготовленный таким образом коллодиевый клей долго пригоден для изготовления пленок-подложек.

В чисто вымытый кристаллизатор диаметром 150—160 мм и высотой 100—120 мм наливают дистиллированную воду. Воду в кристаллизаторе надо менять каждый день. Поверхность воды очищают следующим образом: берут парафинированную стеклянную палочку или металлический хромированный стержень и проводят раза два по поверхности воды. Для очистки поверхности воды можно приготовить на ней коллоидевую пленку, которую затем снять монтировочной иглой и выбросить. Очищать поверхность воды следует обязательно. На хорошо очищенной поверхности воды капля клея растекается до самых краев кристаллизатора. Практика показала, что пленка необходимой толщины получается при объеме капли, равном примерно 0,05 мл. Для этого необходимо иметь либо пипетку, позволяющую получать каплю такого объема, либо стеклянную палочку, с конца которой может стекать капля нужного объема. Каплю наносят как можно с меньшей высоты. Через 2—3 мин. пленка готова, ее присутствие можно заметить по интерференции света у каймы пленки.

На поверхность пленки помещают сетки, предварительно очищенные, высушенные и просмотренные под световым микроскопом. Распределяют сетки на расстоянии 2—3 см друг от друга. Делается это таким образом: на чистое предметное стекло кладут несколько сеток. Стекло с сетками подносят как можно ближе к поверхности пленки и каждую сетку сталкивают монтировочной иглой на пленку. Концом стеклянной оплавленной палочки осторожно надавливают на сетку для того, чтобы пленка коллоидия прилипла к сетке. Затем иглой, смоченной амилацетатом, «отрезают» соответствующий участок пленки с сеткой. Под этот участок пленки подводят специальный коленчатый подъемник (рисунок, а). Подхватывают пленку с сеткой, подносят к препаровальному



Препаровальный столик

a — коленчатый подъемник;
b — столик; *в* — штифт

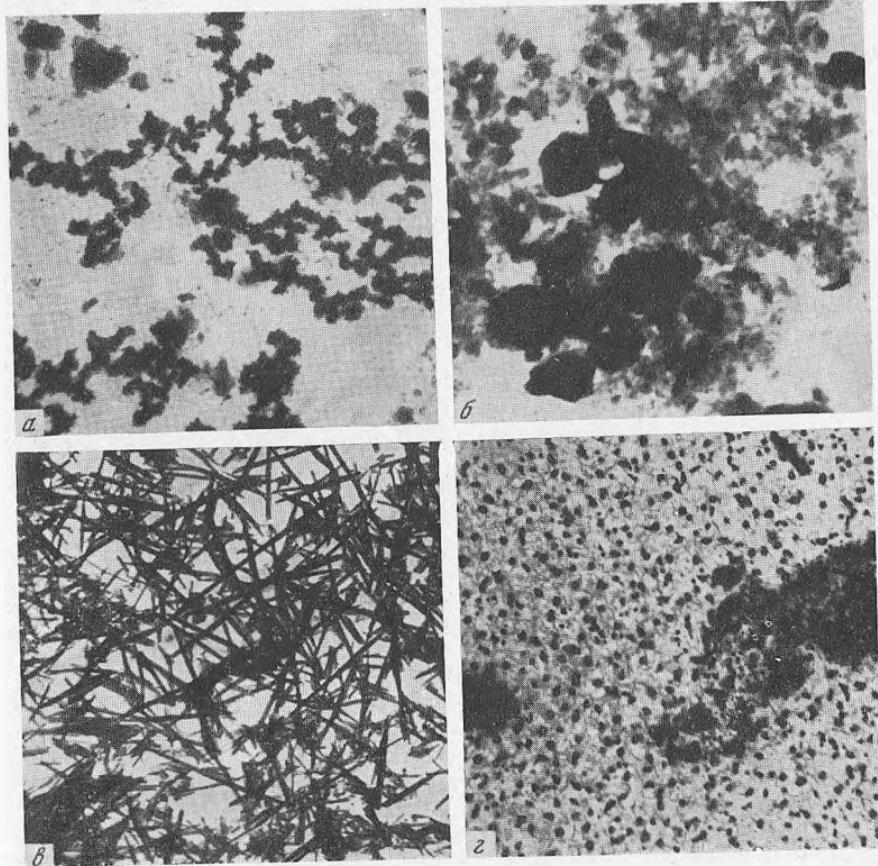
столику (б) и переворачивают на штифт (в). Подъемник снимают и операцию повторяют до перенесения всех сеток на штифты. Препаровальный столик накрывают стеклянным колпаком для предотвращения загрязнения сетки с пленкой-подложкой. На подсушеннную пленку-подложку наносят каплю супензии исследуемого образца.

Приготовление супензии

Способ приготовления супензий зависит от образца и целей исследования. Если изучается супензия фракции $<1\text{ мк}$, то препарат готовится путем разбавления супензии дистиллированной водой до слабой опалесценции. Каплю супензии наносят на сетку, покрытую пленкой-подложкой, высушивают и контролируют в световом микроскопе. Если фракция $<1\text{ мк}$ высушенна, то супензию готовят так. Берут навеску 0,1—0,2 г, смачивают в фарфоровой чашечке или в агатовой ступке 1—2 каплями дистиллированной воды и очень осторожно размешивают гладкой поверхностью агатового пестика или палочкой с резиновым наконечником до пастообразного состояния. Постепенно добавляя воду, супензию переносят в пробирку емкостью 15—25 мл. В супензию приливают 1—2 капли 5%-ного аммиака, содержимое перемешивают, пробирку закрывают пробкой и оставляют для отстаивания в штативе до следующего дня. На следующий день чистой пипеткой берут порцию супензии с глубины 5—7 см, каплями переносят во вторую чистую пробирку, разбавляют водой до нужной концентрации, а затем наносят на сетку с пленкой-подложкой.

Практика показала, что удобно во вторые пробирки сначала налить определенный объем дистиллированной воды, а затем каплями приливать супензию. Количество капель надо записывать. Таким путем будет легче приготовить супензию, добавляя или уменьшая количество капель в зависимости от того, была ли она густой или слишком разбавленной первоначально.

В случае необходимости супензию готовят из почвы в целом. Для этого проверяют образец на содержание легкорастворимых солей и на вскипание. Готовить супензию из засоленных образцов не рекомендуется. Разложение солей и карбонатов при нагревании образца в



Г а б л и ц а II. Электронномикроскопические снимки коллоидов, $\times 11\ 500$. Луговая солодь, глубина 37—47 см:
а — до удаления солей; б — после удаления солей.

Галлуазит $\times 20\ 000$:

в — до растирания; г — после растирания

колонке микроскопа приведет к ее загрязнению, коррозии. Кроме того, подлинный морфологический характер глинистых минералов из-за солей не будет выявлен. Наконец, соли способствуют агрегации глины. На приведенных микрофотографиях показано, как меняется картина при отмывании препарата от солей (фото-табл. II, а, б).

Растворимые соли можно удалить промыванием декантацией. Добавление новых порций дистиллированной воды для удаления солей производится до тех пор, пока не получится устойчивая в течение суток суспензия.

Для выявления биологических объектов суспензию лучше готовить из образца почвы в целом, а иногда из фракции 0,001—0,005 мм. Не рекомендуем проводить длительное растирание образца, так как можно нарушить морфологические особенности почвенных частиц и глинистых минералов. На приведенных фотографиях (фототабл. II, в, г) показано изменение формы частиц галлуазита при растирании в сухом виде в течение 2 час. Осторожное растирание образца в смоченном состоянии не приводит к нарушению формы.

Для большей устойчивости суспензий и равномерного распределения частиц полезно добавлять при растирании образца 1—2 капли 5%-ного аммиака. Особенно это важно в случае приготовления суспензий каолинита, галлуазита, краснозема и латерита.

Так как суспензии каолинита, галлуазита и некоторых почв неустойчивы, их берут для нанесения на сетку с пленкой-подложкой через 20—30 мин. после приготовления. Устойчивое положение стола, чистота рабочего места, аппаратуры и реактивов — залог успешного проведения электронномикроскопических исследований.

Реактивы. 1. Фото- или кинопленка. 2. Амилацетат. 3. Спирт-реактификат. 4. 5%-ный раствор аммиака. 5. Дистиллированная вода.

Оборудование. 1. Кристаллизатор диаметром 15—20 см и высотой 10—20 см. 2. Пробирки стеклянные с пробками. 3. Бюксы стеклянные. 4. Чашечки фарфоровые диаметром 5—7 см. 5. Ступка агатовая или яшмовая диаметром не более 7 см. 6. Пипетки. 7. Предметные стекла. 8. Стеклянные колонки. 9. Пинцеты с остро отточенными концами. 10. Коленчатые подъемники. 11. Сетка металлическая. 12. Пробойник (типа дырокола). 13. Иголки монтировочные. 14. Столик препаратальный. 15. Микроскоп световой. 16. Груша резиновая.

Фотоматериалы. Чаще всего в электронной микроскопии применяются диапозитивные и электронографические пластиинки со светочувствительностью 0,7—1 и 8—11 ед. ГОСТ соответственно.

Проявитель состоит из двух отдельно приготовленных растворов.

Первый раствор. Сульфит натрия безводный 80 г, метол 3,6 г, гидрохинон 8 г, калий бромистый 2 г, вода дистиллированная 1000 мл.

Второй раствор. Сода безводная 70 г, вода дистиллированная 900 мл.

Перед проявлением оба раствора смешивают в равных количествах.

Закрепитель. Гипосульфит 100 г, метабисульфит калия 14 г, вода дистиллированная 400 мл.

МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА КРУПНЫХ ФРАКЦИЙ

Минералогический анализ крупных фракций почв проводится со следующими целями.

1. Чтобы выяснить происхождение почвы: из местных пород или же перенесенных из других районов. В этом случае присутствие характерного комплекса минералов позволяет судить о том, какие породы явились источником почвообразующего материала. Внешний вид минералов (степень окатанности, штриховка на поверхности зерен, пленки на них и др.) до некоторой степени указывает на условия переноса и отложения обломочного материала, иногда характеризует физико-географическую обстановку на данной территории в прошлые эпохи.

2. Для установления однородности или двучленности почвенного профиля.

3. Отдельные, наиболее устойчивые минералы (циркон, иногда кварц) используют в качестве индикаторных при расчетах количеств веществ (например, глины), которые образуются, переносятся и накапливаются в почвенных горизонтах под влиянием почвообразовательного процесса.

4. Для суждения о характере и интенсивности процессов выветривания.

5. Для оценки потенциальных резервов питательных веществ, заключенных во многих минералах (например, калий в полевых шпатах и слюдах, фосфор в апатите и др.). Многие минералы содержат разные микроэлементы.

6. Для объяснения физических свойств почв.

Изучение и количественное определение минералов фракции $> 0,001 \text{ mm}$, выделенной мокрым просеиванием и отмучиванием, осуществляется при помощи поляризационного микроскопа и бинокуляров. Петрографы-мине-

ралоги исследуют чаще всего фракции 0,25—0,1 и 0,1—0,01 мм, наиболее богатые минеральными видами и легче всего определяемые под обычным световым микроскопом. Минералогический анализ почв проводится, в зависимости от поставленных задач, или для некоторых (преобладающих или заключающих специально изучаемые минералы) размерных фракций, или для всех фракций, кроме илистой. Выделению фракций посвящена специальная статья Н. И. Горбунова в настоящей книге (стр. 5—15).

Подготовка к определению минералов во фракции $>0,25$ мм

Минеральный состав этой фракции, состоящей в значительной мере из обломков пород, определяют под бинокулярной лупой или при помощи стереоскопических микроскопов МБС-1 или МБС-2. Для этого навеску 0,2—0,3 г фракции $>0,25$ мм разделяют под бинокуляром препаровальной иглой по минералам, отделяя обломки пород, взвешивают и рассчитывают их процентное содержание. При описании минералов, которое под бинокуляром проводится в отраженном свете, обращают внимание на их окраску, характер поверхности (чистая или с пленками, мешающими определению минералов, гладкая или с царапинами и коррозированная) и форму зерен (степень окатанности, изометричности). Если нужно уточнить характер минерального зерна, его извлекают пинцетом или иглой, конец которой смочен водой или глицерином, переносят на предметное стекло и рассматривают под микроскопом; при этом зерно можно обработать реактивом, раздавить между двумя предметными стеклами и изучить в иммерсии. Для определения количественного соотношения минералов в самих обломках пород из них готовят шлифы, которые просматривают под микроскопом, пользуясь для подсчета минералов окуляром с измерительной линейкой или сетчатым окуляром-микрометром. В первом случае измеряют суммарную длину отрезков, приходящихся на каждый из минералов, просматривая несколько полей зрения; чем больше просмотрено полей, тем точнее подсчет. Во втором случае измеряют площадь по числу клеток, покрывающих тот или другой минерал. Полученные

величины суммируют и количество каждого минерала рассчитывают в процентах от этой суммы.

Когда зерна обломочных минералов покрыты пленками вторичных продуктов, мешающими их определению, пленки нужно удалять химической обработкой. Следует применять возможно более мягкие обработки, не затрагивающие самого минерала. К ним относится обработка 5—7%-ным раствором уксусной кислоты без нагревания или со слабым подогревом на водяной бане в случае карбонатного цемента и с подогреванием в случае железистого цемента. При малой эффективности таких обработок пользуются более сильными реактивами: 5—10%-ной HCl без нагревания для удаления кальцита и с нагреванием для удаления доломита или сидерита. Для снятия пленок из гидроокислов железа проводят кипячение в 10—20%-ной HCl. Опаловые пленки можно снять слабым раствором едкой щелочи (1—2%-ный раствор NaOH). Глинистые пленки снимают, нагревая образец в дистиллированной воде.

Фракция 0,25—0,01 мм

Количественное определение минералов в этой фракции проводится под поляризационным микроскопом. Если достаточно иметь ориентировочное представление о минералогическом составе, то просмотр и подсчет минералов проводят непосредственно во фракциях. Такие данные будут мало надежными в отношении минералов, находящихся в образце в малых количествах; единично встречающиеся минералы могут даже не попасть в изучаемый препарат и не быть учтены.

Для более точного количественного определения минералов их разделяют по удельным весам (гравитационный анализ) тяжелыми жидкостями. Петрографы-минералоги обычно проводят разделение на две фракции: тяжелую (уд. вес $> 2,7$ — $2,8$), в которой сосредоточиваются содержащиеся в малых количествах акцессорные минералы, и легкую (уд. вес $< 2,7$ — $2,8$), в которую попадают так называемые пордообразующие минералы, представляющие основную массу пород и почв. Для более точных исследований и подсчетов эту фракцию разделяют на две-три или больше фракций в зависимости от задачи исследования. В лаборатории минералогии

почв Почвенного института при детальных минералогических исследованиях разделение минералов проводят с жидкостями удельных весов 2,20; 2,58; 2,63; 2,67; 2,72; 3,00. Во фракцию с уд. весом $<2,20$ отходят органические остатки, аморфный кремнезем (фитолиты, скелеты диатомовых водорослей, обломки спикулей губок), ряд солей и других минералов. Во фракцию 2,20—2,58 выделяются в основном глинистые минералы, калий-натриевые полевые шпаты и некоторые другие. Фракция 2,58—2,63 состоит преимущественно из кислых плагиоклазов; в меньших количествах в нее попадают кварц, халцедон, глинистые и другие минералы. Фракция 2,63—2,67 содержит главным образом кварц; в нее попадают также средние плагиоклазы. Фракции 2,67—2,72 и 2,72—3,00 составляют слюды, хлориты, основные и соссюритизированные плагиоклазы и др.; в первую из них попадает кальцит, во вторую доломит. Во фракции $>3,00$ концентрируются тяжелые минералы: циркон, рутил, гранат, эпидот, цоизит, амфиболы, пироксены, турмалин, дистен, апатит и многие другие.

Для разделения минералов наиболее широко применяются жидкость Туле и бромоформ.

Жидкость Туле продается в готовом виде или может быть приготовлена растворением смеси HgJ_2 и KJ в дистиллированной воде: 620 г HgJ_2 + 500 г KJ + 180 см³ H_2O смешивают в фарфоровой чашечке на водяной бане при 80°. Остудив, жидкость фильтруют через плотный фильтр. Она медленно фильтруется и требует применения вакуумной установки, например с водоструйным насосом. Удельный вес такого раствора составляет около 3,17—3,19. Для его уточнения пользуются пикнометром или набором ареометров. Положительное качество жидкости Туле — ее легкая растворимость в воде, что позволяет составить набор жидкостей с требуемыми удельными весами. Пленки этой жидкости на зернах минералов легко отмываются водой. Недостаток жидкости Туле — сильная ядовитость. Поэтому, несмотря на ее нелетучесть, работать лучше под тягой, избегая попадания на кожу. Жидкость Туле активно воздействует на металлы, сульфиды, глинистые минералы и органические вещества.

Вместо жидкости Туле можно употреблять менее токсичную жидкость М-45, предложенную сотрудником Ленинградского текстильного института С. М. Мазуро-

вым, представляющую водный раствор $\text{BaJ}_2 \cdot \text{CdJ}_2$ с удельным весом 3,0.

Бромоформ CHBr_3 — бесцветная жидкость с удельным весом 2,85—2,90. Достоинства ее — легкая фильтруемость и химическая нейтральность, недостатки — легкая испаряемость, сильный запах, разлагаемость под действием света, несмешиваемость с водой. Поэтому разделение минералов производится в закрытых воронках, а промывают их спиртом-ректификатом, бензолом или эфиром. Хранят бромоформ в темных склянках. Бромоформ, разведенный псевдокумолом до нужных удельных весов, применяют для разделения естественных, ничем не обработанных образцов почв при изучении водорастворимых минералов.

Из реже применяемых жидкостей можно назвать йодистый метилен, жидкости Сушина — Рорбаха, Клейна, Клеричи и другие, а также раствор тяжелых солей.

Чтобы приготовить жидкость определенного удельного веса, тяжелые жидкости разбавляют водой (Туле, М-45) или псевдокумолом (бромоформ) по формуле

$$V_2 = V_1 \frac{d_1 - D}{D - d_2},$$

где V_2 — объем добавляемого растворителя; V_1 — объем исходной жидкости; d_1 — удельный вес исходной жидкости; d_2 — удельный вес растворителя, D — требуемый удельный вес.

Удельный вес приготовленной жидкости проверяют пикнометром или ареометром.

При погружении образца в тяжелую жидкость более тяжелые по сравнению с ней зерна падают на дно сосуда (группа тяжелых минералов), а более легкие всплывают на поверхность (группа легких минералов). Зерна минералов, имеющие удельный вес, очень близкий к удельному весу жидкости, будут находиться во взвешенном состоянии. Чем крупнее зерна минералов и больше разница в удельных весах тяжелых и легких минералов, тем быстрее и лучше происходит их разделение. Для разделения берут 2—5 г образца; при малых навесках разделение наиболее полное, но дает малый выход тяжелой и самой легкой фракций. Выделение фракций ведут последовательно от легких к тяжелым или наоборот.

Разделение можно проводить в любом стеклянном или фарфоровом сосуде. При работе с бромоформом можно использовать воронку с резиновым отводом и зажимом. Наиболее удобны делительные воронки конической формы диаметром 3—5 см с притертой пробкой, исключающей испарение жидкости. В воронку на одну треть наливают тяжелую жидкость, затем при помощи маленькой химической воронки переносят навеску разделяемого образца так, чтобы материал попал в середину воронки, и доливают тяжелую жидкость. Если частицы прилипают к стенкам воронки, по ней осторожно постукивают пальцем, пока они не окажутся в жидкости. Для того чтобы зерна могли распределиться в жидкости по удельному весу, необходимо на некоторое время оставить воронку в покое. Перемещение частиц 0,25—0,1 мм заканчивается через 6—12 час., частицы 0,05—0,01 мм перемещаются в течение суток и разделяются хуже. Для ускорения процесса П. П. Авдусин и В. П. Батурин (1930) рекомендовали применять автоматический встряхиватель. Когда разделение минералов закончено, осторожно открывают кран и жидкость с тяжелыми минералами выливают в обыкновенную воронку с гофрированным фильтром или (в случае вязкой жидкости) в биохнеровскую воронку, соединенную с водоструйным насосом. Жидкость с оставшимися легкими минералами переносят на другую воронку. Минералы на фильтре промывают, высушивают в сушильном шкафу и взвешивают на аналитических весах. Обычно пользуются одновременно несколькими воронками.

П. М. Новиков (1950) предложил особый сосуд для слияния легкой фракции, позволяющий значительно сократить время разделения и исключающий возможное загрязнение тяжелой фракции частицами легкой фракции.

Быстрее и чище, чем на воронках, происходит разделение минералов на центрифугах, для чего используют или проточные, или пробирочные центрифуги.

Разделение на пробирочной центрифуге производится следующим образом. Навески в 1 г помещают в восемь пробирок с коническим дном емкостью по 20 мл, на которых написан номер образца, и заливают тяжелой жидкостью, не доливая ее приблизительно на 1 см до

края. Пробирки отстаивают в течение 5 мин. В это время заготовляют фильтры (с номером образца) и вставляют их в стеклянные химические воронки, которые опускают в стаканы емкостью по 150 см³. После отстаивания пробирки попарно уравновешивают, вставляют во вкладыши центрифуги, крышку центрифуги герметически закрывают и включают мотор. Категорически запрещается пользоваться центрифугой при открытой крышке и работать на ней при неполной нагрузке. Неиспользуемые гнезда надо загрузить балластом, например пробирками с водой. Вставив вилку в розетку, медленно, с паузами передвигают рычаг реостата до необходимого числа оборотов. Разделение продолжается 6 мин. Легкая фракция поднимается наверх, образуя пробку, тяжелая оседает на дне пробирки. Сливая легкую фракцию на фильтр, нужно быстро вращать пробирку, чтобы тяжелая жидкость отмыла ее стенки. Если на стенках осталась часть фракции, пробирку снова заливают тяжелой жидкостью и повторяют весь процесс деления сначала. На повторное деление требуется не более 3—4 мин. Если на стенках оседает очень мало легкой фракции, то маленьким кусочком фильтра осторожно вытирают стенки пробирки. Фильтр с легкой фракцией вынимают из воронки и вставляют в другую (над другим химическим стаканом); при помощи резиновых баллончиков (груш) фильтр с образцом тщательно промывают теплой дистиллированной водой (при использовании жидкости Туле) до тех пор, пока вода не станет чистой. Фильтры с легкой фракцией сушат в шкафу. Осевшую на дно пробирок тяжелую фракцию вымывают теплой дистиллированной водой, высушивают, пересыпают в пакетики, взвешивают и подсчитывают процентное содержание фракций.

Использованные, разбавленные растворителями тяжелые жидкости можно восстановить до первоначального удельного веса. Жидкость Туле восстанавливают выпариванием. Смесь бромоформа со спиртом помещают в большую делительную воронку и заливают дистиллированной водой. Спирт постепенно выщелачивается водой, а бромоформ скапливается на дне воронки и сливается через кран в другой сосуд. Если он мутный из-за присутствия захваченных им капелек воды, то в него опускают кусочки негашеной извести и затем отфильтро-

вывают. Удельный вес восстановленных тяжелых жидкостей проверяют ареометрами или пикнометром.

При расчете количественных соотношений фракций сумма их весов принимается за 100%; потери при разделении в тяжелых жидкостях не учитываются, но при аккуратной работе они составляют очень небольшие величины.

В таблице приведен расчет содержания фракций разного удельного веса в процентах от веса фракции 0,25—0,10 мм, которая в данном примере составляет 24,28% от веса образца и от веса всей почвы.

Расчет содержания фракций

Фракция, d	Вес фракции, г	% от фракции 0,25—0,10 мм	% от всей почвы
$>2,72$	0,0534	2,68	0,65
2,72—2,67	0,0654	3,28	0,80
2,67—2,63	1,2800	64,29	15,61
2,63—2,58	0,3402	17,09	4,15
2,58—2,20	0,1690	8,49	2,06
$<2,20$	0,0828	4,17	1,01
Сумма	1,9908	100,00	24,28

Определение минералов тяжелой фракции уточняется при их предварительном разделении на группы по магнитным свойствам. Минералы, обладающие сильными магнитными свойствами, можно выделять из тяжелой фракции при помощи обыкновенного магнита. Образец распределяют тонким слоем на стеклянной пластинке. Магнит завертывают в папиросную бумагу и проводят им по рассыпанному образцу. Магнитные зерна отстают от бумаги после удаления из нее магнита. Их количество определяют взвешиванием.

При помощи электромагнитного сепаратора СЭМ-1 можно выделять не только сильно магнитные минералы, но и минералы с меньшей магнитной восприимчивостью. Последние могут быть разделены на ряд мономинеральных фракций изменением напряжения магнитного поля. Сепарация происходит тем лучше, чем крупнее зерна.

Фракция 0,01—0,001 мм

Идентификация и количественные определения минералов фракции 0,01—0,001 *мм* под поляризационным микроскопом значительно затруднены и мало точны. Разделение по удельным весам происходит менее совершенно, чем более крупных фракций, и при фильтровании большая часть зерен задерживается в порах фильтра; при этом соотношения между разными видами минералов не изменяются существенным образом.

Для уточнения определения минералов в этих фракциях следует пользоваться рентгенографическим и термическим методами, позволяющими производить количественное определение кварца и карбонатов. Для облегчения распознавания калиевых полевых шпатов и плагиоклазов в смеси с кварцем предложены разные варианты окрашивания химическими реактивами после травления их поверхности парами HF.

Известны приемы, облегчающие определение минералов в тонких фракциях песка и пыли: сухое и мокрое просеивание через особые сита с круглыми и щелевидными отверстиями различных размеров до 61 *мк*; просмотр минералов в тяжелых жидкостях под микроскопом, в которых одни минералы всплывают на поверхность, другие погружены в жидкость; приготовление препаратов, в которых все частицы находятся в одном фокусе; исследования под микроскопом при помощи специальных компенсаторов и фазовоконтрастной установки и др.

Определение минералов

Для изучения и подсчета минералов фракций различного удельного веса готовят препараты. Чтобы получить постоянные препараты, на предметное стекло равномерно и негусто насыпают небольшое количество минералов данной фракции, наносят на покровное стекло каплю разогретого канадского бальзама и покрывают этим стеклом препарат; покровное стекло слабо прижимают, выступивший по краям бальзам снимают нагретым лезвием бритвы. Для однократного использования препараты готовят так: предметное стекло увлажняют дыханием, насыпают на него зерна, покрывают покровным

стеклом и подводят каплю иммерсионной жидкости. Некоторые авторы рекомендуют применять желатину для закрепления зерен на предметном стекле. Для этого готовят два раствора: 1) 0,25 г желатины растворяют в 10 мл дистиллированной воды; 2) смешивают 10 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетона и 2 мл 2%-ного раствора формалина. На чистую стеклянную пластинку наносят первый раствор и сушат на горячей плитке при 75—80°. Затем на сухую желатину помещают 2—3 капли второго раствора и выдерживают пластинку на воздухе для частичного испарения раствора. Когда желатина станет липкой, на нее насыпают зерна исследуемых минералов и опять высушивают на плитке. Затем капают иммерсионную жидкость, накрывают покровным стеклом и проверяют показатель преломления. При смене иммерсионной жидкости препарат промывают ацетоном или CCl_4 .

Изучение незакрепленных зерен имеет свои преимущества. В этом случае на предметное стекло насыпают небольшое количество зерен исследуемой фракции и накрывают их покровным стеклом, под которое подпускают каплю иммерсионной жидкости. При наклонном положении столика и его вращении зерна свободно перемещаются в жидкости и их можно рассматривать в разных положениях. Для меньшего расхода иммерсионных жидкостей покровное стекло можно разделить на более мелкие части. Если в препарате находится всего одно зерно какого-либо минерала, для которого необходимо установить показатель преломления, то жидкость приходится менять в том же препарате. Для этого первую жидкость отсасывают из-под покровного стекла кусочком фильтровальной бумаги, а затем вводят под него новую жидкость.

В. Б. Татарским (1965) предложен способ быстрой смены жидкостей. На предметное стекло наклеивают конторским силикатным или другим kleem две полоски покровного стекла произвольной длины и шириной 5 мм на расстоянии 4—5 мм друг от друга, так чтобы между ними образовалось прямоугольное пространство площадью 3—4 × 5 мм. В этом пространстве монтируется иммерсионный препарат. Для этого туда помещается капля раствора 2—3 кручинок сахарного песка в 100 мл воды. Исследуемый материал распределяется в этой

капле и высушивается. Сверху накладывают покровное стекло так, чтобы оно опиралось на наклеенные стекла. Его ширина должна быть примерно такой же, как наклеенных стекол. После введения иммерсионной жидкости под покровное стекло ее избыток убирают фильтровальной бумагой. Для удаления жидкости из препарата надо приподнять тубус микроскопа и положить на предметное стекло рядом с покровным маленький отрезок фильтровальной бумаги (примерно 10×10 мм), затем пальцем отодвинуть покровное стекло вместе с кусочком фильтровальной бумаги на некоторое расстояние от наклеенных стекол. Вместе с покровным стеклом уходит и жидкость. Сняв ее с предметного стекла бумагой или тонкой тряпичкой и протерев покровное стекло, последнее накладывают на препарат. При таком способе в препарате остается еще меньше жидкости, чем при вытягивании ее из-под покровного стекла фильтровальной бумагой.

Для определения показателей преломления обычно применяют готовый набор из 98 иммерсионных жидкостей: из них следует подобрать такую, которая имеет одинаковый с минералом показатель преломления; для этого обычно приходится просматривать несколько препаратов с разными жидкостями, пока показатели преломления минерала и жидкости не совпадут. У некоторых минералов тяжелой фракции показатели преломления выходят за диапазон преломления жидкостей набора. Тяжелую фракцию обычно описывают в одной жидкости; удобно работать в жидкости с показателем преломления около 1,6—1,7, так как входящие в эту фракцию минералы большей частью хорошо распознаются и без точных измерений их показателей преломления. Следует помнить, что минералы тяжелой фракции при встряхивании легко сортируются по удельному весу, поэтому порции исследуемой фракции надо тщательно перемешать, лопаткой взять среднюю пробу и ровным слоем распределить на предметном стекле: лишнее не ссыпать, а ложкой сдвинуть в пакет или бюкс.

Приготовленный препарат бегло просматривают, намечают виды минералов, а затем начинают определять и описывать их. Всегда надо начинать с легко определяемых минералов (по окраске, плеохроизму, форме и другим признакам). Рудные минералы изучают в огра-

женном свете. Определение минералов в иммерсионных препаратах описано в ряде руководств, из которых наиболее обстоятельна книга В. Б. Татарского (1965).

После изучения и описания фракции проводят подсчет минералов. Для получения объективных данных, особенно в отношении минералов тяжелой фракции, содержащихся в малых количествах, следует просчитывать не менее 300 зерен. Дальнейшее увеличение числа подсчитываемых зерен существенно не увеличивает точность результатов. Для легких фракций, состоящих из двух-трех минералов, достаточно просчитать 100---200 зерен.

Ниже приведен список минералов, наиболее часто встречающихся в почвах и определяемых при полном минералогическом анализе.

Авгит	Гранат	Плагиоклазы (альбит, олигоклаз, андезин, лабрадор, битовнит, аортит)
Актиноолит	Диопсид	
Аллофан	Дистен	
Анатаз	Доломит	
Андалузит	Ильменит	Полугидрат
Апатит	Калий-натриевые полевые шпаты (ортоклаз, микроклин)	Псиломелан
Арагонит		Роговая обманка
Астраханит		обыкновенная и базальтическая
Барит	Кальцит	Рутил
Бемит	Кассiterит	Сerpентин
Биотит	Кварц	Сидерит
Бишофит	Клиноциозит	Силлиманит
Бруцит	Кордиерит	Ставролит
Вевеллит	Лепидокрокит	Тенардит
Вермикулит	Маггемит	Титанит
Вивианит	Магнетит	Тремолит
Галит	Марказит	Турмалин
Гематит	Мирабилит	Халцедон
Гетит	Монацит	Циркон
Гидрагиллит	Мусковит	Цоизит
Гиперстен	Оlivин	Шпинель
Гипс	Опал	Энстатит
Глауберит	Пирит	Эпидот
Глауконит	Пиролюзит	Эпсомит
Глаукофан		

Перед подсчетом все минералы, содержащиеся в данной фракции, вытасывают в столбик. Не определенные минералы не должны составлять больше 5—10%. В противном случае нужны дополнительные исследования для их идентификации. При подсчете препарат, находящийся в горизонтальном положении, передвигают рукой или препаратороводителем от одного края к другому. Считают или число зерен, или число делений линейки, занимаемых зернами, и против каждого минерала в списке записывают эти показатели. Затем их суммируют по минералам, находят общую сумму и, приняв ее за 100%, вычисляют процентное содержание каждого минерала. Если в одном препарате не хватает нужного количества зерен, то подсчет продолжают во втором, третьем и большем числе препаратов.

При неполном минералогическом анализе определяют содержание преобладающих минералов, остальные подсчитывают суммарно.

Л и т е р а т у р а

- Авдусин П. П., Батурина В. П. Опыт методики исследования механических осадков. Труды АзНИИ. Баку, 1930.
- Кигай В. А. Об опыте применения метода окрашивания калиевых полевых шпатов.— Изв. АН СССР, серия геолог., 1960, № 3.
- Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. М., «Недра», 1965.
- Логвиненко Н. В. Петрография осадочных пород (с основами методики исследования). М., «Высшая школа», 1967.
- Мильнер Г. Б. Петрография осадочных пород. Т. I, II. М., «Недра», 1968.
- Новиков П. М. Новое в методике разделения минералов по удельному весу.— Почвоведение, 1950, № 4.
- Парфенова Е. И., Ярилова Е. А. Минералогические исследования в почвоведении. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Преображенский И. А., Саркисян С. Г. Минералы осадочных пород. М., Гостоптехиздат, 1954.
- Татарский В. Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. М., «Недра», 1965.
- Татарский В. Б. Усовершенствованный иммерсионный препарат.— Зап. Всесоюзн. минералог. об-ва, II серия, 1966, 95, вып. 5.
- Фролов В. Т. Руководство к лабораторным занятиям по петрографии осадочных пород. Изд-во МГУ, 1964.

Н. И. ГОРБУНОВ, З. В. ФИЛИППОВА

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ШЛИФОВ

Микроморфологическим методом можно выявить детали строения почвы, определить присутствие в ней отдельных зерен первичных минералов и органических веществ, установить степень разрушения минералов и разложения органических веществ, размер, форму пор и характер их заполнения мелкими корнями, выбросами животных, полуторными окислами, солями, коллоидами, илом и т. п., а также некоторые индивидуальные минералы, микроструктуру почв, характер связи органических веществ с минеральными.

Микроморфологический метод целесообразно применять в комплексе с другими методами, что повышает его ценность и достоверность выводов.

Результаты микроморфологического изучения позволяют сделать некоторые выводы об агрофизических свойствах почв, водном, солевом и биологическом режимах. В ряде случаев микроморфология помогает решать вопросы генезиса и классификации почв.

В микроморфологическом методе в качестве объекта описания берут тонкую пластинку (шлиф) толщиной 0,02—0,03 мм, которую рассматривают в поляризационном микроскопе при увеличении от 50 до 300 раз.

Микроморфологические исследования начинают с отбора образцов из почвенного профиля. Важно при этом выбрать наиболее типичные пробы. Число повторностей зависит от сложности почвенного профиля и конкретных задач, которые предполагают решить. Если требуется определить формы и характер расположения карбонатов, то необходимо взять образцы из всех точек, где видны выцветы солей или где их присутствие можно предположить, но они не видны глазом или обнаруживаются лишь с помощью кислоты. Чем больше образцов, тем полнее информация. При отборе образцов надо об-

ращать внимание на природные условия залегания почв и морфологию профиля.

Для микроморфологических исследований образцы отбирают в специальные коробочки (можно спичечные) со строгим соблюдением естественного сложения почв. Бурением брать такие образцы нельзя. К пробам прикладывается этикетка, а в журнале делаются краткие описания: место взятия, морфология профиля, природные условия и т. п.

Следующие стадии микроморфологического исследования состоят в изготовлении тонкого шлифа, приклеивании его на стекло и просмотре под микроскопом. Наиболее трудная и ответственная операция — подготовка шлифа из взятой пробы. Приготовить шлиф из твердой породы (гранит, базальт) проще, чем из рыхлой породы и почвы.

Для приготовления шлифа берут образец высушенной в лаборатории почвы приблизительно размером $3 \times 2 \times 2$ см. Целесообразно получить шлиф в нескольких направлениях по отношению к профилю почвы. Направление плоскости шлифования необходимо отметить цветным карандашом или ниткой.

Если образец мал по размеру, то желательно его пропитать цемент-фосфатом. Консистенция цемента должна быть такой, чтобы можно было приготовить влажный шарик. Этот цемент осторожно втирают в образцы и сушат 2 часа. Зафиксированные таким образом образцы кладут в лоток с ячейками; туда же помещают этикетку.

Для закрепления образцов употребляют разные по густоте цементы. Менее густой цемент готовят следующим образом: в стакан насыпают измельченную канифоль и заливают ксилолом с таким расчетом, чтобы слой ксилола на 2 см превышал уровень канифоли. В более густом цементе ксилол должен быть на 1—2 см ниже уровня канифоли. Смесь канифоли с ксилолом следует осторожно нагреть на плитке, покрытой асбестом, помешивая и не допуская кипения.

Остуженную смесь (цемент) наливают в фарфоровые чашки с плоским дном, туда же кладут приготовленные для шлифования комки почвы в том порядке, в каком они расположены в лотке с этикетками, и заливают остуженным менее густым цементом. Если комки

распадаются от цементирующей жидкости, то их следует завертывать в марлю.

Образцы с цементирующей смесью оставляют для пропитки в течение 2 час. на воздухе в вытяжном шкафу и проваривают в течение 12 час. при 119—120°. Конец проварки определяют по состоянию канифоли. Если капля канифоли после остывания растирается в порошок, то проварку можно закончить; если образуется тягучая масса, проварку следует продолжать. После проварки чашку переносят на слабо нагретую плитку и комки почвы помещают в те же ячейки лотка для охлаждения. Через 2 часа почва остынет, и тогда можно приступить к шлифованию на станке. К станку надо иметь два диска: грубый и тонкий.

Сначала шлифуют с грубым порошком № 150 или № 180. Для этого смешивают в миске 100 г порошка и 150 г глицерина, наносят смесь зубной щеткой на вращающийся грубый диск станка и прикладывают образец к диску для шлифования намеченной плоскости комка почвы.

После шлифования одной плоскости шлифуют в меньшей степени вторую, параллельную плоскость. Расстояние между отшлифованными плоскостями должно быть 5—7 мм. Затем образцы промывают 2 раза глицерином при помощи зубной щетки. Сначала промывают слабо отшлифованную плоскость, потом боковые стороны, наконец интересующую плоскость. Промытые образцы насухо протирают чистой тряпкой (тонким полотенцем) и сушат на воздухе 7—8 час. После грубого шлифования станок и диск тщательно промывают и вытирают.

Теперь надо приступить ко второй проварке. Эта операция аналогична первой, но в этом случае употребляют более густой цемент. После второй проварки производится второе шлифование на более ровном диске с порошком М-20 или М-28; иногда приходится проваривать 3—5 раз и столько же раз шлифовать образцы.

Многократно проваренный и отшлифованный образец надо подготовить к наклейке. Для этого берут толстую стеклянную пластинку (толщина 2—5 см, диаметр 20—25 см) и выравнивают ее поверхность на шлифовальном станке с использованием сначала грубого порошка (№ 150, № 180), а затем тонкого (М-20). Оба порошка

предварительно замешивают с водой. Шлифование производится на ровном гладком диске. Когда стекло выровнено, на него наносят смесь 2—3 г порошка М-14, 5—6 см³ глицерина и круговыми движениями ровной стеклянной пробкой распределяют смесь на поверхности диска.

Теперь надо поверхность шлифа довести до совершенной степени выровненности. Для этого одну сторону шлифа, которая будет наклеиваться на предметное стекло, прижимают к стеклу и 7—8 раз делают круговое движение. Затем эту поверхность промывают глицерином, который удаляют зубной щеткой, а шлиф вытирают и сушат на воздухе. Выровненность поверхности проверяют с помощью лупы. На стекле выравнивание приходится делать несколько раз, при этом применяют тонкий порошок (М-10, М-7).

Наклеивают шлиф на матированное и выровненное предметное стекло. Матирование производят на станке с использованием диска с ровной поверхностью, на которую наносится смесь порошка М-20 и воды. Матирование делается только на одной стороне, после чего стекло промывают водой, протирают и сушат. На гладкой поверхности предметного стекла граверной иглой надписывают название образца, фамилию автора, дату.

Для наклеивания применяют пихтовый или канадский бальзам. Бальзам растирают в порошок, помещают в тигель, добавляют пять-шесть капель ксилола и ставят на слабо нагретую плитку. В тигель опускают стеклянную палочку для помешивания. После растворения бальзама тигель снимают, охлаждают, затем нагревают над газовой горелкой, делая при этом круговые движения тиглем.

Бальзам наносят на матированную поверхность предметного стекла и подсушивают на слабо нагретой плитке. Затем стекло с бальзамом накладывают на подготовленную поверхность шлифа. Через небольшой промежуток времени помещают на мгновение на нагретую плитку стеклом вниз, снимают с плитки и нажимом приклеивают. Лишний бальзам, выдавленный за границу шлифа, удаляют ланцетом и ножом бритвы. Надо избегать оставления пузырьков газов на поверхности склеивания.

После приклеивания одной поверхности шлифа надо подготовить другую поверхность и одновременно дове-

сти толщину шлифа до 0,02—0,03 мм. Описанные выше операции повторяют в том же порядке и с соблюдением указанных предосторожностей. На вторую поверхность шлифа наклеивают тонкое покровное стекло. При этом шлиф слегка нагревают на спиртовке, наносят тонкий слой бальзама, накладывают на шлиф чистое, слегка нагретое покровное стекло и прижимают.

Готовый шлиф промывают спиртом и на матированной поверхности пишут его номер, название образца, фамилию автора. Шлифы следует хранить в закрытых специальных коробках, чтобы избежать повреждения.

Необходимое оборудование, предметы, реактивы. 1. Станок с двумя дисками (грубый и тонкий) мотор со скоростью порядка 1400 об/мин. Шкаф сушильный, спиртовка, весы технические, эксикатор, стеклорез, электроплитки (обычная и чугунная). 2. Шлифовальные порошки: № 150, № 180, М-20—28, М-14, М-10, М-7, М-5. 3. Стекла предметные — 4×2,5 см, стекла покровные — 18×18 мм. 4. Ксилол, канифоль, глицерин, спирт, бальзамы пихтовый и канадский, цемент-фосфат, асбест, воск. 5. Термометры. 6. Стаканы, фарфоровые тигли, стеклянная толстая пластинка, растирочная пробка, чашки фарфоровые. 7. Щетки зубные, лезвия ножей, скальпель, игла граверная, пинцеты. 8. Тушь, чернила, тетради, карандаши, ручки. 9. Бязь, полотенце, халат. 10. Лотки с ячейками, коробки для хранения шлифов. II. Микроскоп поляризационный.

МЕТОДИКА МИКРОМОРФОЛОГИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПОЧВЕННЫХ ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ШЛИФОВ НЕНАРУШЕННОГО СТРОЕНИЯ

Шлифы должны представлять основные генетические горизонты почвенного разреза, а по возможности и весь почвенный профиль. Их следует делать ориентированными по вертикали и горизонтали, что имеет особое значение для почв, в которых происходит передвижение веществ главным образом в вертикальном направлении. Желательно иметь несколько повторных шлифов, во всяком случае не менее двух. При исследовании шлифов следует помнить, что они представляют собой срезы почвенного материала и потому дают представление о внутреннем, а не внешнем строении его микрочастей.

Прежде всего проводят беглый просмотр шлифов по всему профилю при наименьшем увеличении микроскопа для того, чтобы получить общее представление о микростроении почвы, его изменении с глубиной и выявить основные черты, на которые следует обратить особое внимание в дальнейших исследованиях. При изучении шлифов пользуются увеличением от 30 до 100 раз, а для рассматривания деталей — увеличением в 500 и более раз.

Описания шлифов целесообразно проводить в следующем порядке.

Окраска определяется в основном преобладающими составными частями почвы (указать, какими): гумусом, тонкодисперсной минеральной частью, первичными минералами, карбонатами и др. Отмечают равномерность окраски.

Характер микроложения: рыхлое или плотное. Чем обусловлено рыхлое микроложение: агрегированностью, трещиноватостью, наличием крупных растительных остатков, экскрементов мезофагов, солей. В случае плотного микроложения следует указать, расчленена ли почвенная масса трещинами и порами, каковы обособляемые ими микроотдельности (они большей частью угловатые, часто называемые фрагментарными).

Агрегированность. Каково строение микроагрегатов: простые (т. е. первого порядка) или сложные, состоящие из более мелких

частиц, которые в свою очередь могут быть составными (т. е. второго, третьего или более высоких порядков). Форма микроагрегатов, четкость их контуров (ровные или неровные, окружены гумусовыми или глинистыми пленками); основное цементирующее вещество: гумус, карбонаты, окислы железа и др.

Пористость: межагрегатная, внутриагрегатная, в неагрегированном материале. Конфигурация пор: поры-трещины, биогенные по-ры-ходы корней и мезофауны, имеющие более или менее округлую форму в поперечном срезе и удлиненную в продольном; разветвленные, круглые, образованные выделяющимися пузырьками газов и др.; их направление, размеры, ширина микротрещин. В последнее время для более объективного количественного изучения микроагрегированности и порозности, т. е. микроструктурного состояния почвы, применяется так называемая микроморфометрия, разработанная В. Кубиеной с сотр. (Die Mikromorphometrische Bodenanalyse, 1967). Изображение шлифа проектируется на матовый экран, фотографируется, и на получаемых фотограммах проводятся различные измерения.

Органическая часть почвы. Растительные остатки в корневых ходах и в почвенной массе, их относительное количество, степень и характер разложения, окраска, степень сохранности клеточного строения тканей, их побурение, обугливание, гумификация. Разрушение растительных остатков микроорганизмами (грибами, бактериями) и мезофауной. В шлифах различают грибную флуору, гифы, плодовые тела, споры, грибную ткань, дрожжи и колонии некоторых бактерий. По формам и размерам экскрементов можно до некоторой степени судить об участвующих в разрушении органического материала беспозвоночных; так, например, у клещей они имеют овальную форму и размеры 0,04—0,1 мм (фототабл. III), у коллембол — цилиндрическую и размеры 0,05—0,2 мм.

Аморфный гумус: его окраска, состояние (скоагулированное или диспергированное), распределение. Наличие мелких углистых частиц.

В зависимости от характера органической части различают разные формы гумуса (по Кубиене): грубый гумус, представленный главным образом слабо разложившимися растительными остатками, модер — сильно разложившиеся в основной своей массе, но не полностью гумифицированные остатки с большим количеством экскрементов мезофауны — и мульль — буровато-черная органо-минеральная масса, в которой аморфный гумус и глина тесно связаны между собой и почти не содержат неразложившихся растительных остатков; агрегаты муля представляют выбросы дождевых червей.

Минеральный скелет почвы. Описывают присутствующие в почвах минералы и обломки пород, указывают размеры преобладающих наибольших зерен, их форму (остроугольная, полуокруглая, окатанная, правильная кристаллическая и т. п.). Для более точной минералогической характеристики скелета шлифы изучают под поляризационным микроскопом. Следует обращать внимание на характер изменения отдельных минералов: их коррозию, переход в глинистые продукты, окислы железа и др.

Биолиты. К ним относятся минералы, образующиеся в организмах и попадающие в почву с их остатками. Наиболее распространены опаловые фитолиты злаковой растительности. Кристаллы веевелита (щавелевокислого кальция) сохраняются лишь внутри сла-

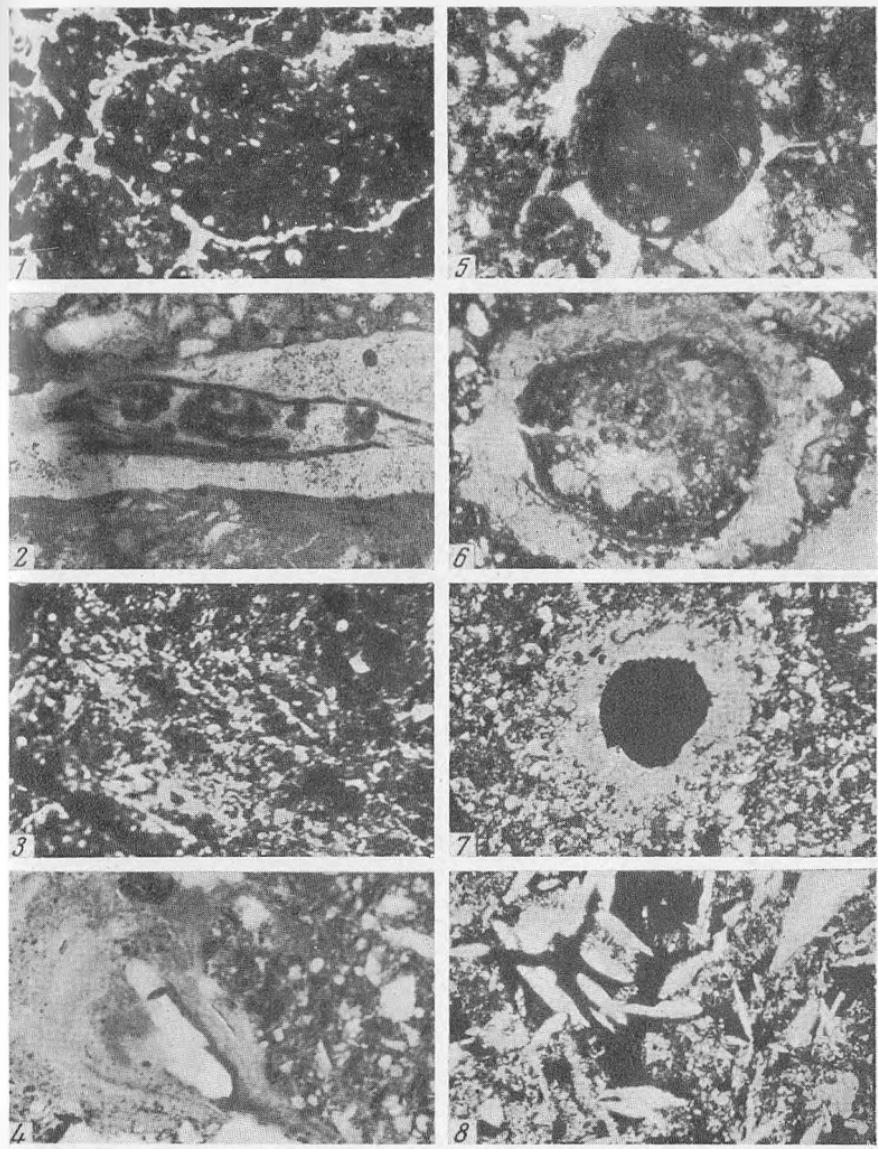


Таблица III

1 — микроагрегаты чернозема. Ув. 50; 2 — экскременты клещей в растительном остатке. Ув. 50; 3— волокнисто-струйчатая ориентированная глинистой части основной почвенной массы. Ув. 50; 4 — затек в поре однородной высокодисперсной глины. Ув. 50; 5 — гумусо-железистая микроконкремция. Ув. 50; 6 — железистые диффузионные кольца Ув. 50; 7— микросфернистый кальцит вокруг поры. Ув. 50; 8 — кристаллы гипса в порах и внутри почвенной массы. Ув. 50.

бо разложившихся растительных остатков. Скелеты диатомовых водорослей разных видов встречаются в поверхностном слое большинства почв, в больших количествах они присутствуют в некоторых почвах с избыточным поверхностным увлажнением (болотные, солиди и др.). Обломки спикуль губок обнаруживаются в виде единичных экземпляров обычно в нижних горизонтах почв (Парфенова, Ярилова, 1962).

Илистая часть почвы (плазма, по Кубиене). Состояние ила: закрепленный (скоагулированный) или диспергированный и способный передвигаться. Равномерное или в виде скоплений распределение среди скелета; изотропный или анизотропный. При скрещенных николях изучают картины оптической ориентировки анизотропного глинистого вещества.

Брюер (1964) предложил классификацию микростроения глины основной почвенной массы (но не подвижной натечной глины). Он выделил ряд основных групп микростроения глин. 1) Глина с беспорядочным чешуйчатым (крапчатым) микростроением. 2) На основном фоне глины с чешуйчатой ориентацией выделяются участки с направленной волокнистой, полосчатой ориентацией глинистого вещества (фототабл. III, 3). Брюер различает несколько подгрупп такого микростроения; указанные участки могут иметь островной, изолированный, характер или прилегать один к другому (мозаичное микростроение); полосчатая ориентировка глины наблюдается по краям микропор и вокруг поверхностей минеральных зерен, причем она параллельна этим поверхностям; такая ориентировка также встречается и в межпоровом пространстве в виде удлиненных волокон; некоторые из них расположены в одном направлении, или имеется две или три системы таких зон, направленных под разными углами друг к другу (в частности, под прямыми, что создает решетчатое микростроение ориентированной глины). Глина может обладать также спутанно-волокнистым (спутанно-полосчатым) микросложением. 3) Глина слабоанизотропна, что обнаруживается только при больших увеличениях. 4) Глина изотропна и при наибольших увеличениях.

В отечественной литературе употребляются следующие обозначения микростроения оптически ориентированных глин, сводка которых дана Т. Д. Морозовой (1965): 1) чешуйчатое (беспорядочно расположенные «чешуйки» из глинистых частиц); 2) спутанно-волокнистое, спутанно-полосчатое; 3) перекрестно-волокнистое — чешуйки образуют волокна (полосы) с одинаковой ориентировкой глинистых частиц, расположенные под углом друг к другу; если угол прямой, то микростроение перпендикулярно-волокнистое или сетчатое; 4) параллельное микростроение — глинистые частицы и агрегаты ориентированы в одном направлении; его разновидность — параллельно-волокнистое микростроение; 5) кольцевое — концентрические полоски из оптически ориентированной глины вокруг агрегатов, минеральных зерен, микроортстейнов; 6) натечное — натеки ориентированного волнисто-погасающего глинистого вещества по стенкам пор, трещин, корневых ходов (фототабл. III, 4), в виде склеруповатых заполнений почвенных полостей. Эту глину Брюер относит к новообразованиям (глинистые кутаны). Ориентированная глина обнаруживается и в конкреционных образованиях. Следует обратить внимание на окраску, плеохроизм, степень однородности, характер примесей (гумус, окислы железа, карбонаты) в глине. Можно проводить ориентировочный подсчет площади шлифа, занятой такой глиной.

Новообразования окислов, гидроокислов и солей, среди которых можно выделить ряд характерных групп.

1. Выделения окислов и гидроокислов железа и марганца в виде стяжений (фототабл. III, 5), конкреций концентрического строения (часто совместно с тонкой глиной и гумусом), диффузионных колец (фототабл. III, 6), бесформенных пятен и разводов; отмечаются размеры этих выделений, на характер, примерное количество.

2. Карбонаты. Формы кальцита: микрозернистый (кристаллы — от субмикроскопических размеров до нескольких микрон, большей частью неправильной формы) и мелкозернистый (*зерна разнообразной формы размерами 0,05—0,1 мм*), рассеянный в почвенной массе в виде скоплений по порам и внутри них (фототабл. III, 7); люблинит — игольчатая форма кальцита — вырастает из стенок пор и образует в них войлокообразные скопления. Доломит встречается в виде кристаллов более или менее правильной ромбоэдрической формы, размерами обычно до 0,05 мм, редко рассеянных в почвенной массе. Биогенные формы карбонатов — обломки раковин организмов; моллюсков, фораминифер, известковых водорослей и др.

3. Гипс — одиночные кристаллы линзовидной или приближающейся к ней формы, их скопления в порах, а также плотная мозаика кристаллов неправильной формы (фототабл. III, 8). Следует иметь в виду, что при изготовлении шлифов гипс переходит в полуgidрат, приобретает волокнистое строение, в связи с чем несколько изменяются его оптические свойства.

На основании наблюдений в шлифах делаются заключения генетического характера, а также о свойствах почв, имеющих практическое значение. Сопоставление микроморфологических описаний с данными, полученными другими методами, позволяет значительно уточнить выводы.

При исследовании шлифов важно увидеть дефекты, возникающие при их изготовлении. К ним относятся нарушения естественного сложения почвы в некоторых, главным образом краевых участках, наличие мелкозернистого абразива преимущественно в порах, посторонних, ярко светящихся при скрещенных николях кристаллов, иногда образующихся в процессе проварки в канифоли. Ниже приведен пример микроморфологического описания профиля почвы.

Разрез 356 — типичный мощный чернозем (Курская областная опытная станция).

0—30 см. Черновато-бурый, рыхлый. Губчатая почвенная масса состоит из агрегатов ($>0,25$ мм) и микроагрегатов ($<0,25$ мм), разделенных разветвляющейся системой микропор, ходами корней и насекомых. Некоторые агрегаты расчленены трещинками. Форма их различна — от округлой и овальной до неправильной угловатой, иногда удлиненной. Ширина пор колеблется от сотых долей миллиметра до 1 мм и более. Агрегаты и микроагрегаты сложные (второго и более высоких порядков), т. е. состоят из более мелких, в основном

округлых частиц ($0,15$ — $0,05$ мм), которые слагаются из глинисто-гумусовых сгустков и минеральных зерен, относящихся главным образом к фракции пыли. Внутри агрегатов различаются тонкие разветвленные микропоры. Снаружи агрегаты не покрыты пленками и имеют шероховатую поверхность; наиболее первые контуры у микроагрегатов с размерами около 0,1 мм, которые, вероятно, являются остатками разрушившихся более крупных. Агрегаты и микроагрегаты округлой формы — это хорошо сохранившиеся экскременты червей и других беспозвоночных; остальная губчатая почвенная масса состоит главным образом из слипшихся, частично разрушенных колючек.

Гумус в виде черноватых сгустков размером до 10—15 мк образует наиболее плотные скопления по разлагающимся растительным остаткам; более светлоокрашенный бурый дисперсный гумус тесно связан с глиной. Распределение его неравномерно. Различаются бледноокрашенные участки, где его мало и заметна чешуйчатая и волокнистая ориентировка анизотропной глины: это, вероятно, копролиты червей, состоящие из материала нижележащего горизонта. Обнаруживаются микроучастки хорошо ориентированной очень тонкой волнисто-погасающей глины и ее пленки вокруг минеральных зерен, что свидетельствует о ее некоторой локальной подвижности. В общем она находится в закрепленном вместе с гумусом состоянии. В почвенной массе и на некоторых растительных остатках имеются скопления грибных спор. Среди сильно разложившихся растительных остатков встречаются водоросли — буроватые клетки размером около 4—5 мк.

Растительные остатки: 1) бесцветная ткань с поляризующими из-за наличия целлюлозы клеточными стенками; 2) буроокрашенные волокнистые фрагменты полуразрушенной растительной ткани, окруженные скоплениями темноокрашенных частиц гумуса; 3) обугленные обрывки растительной ткани разной степени расщепленности. Небольшое количество растительных остатков, находящихся на промежуточных стадиях разложения, свидетельствует о быстром протекании процессов гумификации.

Единичные округлые конкреционные образования бурого цвета размером около 0,05 мм двупреломляющего ожелезненного глинистого вещества с концентрической ориентацией свидетельствуют о слабой локальной подвижности железа вместе с глиной.

Минеральный скелет представлен зернами кварца (в основном), полевых шпатов, тяжелых минералов, фитолитами, размеры которых большей частью находятся в пределах 0,01—0,03 мм; частиц крупнее 0,06 мм очень мало. Некоторые зерна калиевых полевых шпатов корродированы.

40—50 см. Микроморфологическая картина сходна с описанной для предыдущего образца. Строение почвы несколько плотнее, микроагрегаты меньше обособлены друг от друга и хуже выражены. Больше микроучастков с малым содержанием темноокрашенного гумуса, они достигают 2 мм в диаметре; глина в них имеет чешуйчатово-волокнистую ориентацию с тенденцией к струйчатой (полосчатой) и очень бледную окраску. В корневых ходах видна бесцветная или буроватая растительная ткань. Различаются отдельные мелкие гумусо-железистые конкреции $< 0,15$ мм и единичные очень мелкие (около 0,06 мм) участки не вполне однородной глины с волнистым погасанием.

80—90 см. Окраска неравномерная вследствие разнородности отдельных микроучастков: одни из них имеют светло-бурую окраску и почти полностью лишены гумуса, другие носят тот же характер, что и гумусовый горизонт; среди последних встречаются особенно сильно гумусированные черные микроагрегаты, по-видимому, экскременты. Светлоокрашенные участки, представляющие собой малоизмененный материал породы, более плотные и включают рассеянный микророзернистый кальцит и более крупные зерна карбонатов. Они слабо расчленены на агрегаты, но различаются округлые глинистые стяжения (ооиды), иногда с волнистым погасанием; микророзернистый кальцит в них в значительной степени нарушает концентрическую ориентацию глинистых частиц. Пленки ориентированной глины окружают отдельные зерна минералов, в том числе и карбонатных. Поры разнообразных очертаний, но менее разветвленные, среди них много замкнутых округлых и удлиненных (ходы корешков и почвенной мезофауны).

Микрокристаллы кальцита имеют размеры от 1 до 15 мк и неправильную форму. Помимо рассеянных кристаллов в почве, наблюдается их концентрация вокруг некоторых пор. Более крупные зерна карбонатных минералов (0,05—0,08 мм) представлены редкими ромбоэдрами доломита и кристаллами кальцита разнообразной, часто удлиненной формы; среди последних наблюдаются зерна, состоящие из нескольких разновременно погасающих частей, а также имеющие частично или полностью радиально-волокнистое строение. Эти зерна встречаются как разрозненно в почвенной массе, так и в виде скоплений в порах. Иногда они расположены упорядоченно, в виде двух-трех плотно прилегающих друг к другу рядов вдоль стенок поры. Такие кристаллы частично корродированы.

Кроме отмеченных форм карбонатов, во многих корневых ходах видны выросшие из глинистой массы их стенок пучки и войлок игольчатого кальцита (люблиниита). Единично встречаются обломки раковин фораминифер и моллюсков.

Гумусированные участки не содержат карбонатных минералов, за исключением описанных выше выделений мелкозернистого кальцита и люблинита. В тех местах, где выделился люблинит, мало микророзернистого кальцита.

100—110 см. Микростроение сходно с описанным для предыдущего горизонта, но гумусированных участков меньше, чем негумусированных. В последних более резко выделяются и частично лучше обособляются ооиды; в некоторых из них, где меньше микророзернистого кальцита, хорошо заметна концентрическая ориентировка глины. Отдельные, более крупные поры заключают частично разрушенные, сильно гумусированные темноокрашенные микроагрегаты размерами до 0,3 мм в диаметре — экскременты других беспозвоночных. Крупные кристаллы кальцита в некоторых порах корродированы или в значительной степени замещены на микророзернистый кальцит.

Встречаются удлиненные карбонатные образования, имеющие поперечно-волокнистое строение (очевидно, срезы через обломки раковин моллюсков).

110—120 см. Характер микростроения тот же, что и в предыдущем горизонте. В данном шлифе в порах обнаруживаются только отдельные кристаллы мелкозернистого, а иногда небольшие скопления микророзернистого кальцита. По стенкам единичных пор различается каемка из кристаллов, имеющих промежуточный характер меж-

ду люблиниитом и микрозернистым кальцитом. Люблиниита несколько меньше. Кристаллы кальцита, рассеянные по почвенной массе, большей частью корродированы. Среди них многие имеют вееровидно-волокнистую структуру.

160—170 см. Окраска равномерная, светло-бурая, отсутствуют темноокрашенные гумусированные участки. Почвенная масса состоит большей частью из неполностью отделяющихся друг от друга ооидов размерами 0,03—0,5 мм, между которыми имеется система разветвляющихся пор; более крупные минеральные зерна находятся главным образом между ооидами. Различаются и более крупные (до 2 мм) трубчатые поры-ходы; часть из них заключает мелкозернистый, до 0,05 мм, иногда расположенный в виде рядов кальцит, многие его кристаллы частично разрушены. Стенки некоторых пор инкрустированы микрозернистым кальцитом.

280—290 см. Микросложение несколько более рыхлое в связи с меньшим содержанием микрозернистого кальцита и лучшей выраженностью и обособленностью глинистых ооидов. В небольшом количестве встречаются сильно двупреломляющие конкрецционные образования из ожелезненной глины. Различаются единичные глинисто-гумусовые обособления неправильных очертаний, без пылеватых частиц, со струйчатой ориентировкой глины. Формы карбонатов те же, что и в вышележащих горизонтах.

Изменение механического состава породы на данной глубине микроморфологически проявляется не очень отчетливо вследствие агрегированности всей почвенной массы, но все же отмечается некоторое увеличение содержания частиц крупной пыли. В нижнем наносе обнаруживаются те же формы карбонатов, что и в верхнем. Многие из их зерен корродированы.

Л и т е р а т у р а

- Морозова Т. Д. Микростроение оптически ориентированных глин в почвах и рыхлых отложениях.— Изв. АН СССР, серия геогр., 1965, № 5.
- Парфенова Е. И., Ярилсза Е. А. Минералогические исследования в почвоведении. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Bewer R. B. Fabric and Mineral analysis of soils. Wiley, N. Y., 1964.
Die Mikromorphometrische Bodenanalyse (Herausgegeben von W. L. Kubiena). Enke, Stuttgart, 1967.

Д. С. ОРЛОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ В ПОЧВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В последние 10—15 лет инфракрасные спектры поглощения стали довольно широко применяться почвоведами при решении различных задач. Этому в значительной мере способствовало как развитие техники исследования, так и возможности самого метода, позволяющего исследовать многие особенности строения органических и минеральных соединений. Методом инфракрасной спектрометрии (ИКС) можно установить присутствие важнейших атомных групп и типов связей в гумусовых веществах, идентифицировать отдельные индивидуальные соединения, изучать механизмы органо-минерального взаимодействия, адсорбцию и десорбцию влаги, определять присутствие карбонатов, некоторых минералов и т. п. Для почвоведения метод ИКС особенно интересен тем, что во многих случаях он позволяет работать с почвой или ее компонентами без применения каких-либо химических операций и тем самым исключить возможную денатурацию исследуемых веществ в ходе анализа. Как большинство физических методов, метод ИКС дает сведения как о качественных особенностях (строении) вещества, так и о его количественном содержании в образце. При использовании современных приборов техническое получение ИК-спектров занимает немного времени, но расшифровка спектров, интерпретация получаемых результатов являются творческим актом, требующим специальной подготовки исследователя. Следует сказать, что техническая простота получения спектров, их выразительность иногда являются причиной неоправданного применения этого метода. Публикуются работы, в которых ИК-спектры имеют чисто иллюстративный характер и, не давая сколь-нибудь положительной информации, свидетельствуют лишь о стремлении автора применить новейшие приборы. Наиболее целесообразное

и эффективное использование ИКС определяется четкостью постановки задачи, соответствием между задачей и возможностями метода, предотвращением ошибок, обусловленных техническим несовершенством метода.

Подавляющая часть исследований, выполненных почвоведами с помощью ИКС, посвящена органическим веществам почвы, преимущественно гуминовым кислотам (ГК) и фульвокислотам (ФК). Сведения о важнейших структурных группах ГК и ФК были получены В. И. Касаточкиным, М. М. Кононовой, Н. К. Лариной, Т. А. Кухаренко, С. Н. Алешиным, Д. С. Орловым, Ю. А. Шульман, М. Шнитцером, В. Фляйгом, К. Кумадой и др. Исследовались механизмы взаимодействия ГК и ФК с ионами металлов, реакции метилирования, окисления и восстановления ГК. С помощью ИКС удалось показать некоторые зонально-генетические особенности гумусовых веществ и изменения новообразованных ГК в ходе гумификации (М. М. Кононова, Л. Н. Александрова, Д. С. Орлов). Меньше внимания уделялось другим классам органических веществ, обнаруживаемых в почвах, хотя известны работы по ИКС почвенных полисахаридов, битумов.

ИК-спектры минеральных составляющих почвы изучены пока недостаточно. Были сделаны попытки исследования некоторых почвенных фосфатов, карбонатов и глинистых минералов, а также почв в целом; эти опыты подтвердили применимость метода для изучения силикатных и несиликатных минеральных компонентов почвы, но одновременно показали необходимость дальнейших методических разработок.

Метод ИКС основан на взаимодействии исследуемого вещества с электромагнитными колебаниями в широком диапазоне длин волн от 0,75 до 50—100 мк. Практически используется более узкий участок спектра — от 2 до 25 мк, а в практике почвенных исследований преимущественно ограничиваются отрезком от 2,5 до 12—15 мк. В результате поглощения колебаний с определенными и специфичными для каждого вещества значениями длин волн формируется спектр поглощения. Набор длин волн в максимумах полос поглощения характеризует качественные особенности вещества. По степени поглощения колебаний при определенных значениях длин волн можно судить о количестве вещества.

Для качественной характеристики инфракрасного излучения пользуются или длиной волны, обычно выражая ее в микронах, или волновым числом, единицей которого является обратный сантиметр (см^{-1}). Соотношение между длиной волны и волновым числом выражается равенством

$$\text{Длина волны, } \mu\text{к} = \frac{10\,000}{\text{волновое число, } \text{см}^{-1}}.$$

Для быстрого перевода длин волн в волновые числа пользуются таблицей обратных величин.

Электромагнитное излучение можно качественно характеризовать и энергетическими величинами. Для ИК-излучения с частотой v энергия кванта E определяется произведением

$$E = h\nu,$$

где h — постоянная Планка. Так, волновые числа порядка 100—10 000 см^{-1} отвечают энергии порядка 10^{-2} —1 эв.

Наиболее интенсивное поглощение наблюдается в том случае, когда энергия кванта отвечает разности двух возможных энергетических уровней молекулы. Изменение энергии молекулы в данном случае связано с колебаниями отдельных атомных групп или вращением молекулы в целом, поэтому ИК-спектры часто называют молекулярными спектрами в отличие от электронных спектров поглощения, обусловленных электронными переходами и проявляющимися в видимой и ультрафиолетовой областях.

Колебания атомов даже в относительно простых молекулах весьма разнообразны. Они смогут совершаться в направлении валентной связи, как бы растягивая ее; такие колебания называют валентными, и они бывают симметричными (два атома движутся в одном направлении по отношению к третьему) и асимметричными (атомы движутся в разных направлениях). Колебания с изменением угла между направлениями связей называют деформационными; в зависимости от характера движений атомов их делят на ножничные, веерные, крутильные и маятниковые колебания. Данная характеристика колебаний, конечно, условна. Так, практически всегда одновременно происходит изменение и угла между связями,

и длины связей, поэтому деление на валентные и деформационные колебания отражает лишь наиболее сильно выраженный эффект.

Большой набор возможных колебаний обуславливает соответственно большое число полос в спектрах даже относительно простых молекул.

Интенсивность поглощения излучения связана с концентрацией поглощающих центров и толщиной слоя обычным уравнением закона Бугера — Ламберта — Бэра:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda} cl},$$

где I и I_0 — интенсивности прошедшего и падающего света, c — концентрация вещества в M/l , l — толщина слоя в cm , ε_{λ} — молярный коэффициент погашения.

Отношение I/I_0 называют пропусканием, $(I_0 - I)/I_0$ — поглощением и выражают обычно в процентах. Пропускание T равно:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \%,$$

Логарифмирование уравнения Бугера — Ламберта — Бэра приводит к выражению:

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon_{\lambda} cl$$

или

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \varepsilon_{\lambda} cl.$$

Величина D , называемая оптической плотностью, удобна при количественных измерениях, поскольку она прямо пропорциональна концентрации вещества. Соответственно молярный коэффициент погашения численно равен оптической плотности при концентрации, равной $1 M/l$, и $l=1 cm$. Для веществ с неизвестным молекулярным весом вместо молярного коэффициента погашения используют так называемые E -величины, которые аналогичны, но вычисляются в расчете на процентную концентрацию вещества.

Инфракрасные спектры обычно изображают в виде графика, откладывая по оси ординат пропускание, поглощение или оптическую плотность, а по оси абсцисс —

частоту колебаний, длину волны или волновые числа. В большинстве работ используют пропускание в процентах и волновые числа. Для удобства сравнения целесообразно получать спектры при равных концентрациях сравниваемых веществ или при построении графика откладывать по оси ординат величины ε_λ или E . Внешний вид спектра зависит от характера вещества, его чистоты, агрегатного состояния. Спектры паров или растворов относительно простых индивидуальных соединений имеют узкие, хорошо очерченные полосы с четко выраженным максимумами; такие спектры могут быть получены для фракций органических веществ почвы, извлекаемых органическими растворителями (воско-смольы или битумы). Почвы, глинистые минералы, гумусовые вещества дают спектры, состоящие из набора более или менее широких полос, по которым далеко не всегда удается выявить колебания отдельных атомных групп.

Аппаратура и техника работы

Отечественная и зарубежная промышленность выпускает много различных моделей инфракрасных спектрометров, из которых в почвенных лабораториях получили распространение приборы ИКС-14 и UR-10 (UR-20). Это призменные спектрометры с широким рабочим диапазоном. Удобны спектрофотометры с дифракционной решеткой; таковы японские приборы: DS-403G с четырьмя решетками и рабочим диапазоном от 4000 до 200 см^{-1} и модель IRA-1 с однной дифракционной решеткой на 120 $\text{шт} \cdot \text{мм}^{-1}$, позволяющая работать в области от 4000 до 650 см^{-1} . В призменных приборах используется преимущественно солевая оптика, прозрачная для ИК-лучей, и только в самой коротковолновой области применяют иногда призмы из специального стекла, пригодные для работы в области волновых чисел более 3500 см^{-1} . Кварц пригоден для волновых чисел более 2850 см^{-1} , CaF_2 — в диапазоне 4200—1300 см^{-1} , LiF — в диапазоне 4000—1700 см^{-1} , NaCl — 5000—650 $\cdot \text{см}^{-1}$, KBr — 1100—385 см^{-1} , CsJ — от 1000 до 200 см^{-1} . Из пластин KBr изготавливают также защитные окна, вкладыши для кювет, некоторые линзы. Солевая оптика весьма чувствительна к парам воды, поэтому в приборы ставят силикагелевые осушители. Работая на приборе,

надо внимательно следить за состоянием силикагеля и при изменении его окраски с синей на розовую заменить насыщенный влагой поглотитель на сухой (сушить при 105°). Необходимость изготовления окон кювет из прозрачных для ИК-лучей солевых пластин является одной из причин, ограничивающих возможность анализа водных растворов. Исследование последних возможно только в специальных кюветах, например с окнами из плавленого AgCl . Кроме того, жидкая вода имеет сильные полосы поглощения в области $3650—2930$, $1750—1580$, $930—650 \text{ см}^{-1}$ и менее сильные в ряде других диапазонов. Это также ограничивает применение воды как растворителя. В специальных исследованиях применяют иногда тяжелую воду, которая поглощает излучение при $2780—2200$ и $1280—1160 \text{ см}^{-1}$.

В качестве источника излучения пригодны штифты Нериста (стержни из окисей циркония, тория и церия), глобары (стержни из карбида кремния), платиновые ленты и другие излучатели, разогреваемые при прохождении тока до $1100—1300^{\circ}$. Современные приборы, как правило, снабжают глобарами, максимум излучения которых приходится на область около 2 мк ; они стабильны и удобны в работе. Излучение от глобара делится на два равных пучка, на пути одного из которых ставится изучаемый объект, на пути другого — растворитель (иммерсионная среда). Разность интенсивностей двух пучков измеряется приемно-усилительным устройством и записывается пером на диаграммной ленте.

Для получения качественного спектра существенное значение имеет выбор скорости записи. На приборе ИКС-14 можно в широком диапазоне одновременно варьировать и скорость изменения длин волн, и скорость протяжки диаграммной ленты. Поскольку прибор обладает определенной инерционностью, не следует вести запись при слишком высокой скорости изменения длин волн. В противном случае может иметь место смещение максимумов полос поглощения в сторону меньших волновых чисел. Скорость протяжки диаграммной ленты влияет на масштаб записи и точность отсчета волновых чисел. При съемке почвенных объектов на ИКС-14 оптимальное соотношение скоростей определяется установкой редуктора мотора длин волн в положение 5, а редуктора мотора протяжки бумаги — в положение 3.

Для подготовки образцов к съемке ИК-спектров существуют различные способы в зависимости от свойств и агрегатного состояния образца. В газовой фазе с успехом можно определять CO_2 , пары воды, аммиак, пары органических растворителей и др. Для этих целей приборы снабжают специальными газовыми кюветами. При работе с жидкостями используют разборные кюветы, длина рабочего слоя которых определяется толщиной прокладки между двумя солевыми пластинаами. Очень тонкий слой можно получить, если в качестве прокладки использовать кольцо, вырезанное из алюминиевой фольги. Как уже отмечалось, вода мало пригодна для приготовления растворов, и в качестве растворителя чаще используют неводные среды: бензол, четыреххлористый углерод. Растворитель подбирают с таким расчетом, чтобы сам он не поглощал ИК-излучения в интересующем исследователя интервале частот. Ниже приведены сильные полосы поглощения ряда растворителей (в см^{-1}) (Кросс, 1961).

Хлороформ	3010—2990, 1240—1210, 815—650
Четыреххлористый углерод	820—725
Сероуглерод	2220—2120, 1630—1420
Циклогексан	3050—2800, 1470—1420, 1260— 1250, 915—850
Бензол	3100—3000, 1970—1950, 1820— 1800, 1510—1450, 1050—1020, 700—650
Парафиновое масло	2920—2710, 1470—1410, 1380—135 ^у
Гексахлорбутадиен	1640—1510, 1200—1140, 1010—76 ^у

Некоторые вещества можно снимать после нанесения их тонким слоем на солевую пластинку. Этот метод удобен, например, для исследования почвенных воско-смол. Для приготовления объекта используют прозрачную пластинку толщиной 1—2 мм, отколотую по плоскостям спайности от кристалла NaCl ; обычно берут кристаллы из природных месторождений. Экстракт воско-смол (или фракцию в спиртовом, бензольном, спирто-бензольном растворах) упаривают и несколько капель сконцентрированного раствора наносят на поверхность солевой пластиинки. Дают улетучиться растворителю и слегка подогревают пластинку в сушильном шкафу. При этом слой

«битумов» равномерно распределяется по поверхности. После охлаждения образец готов для анализа.

В почвенных работах наибольшее значение имеют методы подготовки к съемке твердых образцов. Простейший способ съемки в твердом состоянии — когда образец легко образует прозрачные пластиинки или пленки. Так, из различных слюд нетрудно получить тонкие пластиинки, дающие вполне удовлетворительные спектры. Иногда удается применить тонкие срезы (шлифы) различных минералов, стекол. В твердом состоянии снимают спектры пленок органических полимеров, например полистирола, который используется для градуировки спектрометров.

Значительно труднее получить хорошие спектры твердых порошков, которыми обычно представлены все важнейшие почвенные объекты: гуминовые кислоты, фульвокислоты, почва в целом, ее механические фракции, образцы глинистых минералов. Любые порошки сильно рассеивают ИК-излучение, так что съемка спектров часто становится практически невозможной, если не использовать специальные иммерсионные среды. Один из простейших способов исследования порошков состоит в нанесении на солевую пластиинку тонкого слоя порошка из частиц минимального размера. С этой целью тонко разстертый образец распыляют с помощью груши в замкнутом объеме (в цилиндре, под колпаком). После осаждения крупных частиц под цилиндр помещают солевую пластиинку, на которую осаждается наиболее дисперсная часть аэрозоля. После нескольких распылений пластиинка покрывается тонким равномерным слоем порошка. Иногда проводят осаждение тонкодисперсной фракции из суспензии в четыреххлористом углероде, изопропиловым спирте и т. п. Однако при любом способе изготовления препарата сухие порошковые пленки вызывают сильное рассеяние. Для снижения рассеяния света твердые порошки помещают в иммерсионные среды (иногда называемые матрицами). Так, значительная часть ранее опубликованных данных по ИК-спектрам образцов ГК, ФК и глинистых минералов была получена при использовании тонкой взвеси препарата в вазелиновом масле (нужоль, или нуйоль). Известны попытки введения порошков в различные пленки, например, агаровые. Однако наиболее эффективным оказалось запрессовывание по-

рошков в таблетки из NaCl или KBr (так называемая KBr-техника).

Для приготовления таблеток исследуемый образец растирают до пудры и тщательно смешивают с тонко растертым порошком чистого и сухого KBr. На 250—300 мг KBr добавляют 1—1,5 мг образца. Смесь помещают в специальную прессформу (см., например, Орлов, Гришина, Ерошичева, 1969); масляным насосом откачивают воздух и затем в течение 7—10 мин. прессуют, используя ручной пресс. После изготовления таблетка должна быть прозрачной, но может быть окрашенной, особенно при анализе ГК, ФК и гумусированных почв. Если образец оказался неравномерно распределенным в толще таблетки или представлен отдельными крупными скоплениями, то такие таблетки выбраковывают. Параллельно прессуют таблетку из чистого KBr, которую используют в качестве холостого опыта. На двухлучевых приборах ИКС-14 снимается разностный спектр между таблеткой с образцом и холостой. Это почти полностью компенсирует отражение излучения поверхностью таблетки, рассеяние света и исключает наложение полос примесей, особенно воды, которые могут быть в KBr. К недостаткам KBr-техники следует отнести трудность получения чистых таблеток, лишенных примесей; особенно сильно влияет вода. Кроме того, в процессе прессования образец может взаимодействовать с бромистым калием путем обменных реакций. В результате спектр образца искажается. Так, Лоусон (1964) указывал, что обменные реакции происходят при запрессовывании многих нитратов, безводных сульфатов ртути, свинца, меди и серебра, гидратированных сульфатов меди и цинка. При исследовании $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в бромистом калии видны полосы, принадлежащие KHCO_3 . Не происходит обменных реакций в случае большинства карбонатов и фосфатов.

Прежде чем приступить к съемке ИК-спектров исследуемых образцов, производят градуировку прибора. Для градуирования используют стандартные вещества: полистирол (рис. 1), бензол, пары аммиака, воды и др. Спектры стандартных веществ можно найти в справочниках и руководствах по ИК-спектрометрии (см., например, Зырин, Орлов, Воробьев, 1965). На приборе ИКС-14 предусмотрена линейная развертка спектра по длинам волн

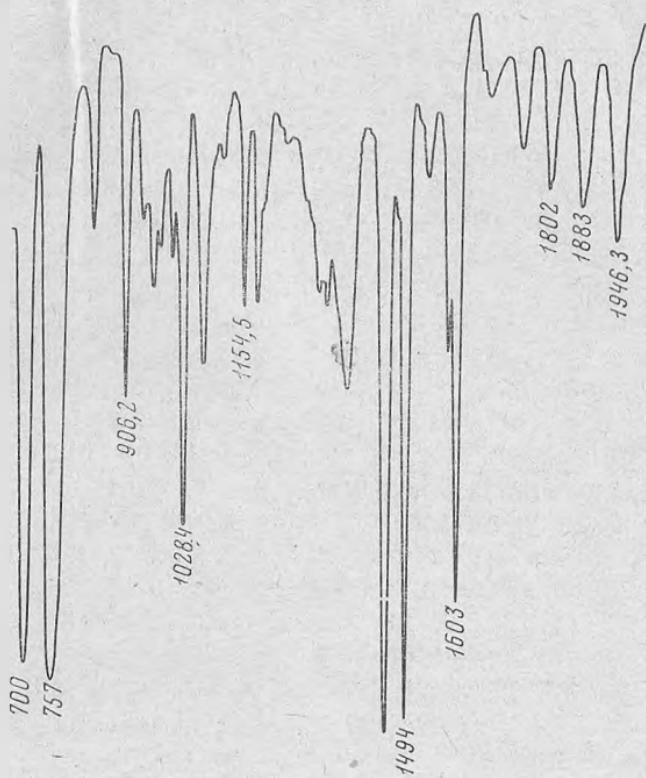


Рис. 1. Спектр пленки полистирола с $l=0,035 \text{ мм}$; у максимумов полос указаны волновые числа в см^{-1}

или по волновым числам, но отметочные точки наносятся в условных единицах, отвечающих показаниям барабана длин волн. Чтобы перевести эти показания в волновые числа, снимают спектр полистирола (или других стандартных веществ) и строят график, откладывая по оси ординат волновые числа, известные для полос полистирола, а по оси абсцисс — показания барабана длин волн. Этим графиком впоследствии пользуются для нахождения волновых чисел, соответствующих полосам поглощения исследуемого вещества. На приборах UR-20 и других шкала волновых чисел наносится автоматически или используются заранее градуированные бланки. В этом случае предварительная съемка стандартов позволяет выявить приборные ошибки.

Следующей операцией является проверка чистоты иммерсионной среды (растворителей, матрицы, кювет). Для этого сначала снимают спектр кюветы с растворителем или пластиинки KBr против воздуха. Если в спектре матрицы обнаруживаются посторонние полосы, то определяют их положение на шкале волновых чисел и в зависимости от интересующего исследователя участка спектра решают вопрос о пригодности матрицы для дальнейших работ. Затем проводят проверочную съемку двух одинаковых кювет с растворителем или двух пластиинок KBr. Если запись спектра близка в этом случае к линии 100%-ного пропускания, то сравниваемые объекты практически одинаковы по спектральным характеристикам и, следовательно, можно приступать к анализу почвенных образцов.

Мы не описываем здесь включение приборов, их юстировку, наладку, поскольку эти операции подробно излагаются в заводских инструкциях и, кроме того, неодинаковы для различных приборов. Важное значение для получения сравнимых результатов имеет постоянство условий съемки для всей серии образцов и стандартов. Постоянными должны сохраняться скорость записи, ширина щели, накал источника излучения и режим работы усилителя. Изменение условий может вызвать смещение полос, их слияние или разделение, а также повлиять на интенсивность поглощения. О выборе скорости записи мы говорили выше. Ширина щели подбирается с таким расчетом, чтобы получить максимальное разрешение спектра. При слишком большом раскрытии щели близко расположенные полосы могут сливаться или с образованием одного нового максимума, или без изменения частоты наиболее сильной полосы. Однако слишком узкая щель также может быть источником ошибок, поскольку уменьшение светового потока снижает чувствительность прибора в целом.

Качество спектра можно признать удовлетворительным, если в области минимального поглощения пропускание составляет 60—90%, а в максимумах наиболее интенсивных полос — 10—30%. Если обнаруживаются очень сильные полосы с пропусканием менее 5—10%, то следует повторить съемку с меньшей навеской образца. Для очень слабых полос навеску соответственно увеличивают. Кроме того, в хорошо снятом спектре полосы

поглощения имеют вид острых или плавных минимумов, обычно симметричных, с постепенными переходами между соседними полосами. Если полосы тупые, заканчиваются продолжительными горизонтальными участками, а переходы между ними резкие, в виде уступов, то вероятно, что чувствительность прибора недостаточна. При съемке разностных спектров иногда наряду с минимумами полос поглощения можно наблюдать резкие максимумы, всплески, когда пропускание быстро увеличивается и может превышать 100%. Это так называемое отрицательное поглощение, обычно обусловленное неравенством толщины кювет или толщины таблеток КВг. Если толщина таблетки с образцом оказалась меньше толщины контрольной таблетки, то в области даже слабых собственных полос или полос примесей может наблюдаться отрицательное поглощение. Надо очень внимательно анализировать получаемые спектры, особенно при анализе таких сложных объектов, как почва и ее компоненты, чтобы избежать ошибок за счет указанных причин.

На полученной и принятой к обработке спектрограмме записывают название образца, способ подготовки к съемке, условия съемки, дату, а у максимумов полос поглощения надписывают волновые числа. Если полоса широкая, то указывают волновое число центра полосы и интервал от ее начала до конца. Кроме полос, отмечают уступы (плечи) на крыльях полосы и перегибы; они обычно отвечают отдельным полосам, не проявившимся полностью из-за недостаточной разрешающей способности прибора. Для сравнительной характеристики, а также при количественных анализах измеряют интенсивности полос. В случае относительно простых спектров с небольшим набором узких полос их интенсивность можно определить по максимуму поглощения, ведя отсчет от линии 100%-ного пропускания. Для почвенных объектов этот способ практически неприменим из-за большого набора широких составных полос. В этом случае относительную интенсивность оценивают по глубинам пиков.

Оформленный спектр служит основным документом для дальнейшей работы. Предварительная расшифровка спектра проводится по таблицам частот и атласам стандартных веществ (Беллами, 1963; Ларина, Касаточкин,

1966; Наканиси, 1965; Зырин, Орлов, Воробьева, 1965). Учитывают волновые числа в максимумах поглощения, число и набор полос, их конфигурацию и относительные интенсивности. Расшифровка по таблицам и атласам позволяет в большинстве случаев осуществить более или менее точное отнесение так называемых характеристических полос, т. е. полос отдельных атомных групп, положение которых мало зависит от общего строения молекулы. Уточнение результатов и подробное определение атомных групп и связей требуют специальных исследований. О принадлежности той или иной полосы поглощения к определенной атомной группировке можно убедиться, проводя химические превращения исследуемого вещества. Так, после замещения водорода карбоксильной группы на ион металла в ИК-спектрах исчезает полоса при 1700 см^{-1} и появляются две новые полосы в области 1610 и $1420-1300\text{ см}^{-1}$. Последующая обработка вещества кислотой возвращает спектру его прежний вид. Эти явления позволяют считать правильным предварительное отнесение полосы 1700 см^{-1} за счет карбоксильной группы, тогда как полосы 1610 и $1420-1300\text{ см}^{-1}$ обусловлены ионизированной группой COO^- . Аналогично после метилирования можно наблюдать изменение интенсивностей полос гидроксильных групп, после окисления перманганатом на холоду — полос $\text{C}=\text{C}$ связей; замена OH и H_2O на OD и D_2O при обработке тяжелой водой вызывает сдвиг соответствующих полос и т. п. Такое сочетание химических и спектрографических исследований позволяет осуществить полную расшифровку спектра и одновременно получить сведения о механизмах химических превращений исследуемых веществ. В некоторых случаях не стремятся к полной расшифровке спектра. Для установления идентичности сравниваемых веществ достаточно бывает сравнить спектры в широком интервале волновых чисел; внешние изменения спектра могут служить доказательством произошедших в веществе химических изменений и др. Однако такие сравнения допустимы только при полной идентичности способов подготовки препаратов и условий съемки.

ИК-спектры почв и почвенных компонентов

Среди почвенных компонентов методом ИКС наиболее подробно изучались ГК и ФК. Другим классам органических веществ и минеральным компонентам удалено значительно меньше внимания.

Следует подчеркнуть, что в области характеристических частот, которая изучена наиболее полно, спектры многих почвенных компонентов очень схожи между собой. Причем это выявляется не только при сравнении спектров ГК и ФК, но и других составляющих. И минеральные, и органические части почвы имеют широкие полосы в области $3000-3400\text{ см}^{-1}$, $1600-1700\text{ см}^{-1}$ и около 1000 см^{-1} . Для органических соединений такая общность вызвана присутствием однотипных атомных группировок и связей; близкий набор групп характерен и для разных глинистых минералов. Высокое содержание OH-групп в гумусовых веществах и в глинистых минералах объясняет наличие однотипных полос в спектрах этих двух принципиально различных компонентов почвы. Несмотря на элементы сходства, отдельные минералы и гумусовые вещества обнаруживают в спектрах специфические особенности, которые позволяют анализировать не только фракционированные образцы, но и довольно сложные по составу смеси. Например, при съемке разностных спектров удалось установить наличие полос C=C двойных связей непосредственно в почве без какой-либо химической обработки (Орлов, Розанова, Матюхина, 1962).

Гуминовые кислоты и фульвокислоты имеют широкие и интенсивные полосы поглощения при $3450-3330\text{ см}^{-1}$, обусловленные гидроксильными группами, в той или иной мере связанными водородными связями. Гидроксильной группой и группой $=\text{C}-\text{O}-$ обусловлены полосы в диапазоне $1230-1270\text{ см}^{-1}$. Во многих препаратах довольно четко различаются полосы деформационных колебаний OH-спиртовых групп при $1150-1050\text{ см}^{-1}$, по которым иногда удается выявить группы первичных и вторичных спиртов. Карбоксильная группа COOH легко определяется по полосе с максимумом около $1720-1700\text{ см}^{-1}$; интенсивность этой полосы обычно сильно колеблется, что давало повод для суждения о разном содержании карбоксильных групп в гумусовых

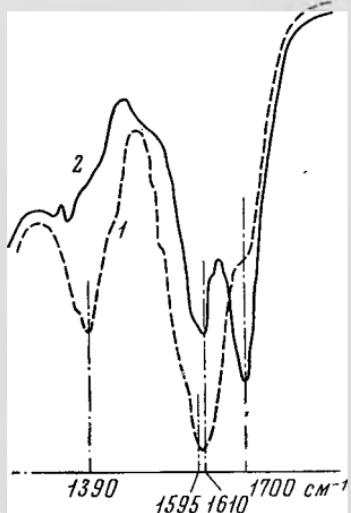


Рис. 2. Спектры фульвокислот до (1) и после (2) катионирования

кислотах различного происхождения. Подобные выводы следует делать крайне осторожно, поскольку исследуемые препараты, как правило, содержат заметные количества золы, и поэтому по крайней мере часть карбоксильных групп может в них находиться в ионизированной форме. Истинное значение интенсивности можно получить только в том случае, когда препарат на 100 % представлен кислотной формой. Например, в спектре препарата фульвокислоты полоса карбоксильной группы была обнаружена только в виде уступа (рис. 2). После пропускания фульвокислоты через катионит выявились

интенсивная полоса COOH -групп при 1700 см^{-1} . Одновременно практически полностью исчезла полоса около 1400 см^{-1} , свойственная ионизированной группе COO^- , а полоса с максимумом 1595 см^{-1} сместилась до 1610 см^{-1} . Очевидно, что полоса при 1595 см^{-1} была составная и включала поглощение ионизированной карбоксильной группой около 1600 см^{-1} . После катионирования эта полоса также исчезла, и выявилось истинное положение полосы 1610 см^{-1} . Этот пример одновременно подчеркивает необходимость осторожной интерпретации спектров, когда можно ожидать взаимное наложение полос. При недостаточном разрешении последнее может вызвать кажущееся смещение одной из полос и ошибочный вывод о прошедших химических (структурных) изменениях.

В области $1600-1640 \text{ см}^{-1}$ проявляются $\text{C}=\text{C}$ связи алифатических и ароматических систем, однако здесь же влияет вода, а также азотсодержащие группировки. Последние вообще сопутствуют почти всем важнейшим полосам в спектрах ГК и ФК, поскольку азотистые группы поглощают в тех же интервалах частот, что и аналогичные им углерод- и кислородсодержащие группы.

Полосы метильных и метиленовых группировок в спектрах ГК и ФК легко идентифицируются в области валентных колебаний С—Н при 2980 — 2920 см^{-1} и в области деформационных колебаний в интервале 1360 — 1480 см^{-1} (несколько полос). Однако поглощение в последнем диапазоне осложняется за счет С—О связей и ионизированных карбоксильных групп.

Очень характерны ИК-спектры веществ, экстрагируемых спирто-бензольной смесью («битумы», или воско-смолы). Около 3000 см^{-1} обнаруживаются легко идентифицируемые полосы OH-групп и валентных С—Н колебаний. В диапазоне 2000 — 700 см^{-1} (призма NaCl) выявляется большое число узких, хорошо очерченных полос с четкими максимумами. Серия интенсивных полос в интервале 1480 — 1380 см^{-1} принадлежит симметричным и антисимметричным деформационным колебаниям CH_2 - и CH_3 -групп. Сильная полоса около 880 см^{-1} , вероятно, принадлежит концевым группам $\text{C}=\text{CH}_2$, полоса 1760 см^{-1} , вероятно, ее обертон. Поглощение около 1670 — 1640 см^{-1} связано с несопряженными двойными связями, но здесь же возможно влияние групп CO альдегидов и кетонов. Между 1100 и 1030 см^{-1} наблюдается сильное поглощение, представленное тройной полосой, что может быть вызвано колебаниями OH-групп первичных, вторичных и третичных спиртов.

Внешний вид спектров «битумов» и гумусовых кислот резко различен, и по этому признаку их можно легко отличить друг от друга. Но те и другие содержат целый ряд одинаковых полос, потому в смешанных препаратах не всегда удается установить, какие из полос принадлежат «битумам», а какие — гумусовым кислотам. Для контроля за чистотой гумусовых кислот, вероятно, могут быть использованы полосы «битумов» при 650 , 680 , 880 , 1760 и 1820 см^{-1} .

Среди минеральных компонентов почвы важнейшую роль играют глинистые минералы. Бейтельшахер (1956) одним из первых сообщил об использовании ИК-спектрометрии для исследования почвенных коллоидов. Им были исследованы различные глинистые минералы и модельные вещества, позволившие объяснить природу важнейших полос поглощения. Все глинистые минералы имеют полосы поглощения в области валентных колебаний OH-групп при 3670 — 3400 см^{-1} ; смещение

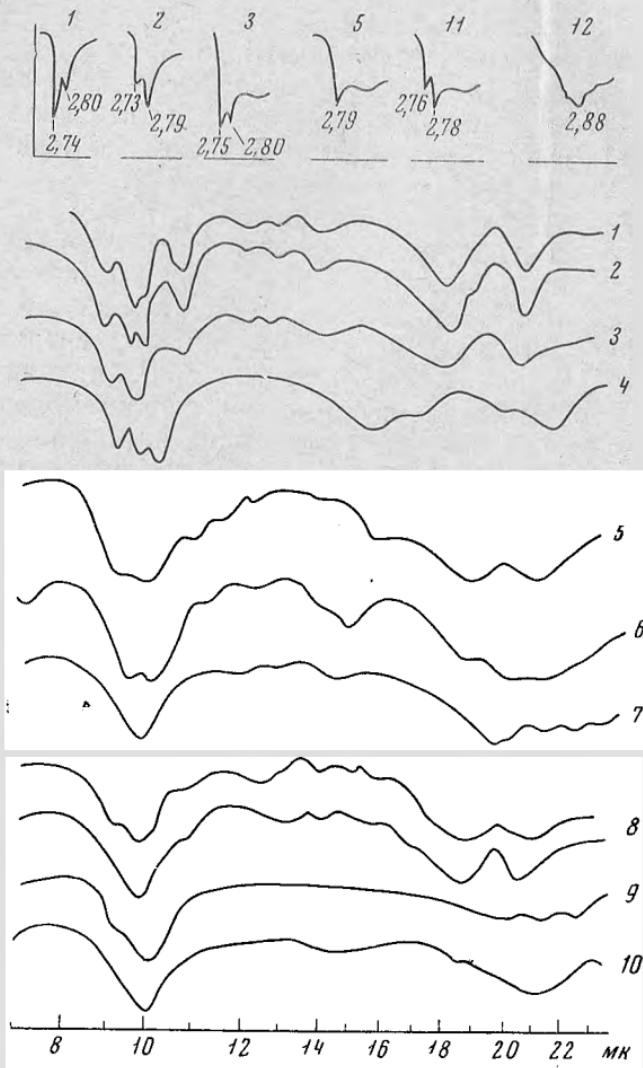


Рис. 3. ИК-спектры некоторых глинистых минералов в области валентных колебаний OH-групп (по Бейтельшахеру, 1956) и в интервале 7—24 $\mu\text{м}$, по данным П. Г. Нахин (из работы Плюсниной, 1967)

1 — каолинит; 2 — диккит; 3 — галлуазит; 4 — хризогил; 5 — монтмориллонит; 6 — гекторит; 7 — нонтронит; 8 — иллит; 9 — глауконит; 10 — вермикуллит; 11 — H-монтмориллонит; 12 — $\text{Al}(\text{OH})_3$

полосы в область меньших частот указывает на участие водородных связей. Несмотря на характерные различия в интенсивности полос (рис. 3), идентифицировать от-

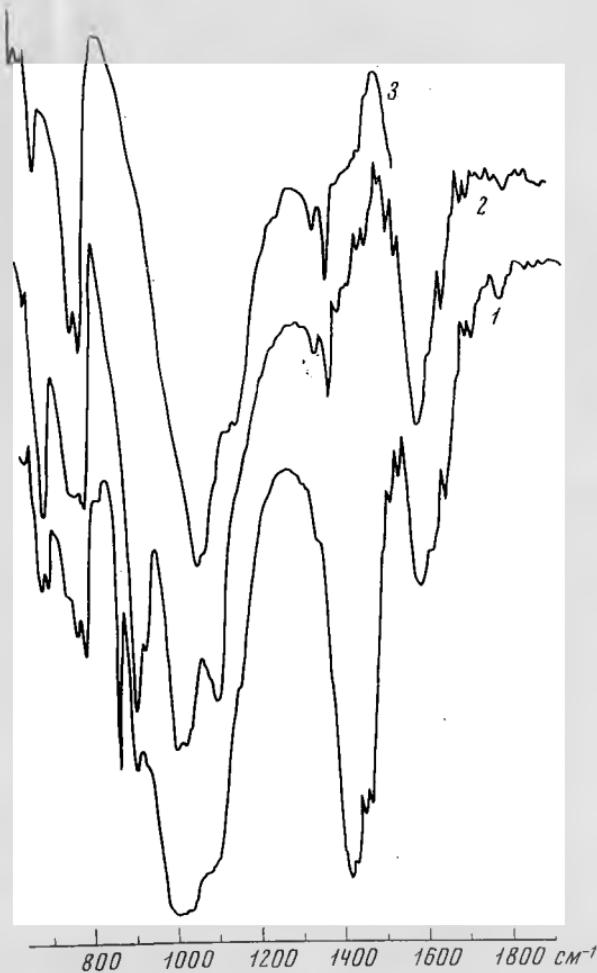


Рис. 4. Спектры монтмориллонита с примесью кварца и карбонатов (1), каолинита (2) и кварца (3)

дельные минералы по этой области спектра практически невозможно, если образец представлен смесью двух или более минералов, поскольку положения полос совпадают. В более длинноволновой области глинистые минералы также обладают довольно близким набором полос (рис. 3, 4), что, естественно, связано с близким набором атомных групп и связей. Наиболее сильные полосы у всех минералов обнаруживаются около 1000 cm^{-1} , ко-

торые характерны вообще для всех силикатов. Эти полосы обусловлены валентными колебаниями связей Si—O или O—Si—O и у разных минералов несколько различаются по частоте и конфигурации. Для каолинита характерны валентные Si—O колебания при 1100, 1033 и 1010 см^{-1} , для кварца — при 1090—1100, для монтмориллонита в диапазоне 1100—1000 см^{-1} . Другая характерная полоса групп Si—O относится к деформационным колебаниям и проявляется в области 470—430 см^{-1} . Связями H—O—Al (или вообще H—O—X³⁺) обусловлены полосы около 900 см^{-1} . У каолинита и диккита это дублет с частотами 910 и 935 см^{-1} , у галлуазита — единственный пик при 910 см^{-1} ; Al-бейделлит имеет полосу при 935, а нонтронит — при 830 см^{-1} . Группам Si—O—Al свойственно поглощение около 540 см^{-1} . Таким образом, и в этом диапазоне спектра глинистые минералы, как и другие силикаты, имеют много общего, что далеко не всегда позволяет различать отдельные минералы в смеси. Наиболее специфичная область спектра лежит в области длин волн более 11—12 $\mu\text{к}$, но эта область еще относительно мало исследована по отношению к почвенным компонентам. По диапазону 6—13 $\mu\text{к}$ удается идентифицировать минералы группы каолинита (дублет 910—935 см^{-1}), легко обнаруживается кварц по дублету 785—805 см^{-1} ; аморфные модификации кремнезема вместо дублета обнаруживают одну полосу с максимумом при 795 см^{-1} (см. рис. 4).

Все это приводит к выводу, что аналитическое применение ИК-спектров глинистых минералов имеет пока ограниченное значение. Так, Пальмер (1964) хотя и указывал на возможность идентификации отдельных глинистых минералов, но по его данным ИК-спектры наиболее приемлемы для определения карбонатов: кальцита, арагонита, магнезита и доломита.

Более перспективно использовать ИК-спектры для изучения строения глинистых минералов и реакций их взаимодействия с другими компонентами почвы (Плюснина, 1967; Лазарев, 1968; Леконт, 1958). Было, например, показано, что изоморфные замещения Al—Mg и Si—Al коррелируют с изменением частот ряда полос; количество магния в октаэдрическом положении в монтмориллоните коррелирует с частотой полос в областях 930—870, 830—720 и 550—520 см^{-1} . Эти корреляции да-

ют возможность и количественного определения изоморфных замещений. Леконт (1958) описал спектры поглощения и отражения ряда силикатов, карбонатов и различных солей и рассмотрел особенности поглощения ИК-лучей кристаллизационной и конституционной водой, что позволило оценить форму вхождения воды в ряд минералов. Вирцинг (1964) обсуждал возможность определения групп Si—OH по полосам с максимумами при 4545 и 4365 см^{-1} и воды — по полосе 5265 см^{-1} в силикатных материалах.

Среди других минеральных компонентов представляют интерес гидроокиси, карбонаты и фосфаты. Все гидроокиси, включая гидроокиси лития, натрия и кальция, имеют полосы поглощения гидроксильных групп в диапазоне 3700—3200 см^{-1} . В сложных смесях и в почвах эти полосы практически совпадают с полосами OH-групп силикатов и органических веществ. В некоторой степени эти полосы можно использовать при изучении взаимодействия гумусовых веществ с ионами железа и алюминия. Увеличение интенсивности поглощения в области 3400 см^{-1} указывает на образование гидроокисей указанных металлов и их адсорбцию гумусовыми веществами.

Характерным поглощением обладают карбонаты. Все нормальные карбонаты имеют сильную полосу при 1450—1410 см^{-1} и при 880—850 см^{-1} , причем частота центра полосы 880—850 см^{-1} у многих карбонатов линейно зависит от логарифмов массы катиона. Лоусон (1964) указывал, что для различия кристаллических форм CaCO_3 метод ИКС более чувствителен, чем рентгенография. По характеристическим полосам карбонатов последние легко обнаруживаются, как и кварц, в глинистых минералах и почвах (рис. 4, 5). Джита, Джита и Шрамек (1968) исследовали метод определения карбонатов кальция и магния в изоморфном ряду кальцит—доломит; в результате изменения содержания кальция и магния в тригональной решетке полосы карбонатов при 714—735, 879—887, 1440—1457, 1800—1829, 2514—2545 и 3425—3487 см^{-1} изменяют свое положение, форму и интенсивность, что дало авторам возможность использовать полосу 1440—1457 см^{-1} для количественного определения CaO и MgO с относительной погрешностью порядка 6—7 %.

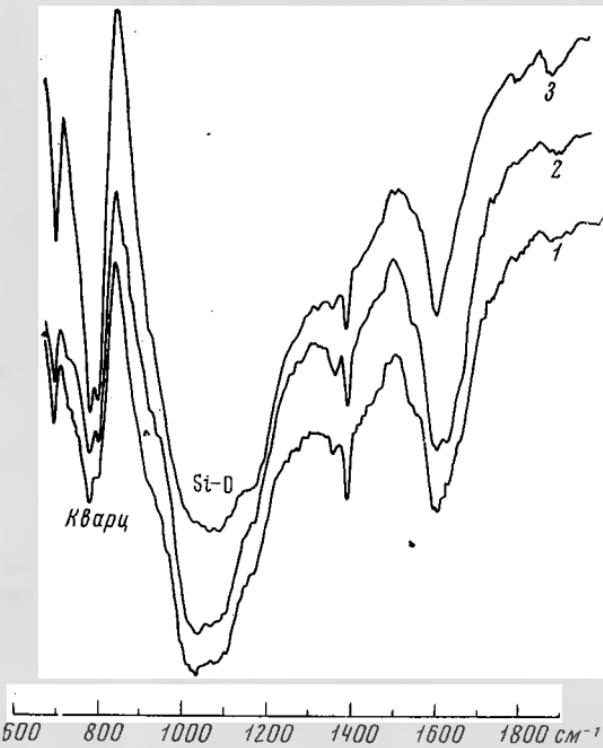
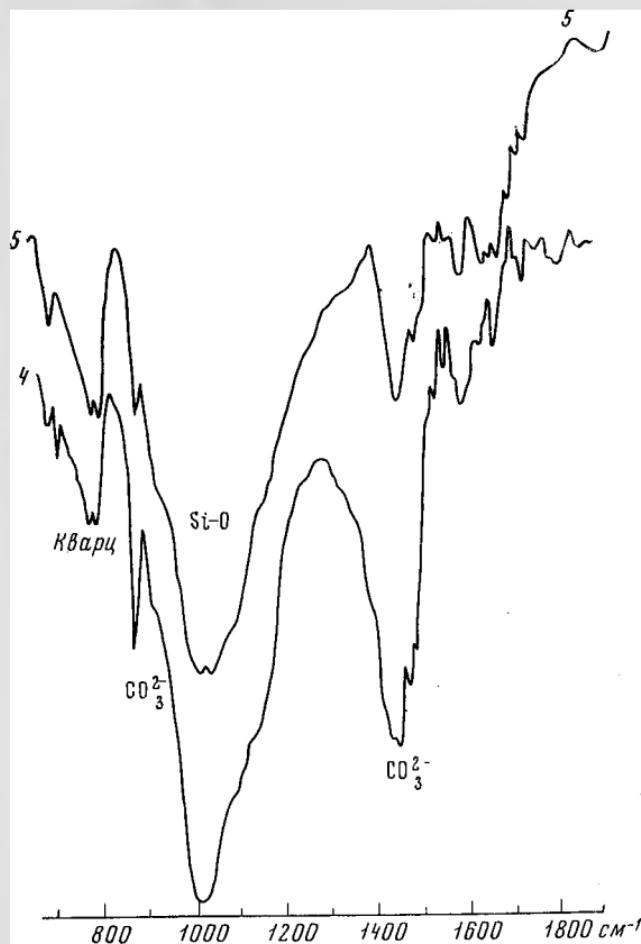


Рис. 5. ИК-спектры почв: песчаной дерново-подзолистой (Туркмения, 14—29 см) (4); чернозема (Тамбовская обл.,

Среди других компонентов следует отметить бикарбонаты, поглощающие при 1420—1400, 1000—990, 840—830 и 705—695 см^{-1} , ион аммония, интенсивно поглощающий излучение при 3335—3030 и 1485—1390 см^{-1} , нитрат-ион с полосами 1410—1340 и 860—800 см^{-1} ; различные фосфаты характеризуются интенсивным поглощением при 1100—950 см^{-1} , а сульфаты — при 1130—1080 и 680—610 см^{-1} . Используя эти данные, Битон



гор. А₁ (1), гор. В₂ (2), гор. В₁ (3); орошающей гор. А) (5)

с соавт. (1963) идентифицировал по ИК-спектрам формы фосфатов, образующиеся при взаимодействии фосфатов аммония с известковой супесью. Практически все почвенные объекты содержат разные формы воды, дающие интенсивное поглощение вблизи 3500—3400 и 1650 см^{-1} .

Выше отмечалась сложность расшифровки спектров смесей глинистых минералов даже при относительно небольшом числе фаз. Если учесть, что почвенные объекты

могут содержать также различные гидроокиси, карбонаты, фосфаты, сульфаты и органические вещества, то становится ясной необходимость применения специальных приемов для расшифровки спектров. О некоторых приемах химической идентификации мы говорили выше. Для минеральной части пригодны способы химического и механического обогащения, замещения катионов и др. По характеристическим частотам довольно точно идентифицируются в почвах и их фракциях отдельные атомные группы и связи, по отнести их за счет определенных минералов (структур) не всегда удается.

Почвы различных типов имеют характерный набор общих полос, а также ряд полос, свойственных только некоторым группам почв. Во всех случаях основу спектров составляют полосы силикатов: сильные и средние по интенсивности полосы Si—O при 680 — 690 см^{-1} и 1000 — 1100 см^{-1} , дублет при 767 — 795 см^{-1} (кварц), слабые полосы Si—O—Mg связей при 910 — 915 см^{-1} и полосы поглощения воды и OH-групп при 1600 — 1660 и 3400 — 3550 см^{-1} (рис. 5).

В карбонатных почвах четко выявляются полосы CO_3^{2-} при 705 — 707 см^{-1} , 870 — 875 см^{-1} и 1430 — 1450 см^{-1} . В некоторых гидроморфных почвах повышена интенсивность полос около 910 и 1330 — 1380 см^{-1} , возможно, связанных с минералами полуторных окислов.

Если проблему идентификации отдельных групп и минералов по ИК-спектрам почв и их фракций нельзя считать решенной, то еще сложнее обстоит дело с их количественным определением. Одно из ограничений количественного анализа связано с несовершенством КВг-техники. Строго количественная воспроизведимость результатов достигается только тогда, когда обеспечено равномерное распределение образца в массе пластинки (матрицы), а отпрессованные пластинки имеют строго постоянную толщину (с относительной ошибкой не более 1%). Для уточнения результатов иногда прибегают к помощи внутреннего стандарта.

В краткой статье невозможно охарактеризовать все аспекты применения ИКС в почвоведении. Мы старались обратить внимание не только на возможности метода, но и подчеркнуть трудности, возникающие при его использовании. Последнее особенно важно сейчас, когда инфракрасная техника стала доступной практически для

любых лабораторий. Несмотря на перечисленные трудности, метод ИКС несомненно перспективен в почвоведении не только для исследования гумуса, но и для минеральных составляющих, включая газовую фазу. Для полного использования метода необходимо развитие методических работ, особенно в области малых частот.

Л и т е р а т у р а

- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
- Борхерт Р., Юблиц В. Техника инфракрасного нагрева. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963.
- Дерибере М. Практические применения инфракрасных лучей. М.—Л., Госэнергоиздат, 1959.
- Доспехов Б. А., Шаймухаметова А. А. Изучение частиц почвы мельче 0,01 мм методом термографии и инфракрасной спектроскопии.—Изв. ТСХА, 1965, № 2.
- Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.. «Мир», 1966.
- Зырин Н. Г., Орлов Д. С., Воробьева Л. А. Справочные и расчетные таблицы для физико-химических методов исследования почв. Изд-во МГУ, 1965.
- Касаточкин В. И., Зильбербрант О. И. Рентгенография и инфракрасная спектроскопия в применении к исследованию строения гумусовых веществ.—Почвоведение, 1956, № 5.
- Кесслер М. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М., «Мир», 1964.
- Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., ИЛ, 1961.
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., «Наука», 1968.
- Ларина Н. К., Касаточкин В. И. Ионный обмен и строение гуминовых кислот.—Почвоведение, 1957, № 9.
- Ларина Н. К., Касаточкин В. И. Спектральные методы исследования гумусовых веществ почвы.—Сб. «Физико-химические методы исследования почв. Адсорбционные и изотопные методы». М., «Наука», 1966.
- Леконт Ж. Инфракрасное излучение, М., Физматгиз, 1958.
- Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., «Мир», 1969.
- Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М., «Мир», 1964.
- Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., «Мир», 1966.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., «Мир», 1965.
- Орлов Д. С., Розанова О. Н., Матюхина С. Г. Инфракрасные спектры поглощения гуминовых кислот.—Почвоведение, 1962, № 1.

- Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. Изд-во МГУ, 1969.
- Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. Изд-во МГУ, 1967.
- Чиргадзе Ю. Н. Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. М., «Наука», 1965.
- Beaton J. D., Charlton T. L., Speer R. Identification of soil-fertilizer reaction products in a calcareous Saskatchewan soil.— Nature, 1963, **197**, N 4874.
- Beutelspacher H. Infrarot-Untersuchungen an Bodenkolloiden. Compt. rend. IV. Congr. Internat. Sci. Soil., 1956, Paris.
- Beutelspacher H. Beitrage zur Ultrarot-spektrographie von Bodenkolloiden.— Landwirtsch. Forsch., 1956, 7.
- Bibliography of published information of infra-red spectroscopy, v. 1—2. London, 1955.
- Durie R. A., Murray A. A study of the infra-red absorption spectra of soils.— Austral. J. Appl. Sci., 1967, N 8.
- Gita Gh., Gita E., Schramek C. Determinarea continutului in carbonat de calciu si carbonat de magneziu in seria izomorfa calcit— dolomit in ajutorul curbelor de absorbtie in infraroșu.— An. Inst. cercetari Pentru Im bunatatiri Funclare si Pedol., 1967, v. 1 (XXXV), 1967.
- Hidalgo A., Serratos a J. M. Infra-red absorption spectra of clay minerals obtained by KBr-pellet technique.— An. edafol. y fisiol. veget., 1955, t. 14.
- Katlafsky B., Keller R. E. Attenuated total reflectance infra-red analysis of aqueous solutions.— Analyt. Chem., 1963, **35**, N 11.
- Larson G. O., Sherman L. R. Infra-red spectrophotometric analysis of some carbonyl compounds adsorbed on bentonite clay.— Soil Sci., **98**, N 5, 1964.
- Palmieri F. La spettrografia nell'ultrarosso per la determinazione constitutiva della frazione più dispersa (minerali argillosi) del terreno. Nota I. Primi contributi scientifici.— Ricerca scient., 1964, Pt. 2, Sez. B, v. 5, N 1.
- Theng B. K. G., Wake J. R. H., Posner A. M. The infra-red spectrum of humic acid.— Soil Sci., 1964, **102**, 70—72.
- Wirzing G. Determination of water and SiOH groups in aerosol and silica gel by spectroscopy in the near infra-red.— Naturwissenschaften, 1964, H 51 (9), 211—212.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Н. И. Горбунов	
Методика подготовки почв к минералогическим анализам	5
Н. И. Горбунов	
Рентгенографический метод	16
З. Н. Горбунова	
Количественное определение карбонатов и кварца рентген-дифрактометрическим методом	71
Н. И. Горбунов, Г. Н. Щурина	
Рентгенографическое определение солей в растениях и текстуры их тканей	81
Н. И. Горбунов	
Термографический метод	86
Н. И. Горбунов	
Электронномикроскопический метод	108
Е. М. Лабенец	
Приготовление препаратов из почв и глини для съемки на просвет в электронном микроскопе	116
Е. А. Ярилова	
Методика подготовки почвенных образцов к определению минерального состава крупных фракций	123
Н. И. Горбунов, З. В. Филиппова	
Изготовление шлифов	136
Е. А. Ярилова	
Методика микроморфологического описания почвенных плоскапараллельных шлифов ненарушенного строения	141
Д. С. Орлов	
Применение инфракрасной спектрометрии в почвенных исследованиях	148

УДК 631.425 : 549.8.905 8

Методика подготовки почв к минералогическим анализам. Горбунов Н. И. В сб. «Методы минералогического и микроморфологического изучения почв». «Наука», 1971, стр. 5—15.

Описаны приемы отделения илистой фракции от более крупных. Данна оценка способов пептизации, влияния удельного веса минералов на размучивание. Илистая фракция изучается рентгенографическим и термографическим методами, а более крупные — иммерсионным. Обращено внимание на удаление карбонатов, коагуляцию ила, методику расчета содержания каждой механической фракции в пробе. Приведена пропись анализа

Библ. 5 назв.

УДК 631.42

Рентгенографический метод. Горбунов Н. И. В сб.: «Методы минералогического и микроморфологического изучения почв». М., «Наука», 1971, стр. 16—70.

Описаны принцип рентгенографического метода, приемы расшифровки рентгенограмм, диагностические признаки глинистых и других индивидуальных и смешаннослойистых минералов, методы количественного определения минералов. Указаны достоинства и недостатки рентгendifрактометрического и рентгенографического методов, их точность и чувствительность применительно к минералам почв и глин.

Табл. 5. Библ. 49 назв. Илл. 13.

УДК 631.42

Количественное определение карбонатов и кварца рентген-дифрактометрическим методом. Горбунова З. Н. В сб. «Методы минералогического и микроморфологического изучения почв». М., «Наука», 1971, стр. 71—80.

Описана количественная методика определения карбонатов и кварца в смесях дифрактометрическим методом. Особое внимание обращено на приемы подготовки образцов к анализам.

На основании экспериментального материала дана оценка точности метода.

Библ. 3 назв. Илл. 7.

УДК 631.42

Рентгенографическое определение солей в растениях и текстуры их тканей. Горбунов Н. И., Щурина Г. Н. В сб.: «Методы минералогического и микроморфологического изучения почв». М., «Наука», 1971, стр. 81—85.

Приведены экспериментальные данные, которые позволяют сделать вывод о возможностях определения солей в растениях в количестве, превышающем 0,02—0,05%. Показано преимущество метода по сравнению с химическим анализом.

Табл. 3. Библ. 2 назв. Илл. 2.

УДК 631.42

Термографический метод. Горбунов Н. И. В сб.: «Методы минералогического и микроморфологического изучения почв». М., «Наука», 1971, стр. 86—107.

Описан принцип метода, его возможности, достоинства и недостатки при определении высокодисперсных минералов и солей в почвах и глинах.

Библ. 11 назв. Илл. 7.

УДК 631.42

Электронномикроскопический метод. Горбунов Н. И. В сб.: «Методы минералогического и микроморфологического изучения почв». «Наука», 1971, стр. 108—115.

Описан принцип метода, его отличия от оптического и преимущества при диагностике высокодисперсных минералов.

Библ. 6 назв. Илл. 1.

УДК 631.42

Приготовление препаратов из почв и глин для съемки на просвет в электронном микроскопе. Лабенец Е. М. В сб.: «Методы минералогического и микроморфологического изучения почв». М., «Наука», 1971, стр. 116—122.

На основании опыта работы приведены приемы подготовки препаратов для изучения в электронном микроскопе. Описаны предосторожности и условия получения доброкачественных микрофотографий.

Илл. 2.

УДК 631.42

Методика подготовки почвенных образцов к определению минералогического состава крупных фракций. Ярилова Е. А. В сб.: «Методы минералогического и микроморфологического изучения почв». М., «Наука», 1971, стр. 123—135.

Описаны приемы разделения крупнозернистых минералов на фракции по удельному весу, а также принципы определения минералов оптическим методом.

Табл. 1. Библ. 11 назв.

УДК 631.42

Изготовление шлифов. Горбунов Н. И., Филиппова З. В. В сб.: «Методы минералогического и микроморфологического изучения почв». М., «Наука», 1971, стр. 136—140.

Рассмотрены стадии изготовления шлифов из почв и минералов для последующего их изучения при помощи поляризационного микроскопа.

УДК 631.42

Методика микроморфологического описания почвенных плоскопараллельных шлифов ненарушенного строения. Ярилова Е. А. В сб.: «Методы минералогического и микроморфологического изучения почв». М., «Наука», 1971, стр. 141—147.

Приведены методика и порядок описания тонких почвенных шлифов. Обращено внимание на детали строения почвенных агрегатов, пор, залежек глин и органических веществ.

Библ. 4 назв. Илл. 1.

УДК 631.42

Применение инфракрасной спектрометрии в почвенных исследованиях. Орлов Д. С. В сб.: «Методы минералогического и микроморфологического изучения почв». М., «Наука», 1971, стр. 148—172.

Изложены общие принципы метода ИКС и техники работы применительно к почвенным исследованиям. Рассмотрено приготовление препаратов при анализе порошков, пластиноч и жидких сред. Приведены и описаны спектры важнейших почвенных компонентов: гумусовых веществ, воско-смол, глинистых минералов, кварца, карбонатов, а также некоторых почв. Обсуждается возможность применения метода для структурных исследований, диагностики и количественного определения почвенных компонентов.

Библ. 33 назв. Илл. 5.