

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛУГОВО-ЧЕРНОЗЕМНЫХ ПОЧВ БЕЛОГОРСКОГО РАЙОНА, РЕСПУБЛИКИ КРЫМ

Дубас В.В.¹, Алексахин И.В.¹, Мосунов А.А.², Якимова К.В.²

¹Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского
пр. Академика Вернадского, 4, г. Симферополь, 295007, РФ; e-mail: victoriadubas.VD@gmail.com

²Севастопольский государственный университет
ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, РФ

Поступила в редакцию: 09.07.2020

Аннотация. В настоящей работе рассматриваются вопросы исследования качественных характеристик лугово-черноземных почв Белогорского района, Республики Крым. С помощью методов ИК- и рамановской спектроскопии достоверно установлено, что в анализируемых почвах происходит качественное и количественное изменение компонентного органик-неорганического состава. ИК-спектроскопия позволила выявить различия в минералогическом составе почв не только в пространственном отношении, но и с глубиной. Среди минералов явно определяются первичные (кальцит, кварц и гипс) и вторичные (глинистые) минералы – монтмориллонит, каолинит, галлузит, глауконит и сапонит. Во всех образцах представленные минералы образуют определенные ассоциации. Об образовании геохимических барьеров можно судить лишь косвенно, основываясь на полученных результатах ИК-спектроскопии. Так, в лугово-черноземных почвах, образованных на глинистых породах наиболее вероятно образование сорбционных барьеров в пределах С(D) горизонтов в то время как в почвах, образованных на высококарбонатных породах высока вероятность образования щелочных барьеров. Следует также учитывать возможность существования в пределах одного почвенного разреза нескольких геохимических барьеров. Качественные компонентные характеристики также позволяют предопределять миграционные процессы веществ не только в твердой форме, но и в ионной. Этому способствует понимание процессов координации молекул в анализируемых веществах и возможности присоединения к ним сопутствующих катионов и/или анионов. С помощью рамановской спектроскопии доподлинно установлено присутствие в почвах из Мельничного сельского поселения полимерных соединений принадлежащих ПВХ. Полученная информация позволяет говорить о высокой эффективности метода в установлении степени загрязнения почв микропластиком.

Ключевые слова: лугово-черноземные почвы, минералы, микропластик, гумус, ИК-спектроскопия, рамановская спектроскопия, Белогорский район.

Распространение лугово-черноземных почв на территории Белогорского района приурочено главным образом к долинам рек и ручьев, а повышенное содержание гумуса и дополнительная увлажненность предопределили их использование в сельском хозяйстве, главным образом под сады и пашню. При интенсивном антропогенном воздействии на почвы в нее поступают различные химические элементы чаще всего негативно влияющие на плодородие почв и качество получаемой продукции. Однако для понимания механизмов воздействия на почвы и их последствия следует для начала рассмотреть химический состав твердой почвенной фазы, параметры миграции отдельных ее компонентов, а также возможность их трансформации и аккумуляции в зависимости от различных экзогенных и эндогенных факторов окружающей среды.

Целью проведения исследований было изучение особенностей органического и неорганического состава твердой фазы лугово-черноземных почв Белогорского района, процессов их миграции и аккумуляции в пределах почвенного профиля методами колебательной спектроскопии.

Использование спектральных методов в анализе лугово-черноземных почв в значительной мере упрощает определение их компонентного (различные минералы и органические и/или неорганические включения антропогенного происхождения) состава и позволяет проследить его изменение с глубиной, на основании чего становится возможным определение наличия и/или отсутствия в пределах почв зон перераспределения и аккумуляции твердых частиц и сопутствующих им ионов – геохимических барьеров. Значительным преимуществом спектральных методов является быстрота их действия в получении результатов, работа с малым количеством исходного образца, что позволяет исследовать микровключения, и относительная простота в работе с технико-технологической точки зрения. Современное развитие науки и техники добавило еще одно преимущество спектральным методам анализа – мобильность, что позволяет проводить исследования и получать мгновенные результаты в полевых условиях. Все это позволяет использовать методы колебательной спектроскопии в качестве методов экспресс-анализа твердых веществ.

Получаемая в ходе анализа информация является актуальной для множества сфер деятельности. Так, данные могут быть использованы для целей экологического и агрохимического мониторинга, создания региональной и локальной баз данных различной направленности, а также при решении прикладных задач, возникающих в ходе ведения сельскохозяйственной и иной деятельности (например, при повышении плодородия за счет внесения тех или иных удобрений, что приводит к качественным изменениям химического состава или при переводе земель,

ранее использовавшихся под полигон твердых коммунальных отходов (санкционированный и несанкционированный), прошедших этап рекультивации в категорию земель сельскохозяйственного назначения).

Незначительным на фоне рассмотренных выше преимуществ недостатком является малая изученность почв настоящими методами не только в пределах РФ, но и во всем мире, что сопровождается наличием малого количества литературных и практических сведений и затрудняет дальнейшую интерпретацию полученных результатов, а также увеличивает количество затрачиваемого времени на проведение исследований. Кроме того, обнаружить сведения о проведении аналогичных исследований на территории Крымского полуострова нам не удалось, что позволяет предположить о новизне настоящей работы в Крымских реалиях. В тоже время возникшую проблему возможно решить уже сейчас, собрав необходимое количество практического материала и создав на его основе спектральную базу данных, а ее электронное представление позволит ускорить процесс расшифровки спектров. А пока, ввиду недостаточной изученности раскрываемой темы, в качестве литературной базы нами использовались существующие книги и статьи по ИК-спектроскопии (далее - ИКС) и рамановской спектроскопии (далее – КРС) органических и неорганических соединений как отечественных, так и зарубежных авторов.

Объектом исследования в настоящей работе выступают лугово-черноземные почвы Белогорского района, Республики Крым, приурочены к пойменным и надпойменным террасам таких рек как Бурульча, Биюк-Карасу и Кучук-Карасу. Аналогичные почвы были обнаружены и в пределах долины безымянного ручья, расположенного в границах Русаковского сельского поселения (далее – СП).

Отбор проб производился в летний период 2018 г., на территории следующих СП:

– Мельничного – около 1,5 км южнее в пределах пойменной террасы р. Бурульча;

– Русаковского – приблизительно в 500 м южнее с. Луговое в долине безымянного ручья;

– Зыбинского – в 100 м южнее юго-западной границы села Зыбино, в непосредственной близости к р. Биюк-

Карасу;

– Мичуринского – в черте населенного пункта (восточная окраина), в окрестностях р. Кучук-Карасу.

Алгоритм отбора проб первоначально состоял в создании почвенного профиля и его описании, в ходе которого выделялись характерные почвенные горизонты и подтверждалась типовая принадлежность почв. После этого, предназначенные для проведения спектрального анализа смешанные пробы массой около 50 г., отбирались каждая в зависимости от выделенного почвенного горизонта с примерно одинаковой глубины. Затем пробы высушивались при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Для ИК-спектрального анализа почвенные образцы измельчались до мелкодисперсного состояния в агатовой ступке.

ИК-спектральный анализ полученных проб проводился при комнатной температуре с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Spectrum Two, производства компании PerkinElmer, в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$ на базе кафедры физической и неорганической химии КФУ им. В.И. Вернадского. Исследование органической составляющей обнаруженных в почвах микровключений производилось с помощью 3D сканирующего лазерного рамановского спектрометра Confotec NR500, который находится в лаборатории молекулярной и клеточной биофизики СевГУ. Образец почвы помещался тонким слоем на предметный стол. Регистрация КР-спектров производилась посредством лазера в красном диапазоне с длиной волны 532 нм. Собранные микрообъективом микроскопа излучение отклика образца, пройдя в обратном ходе через XY гальвано-сканер, направляется на Edge фильтр, блокирующий лазерное излучение и пропускающий рамановское или люминесцентное излучение. Затем, с помощью программы “NanoSP”, включающей две вспомогательных программы: ImageSP и CubeSP полученный сигнал трансформируется в спектр. Также спектрометр позволил получить качественные микрофотографии образцов почвы, наиболее репрезентативная из которых представлена в настоящей статье.

Лугово-черноземные почвы в пределах Белогорского района сформированы под лугово-степной растительностью с преобладанием разнотравья и/или разреженных древесных листовых видов растений. Главной особенностью формирования исследуемых почв является постоянное увлажнение почвенных горизонтов за счет воздействия близко залегающих грунтовых вод и периодически выпадающих осадков. Настоящие параметры оказывают непосредственное воздействие на формирование морфологического строения заложенных почвенных профилей, характеристика которых представлена на рисунке 1.

Главное морфогенетическое отличие представленных почв кроется в почвообразующих породах, которые в зависимости от местоположения почвы представлены [2]:

– современными аллювиальными отложениями (aQIV), которые приурочены к руслам и поймам рек, надпойменным террасам и сложенные гравийно-галечниковыми отложениями с суглинистым заполнителем – Мельничное СП;

– верхнемиоценовыми отложениями Сарматского яруса (N1s), которые представлены оглееными глинами – Русаковское СП;

– отложениями среднего миоцена (N12), которые представлены глинами и суглинками – Зыбинское СП;

– отложениями верхнего мела (Cr2cm), которые сложенные мергелем – Мичуринское СП.

Об исследовании горных пород и минералов, распространенных в пределах Белогорского района методами колебательной спектроскопии более подробно изложено в [1, 3, 4]. Основная задача, возлагаемая на методы колебательной спектроскопии в изучении почвенных профилей, заключалась в получении сведений о компонентном (органическом и неорганическом) составе каждого из почвенных горизонтов на макро- и микроуровне, что позволит выявлять особенности геохимической миграции твердой части и некоторые функциональные особенности почв.

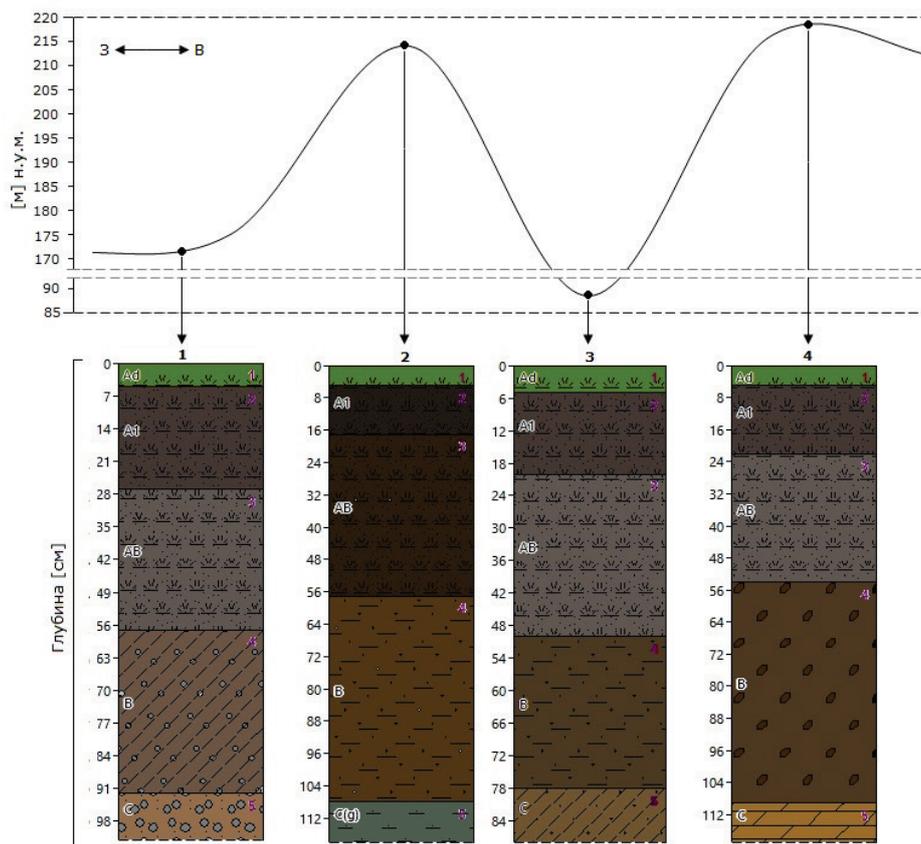


Рисунок 1. Морфогенетические особенности лугово-черноземной почвы распространенной в пределах СП Белогорского района: 1 – Мельничного; 2 – Русаковского; 3 – Зыбинского; 4 – Мичуринского

По результатам ИК-спектрального анализа были установлены достаточно обширные сведения об исследуемых образцах. Для всех полученных ИК-спектров образцов целесообразно выделять несколько областей пропускания: валентные колебания для О-Н групп обнаруживаются в области $3750-2000\text{ см}^{-1}$, для С-О групп характерно наличие полос пропускания в пределах $1450-1410\text{ см}^{-1}$, а для Si-O групп полосы проявляются в пределах $1250-830\text{ см}^{-1}$ [6]. По положению полосы пропускания валентных колебаний силикатов можно судить о степени полимеризации тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и выявлять структуру кремнекислородных групп. Однако в той же области могут быть отражены и деформационные колебания фрагментов соединений Al-O-H [6]. Деформационные колебания, характерные для С-О групп проявляются в пределах $880-860\text{ см}^{-1}$ и $750-710\text{ см}^{-1}$, в частности наличие полос пропускания в пределах последней области позволяет определять конкретный минерал среди карбонатов кальция [5]. Так, пик пропускания при $715\pm 5\text{ см}^{-1}$ обуславливается наличием в составе исследуемого образца кальцита (CaCO_3). Для Si-O групп характерной областью пропускания деформационных колебаний является $500-400\text{ см}^{-1}$ [6]. По полученным ИК-спектрам всех образцов можно также предположить о наличии в их составе α -кварца ($\alpha\text{-SiO}_2$), о чем свидетельствуют следующие полосы пропускания: дублет расположенный в области $777-795\pm 5\text{ см}^{-1}$, а также полосы в интервале $695\pm 5\text{ см}^{-1}$ и $520\pm 5\text{ см}^{-1}$ [6]. Отдельно следует отметить наличие полос пропускания в интервале $3500-3300\text{ см}^{-1}$ и $1680-1580\text{ см}^{-1}$, которые характерны для валентных и деформационных колебаний ОН- групп свободной и связанной воды [6, 10].

Различия, наблюдаемые в интенсивности проявляемых полос пропускания согласно закону Бугера-Ламберта-Бера являются прямо пропорциональными концентрации того или иного вещества в составе исследуемого образца, что позволяет проследить в почве косвенные изменения с глубиной содержания минеральной фазы почв. Особое внимание следует уделить почвообразующим породам, которые значительно отличаются от общего количества ИК-спектров не только интенсивностью, но и отсутствием или наличием различных функциональных групп. Все эти особенности отражены ниже для каждого из почвенных разрезов.

На рисунке 2 отражены ИК-спектры каждого из горизонтов почвенного профиля, расположенного западнее остальных, в пределах Мельничного СП. Согласно представленным пикам поглощения для всех почвенных горизонтов характерно наличие минерала группы карбонатов кальция – кальцита, а также группы силикатов – кварца. Вторичные минералы отчетливо определяются лишь в горизонте В и представлены глинистым минералом, предварительно монтмориллонитом. В пределах данного почвенного горизонта также обнаруживаются слабые по интенсивности полосы поглощения характерные для органических веществ, включающих в свой состав С-Н связи.

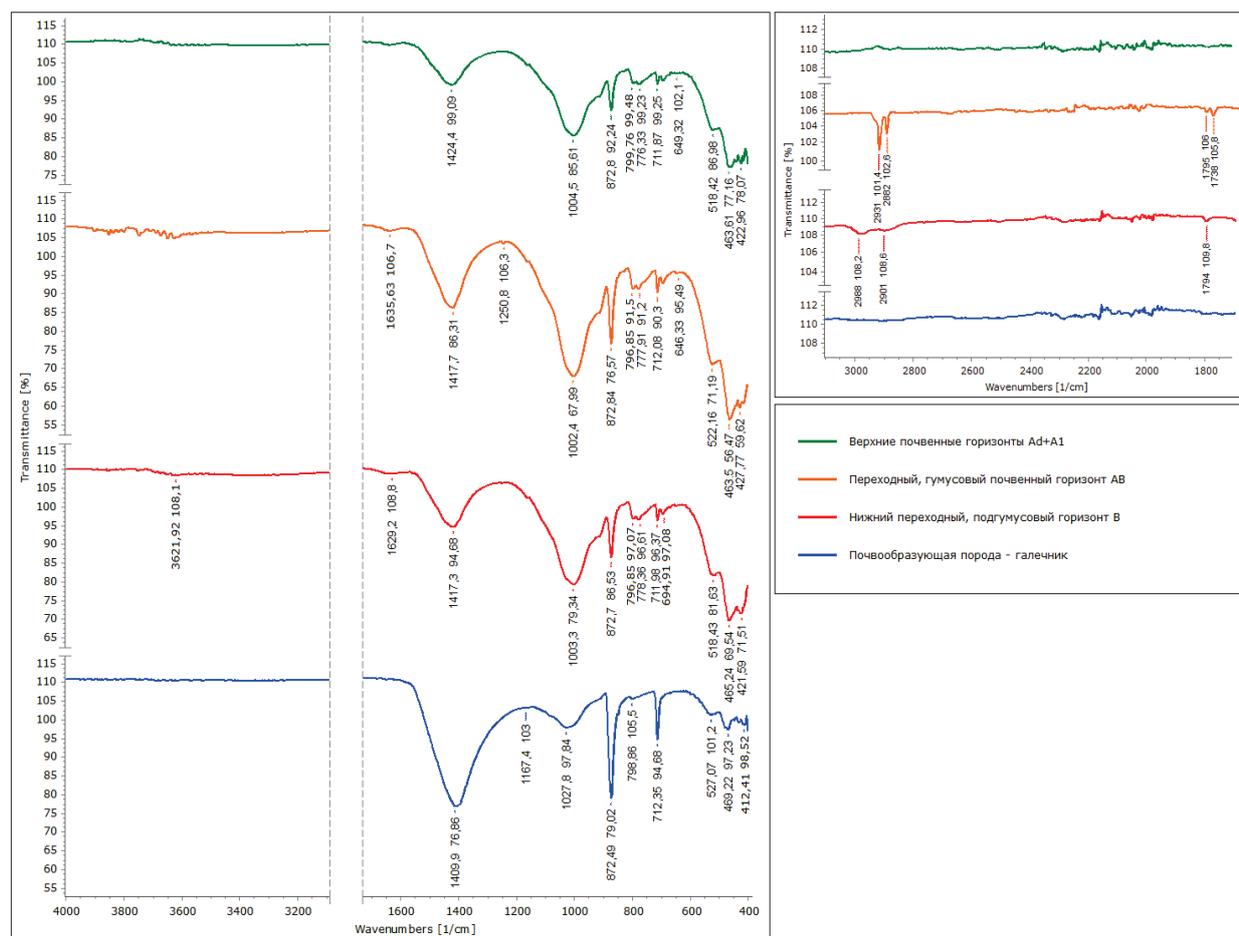


Рисунок 2. ИК-спектры образцов лугово-черноземной почвы из профиля в пределах Мельничного СП

Наличие сторонних органических соединений, принадлежащих веществам синтетического происхождения может быть обусловлено загрязнением почв полимерами и изделиями из них, точнее образовавшимся в ходе их старения и деструкции микропластиком, наиболее опасным для экосистем. Более подробная характеристика проведенного качественного анализа ИК-спектров отражена в таблице 1.

Наличие в карбонатной подстилающей породе – галечнике незначительных по интенсивности полос пропускания соответствующих Si-O связям кремнекислородного каркаса на фоне полос, относимых к C-O связям в структуре CaCO_3 обуславливается примесью кремнезема, содержащегося в С горизонте в качестве суглинистого заполнителя рыхлой, несцементированной осадочной породы.

Видимые различия в интенсивности характеристической для C-O связей в карбонатах кальция полосы пропускания среди представленных ИК-спектров каждого почвенного горизонта свидетельствуют о возможности существования миграции минералов группы карбоната кальция на глубину, доступную при промачивании почв по время дождей. Резкое увеличение содержания карбонатов кальция на глубине около 90 см позволяет предположить об образовании щелочного барьера на границе В и С горизонтов. В складывающихся условиях следует также учитывать возможность миграции и осаждения сопутствующих анионогенных элементов, обладающих повышенной активностью в щелочной среде.

Вопрос существующего загрязнения почв микропластиком выявленного в ходе ИК-спектрального анализа, может быть детально изучен и подтвержден методом КРС с дополнением в виде микроскопии высокого расширения. Находясь в природе микропластик представляет собой полимерные частицы, размером около 5 мкм

Таблица 1. Качественная характеристика ИК-спектров почвенного разреза из Мельничного СП

Химическая связь	Волновое число, cm^{-1}		Соотнесение с веществом
	Валентные колебания	Деформационные колебания	
Al-Al-OH	3622	~915 (плечо)	Монтмориллонит (неорг.)
C-H (-CH ₂)	2988, 2901	1251	Гумусовые кислоты
C-H	2931, 2882	1738	Поливинилхлорид (ПВХ)
H-O-H	-	1630-1635	Вода
C-O в $[\text{CaCO}_3]$	1410-1430	1795-1797, 872, 712	Кальцит (неорг.)
Si-O(-Si)	1000-1030	646-649, 463-469, 428	Кремнекислородный каркас
Si-O в $[\text{SiO}_2]$	776-799 (дублет)	695, 518-527	Кварц (неорг.)

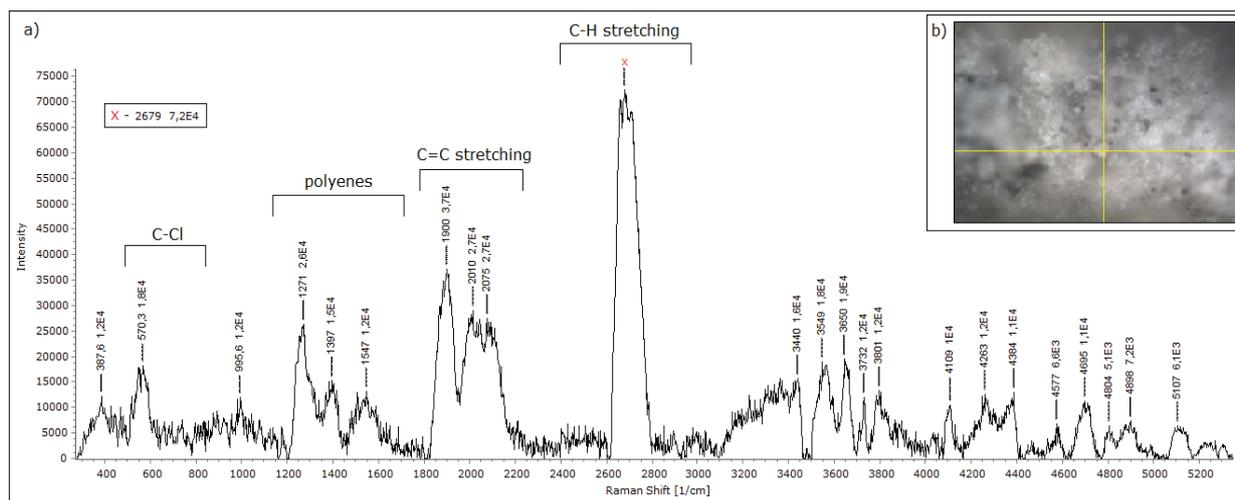


Рисунок 3. а) КР-спектр микровключения из АВ горизонта лугово-черноземной почвы (Мельничного СП); б) микрофотография образца почвенного материала из АВ горизонта с заданной точкой для снятия КР-спектра

и менее, поэтому человеческому глазу он в большинстве случаев незаметен. Его малые размеры позволяют свободно проникать в межпоровые пространства почв и осуществлять миграцию не только в пределах почвенного профиля, но и за его пределы. Особую опасность для экосистем представляют те виды пластика, которые в результате деструкции могут выделять токсические вещества, например, достаточно распространенный на рынке пластмасс полистирол может выделять ядовитый газ – стирол, а некоторые виды пластика в производстве которых в качестве отвердителя применялся бисфенол А, могут выделять в почвенную среду это ядовитое вещество, способное накапливаться и мигрировать в смежные среды, попадая по трофическим цепям в организмы живых существ, приводя к гормональным сбоям. Кроме того, некоторые ученые в своих работах [7-9] указывают на то, что как на поверхности макропластиков, так и на поверхности микропластиков, свою жизнедеятельность могут осуществлять различные микроорганизмы (бактерии, вирусы и др.), что способствует их накоплению, миграции между средами и образованию различных очагов болезней у флоры и фауны, включая человека.

Достоверность результатов по выявлению полимеров в неоднородной органик-неорганической среде с помощью метода рамановской спектроскопии находится на достаточно высоком уровне, что связано в первую очередь с возможностью задавать исходную область для спектрального исследования представленного образца и таким образом изучать отдельные его участки выявляя в составе микровключения различного генезиса. Кроме того, однородность структуры и состава микропластика позволяет определять его вид вне зависимости от смещения задаваемой для получения рамановского спектра точки. Таким образом, в ходе детального изучения компонентного состава почвенного образца из АВ горизонта почвенного разреза, заложенного в пределах Мельничного СП методом КРС, было подтверждено наличие частиц органического происхождения (рис. 3).

В ходе проведенной интерпретации рамановских спектров было установлено, что данные частицы относятся к поливинилхлориду (ПВХ) подверженному n-стадии разложения. В данном случае, характеристическими для ПВХ выступают полосы при 570 см^{-1} , $1271\text{--}1547\text{ см}^{-1}$, $1900\text{--}2075\text{ см}^{-1}$ и 2679 см^{-1} . Наличие полос комбинационного рассеяния в области $3440\text{--}5107\text{ см}^{-1}$ может соответствовать Н-Сл связям свидетельствующих об образовании полиенов и деструкции ПВХ под воздействием мощности лазера.

В отличие от предыдущего разреза на ИК-спектрах образцов из почвенного профиля заложенного в пределах Русаковского СП (рис. 4) отсутствуют какие-либо полосы в области пропускания С-Н групп в органических соединениях, а по всем горизонтам четко определяются ОН-группы характерные для глинистых минералов. В природных условиях глины являются поликомпонентными несцементированными породами, в состав которых помимо наиболее распространенных сопутствующих им минералов (кальцит, кварц) входят различные ассоциации, состоящие из частиц собственно глинистых минералов разного размера. Поэтому на ИК-спектрах настоящего почвенного разреза можно обнаружить качественное изменение состава вторичных глинистых минералов и образование глинистых ассоциаций. В верхних (А, АВ) почвенных горизонтах они представлены глинистыми частицами смектитовой группы, преимущественно монтмориллонитом. В подгумусовом В горизонте одновременно присутствуют частицы двух глинистых минералов смектитовой группы – монтмориллонита (трехслойная структура, типа 2:1) и сапонит (триоктаэдрическая структура). По большей интенсивности характеристических для монтмориллонита полос пропускания можно судить о его преобладающей роли в монтмориллонит-сапонитовой ассоциации.

В глине из горизонта почвообразующей породы (С_{ca}) обнаруживаются минерал каолиновой группы – галлазит со структурой кристаллической решетки 1:1. Более подробные результаты качественного ИК-спектрального анализа представлены в таблице 3.

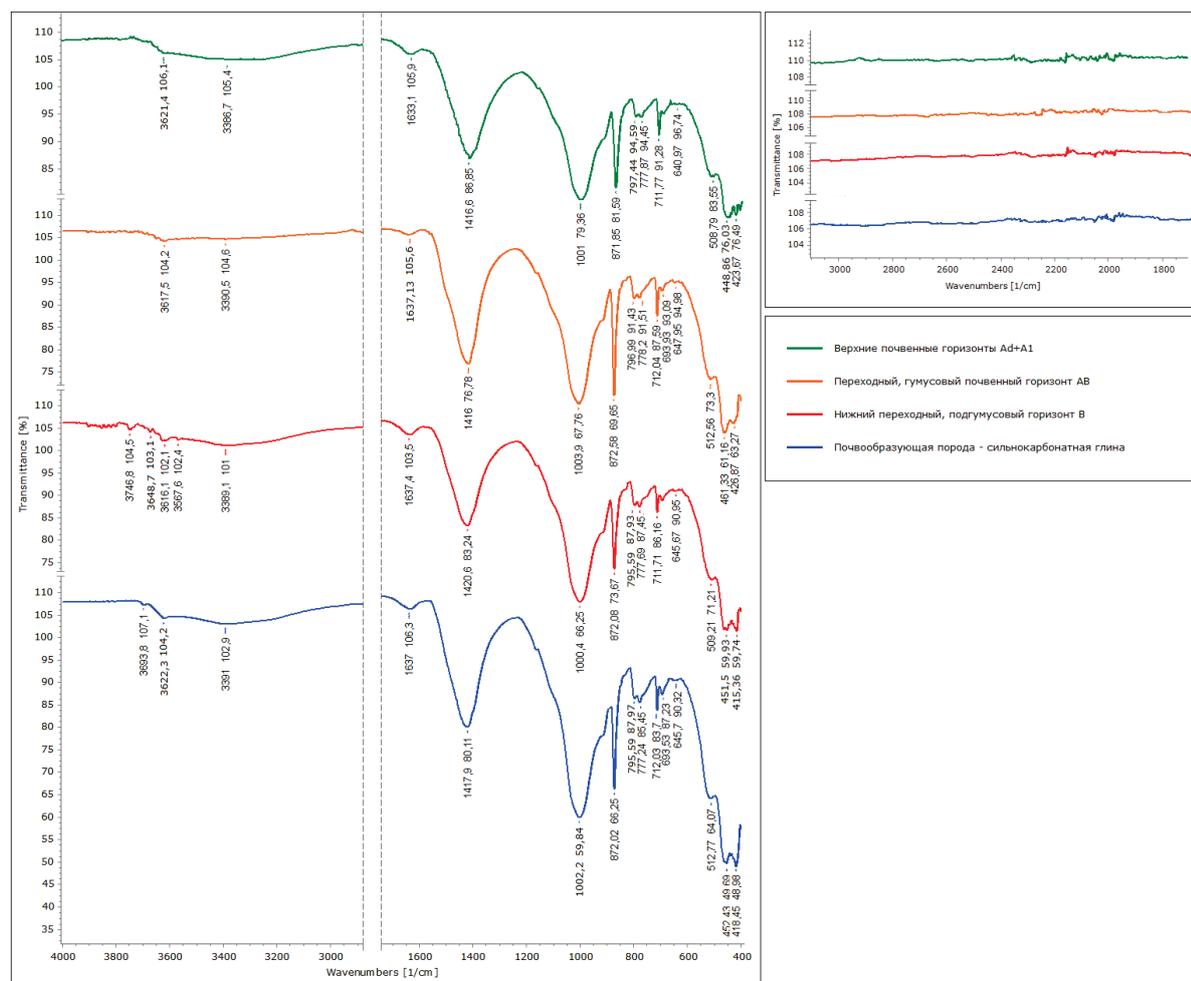


Рисунок 4. ИК-спектры образцов лугово-черноземной почвы из профиля в пределах Русаковского СП

В тоже время в почвообразующей породе из почвенного разреза расположенного в пределах Зыбинского СП обнаруживается монтмориллонит-глауконитовая глинистая ассоциация. Подстилающая порода здесь представлена сильнокarbonатной суглинисто-песчаной глиной, на ИК-спектрах которой обнаруживается пик пропускания около 3535 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям Me-OH (где Me – катионы металлов, например, Al^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) связей в глинах гидрослюдистого типа. Более подробная качественная ИК-спектральная характеристика настоящего почвенного разреза представлена в таблице 4.

Гидрослюды отличаются от других глинистых минералов повышенным содержанием химически связанной воды, что обусловлено обязательным условием их образования и дальнейшего существования – содержанием большого количества воды в почвенной среде. Минералы гидрослюдистой группы по своей структуре представляют трехслойные алюмосиликаты, состоящие из двух тетраэдрических и одного октаэдрического слоя между ними. Каждый слой отделяет друг от друга пространство, заполненное помимо катионов K^{2+} ионами H_3O^+ , H_2O и $\text{Mg}(\text{OH})^+$. На ИК-спектрах это отражено большей интенсивностью валентной ($\sim 3400\text{ см}^{-1}$) и деформационной ($\sim 1630\text{ см}^{-1}$) полос пропускания характерных для OH-групп водных соединений (рис. 5). Помимо глинистых минералов в состав почв на постоянной основе входят кальцит и кварц.

Таблица 3. Качественная характеристика ИК-спектров почвенного разреза из Русаковского СП

Химическая связь	Волновое число, см^{-1}		Соотнесение с веществом
	Валентные колебания	Деформационные колебания	
Si-OH	3747	~ 740 (плечо)	Сапонит (неорг.)
Mg-OH в $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$	3649	~ 830 (плечо)	
H-O-H	3568	-	
OH-внешние	3694	-	Галлузит (неорг.)
OH-внутренние	3622	-	
Al-Al-OH	3616-3621	~ 915 (плечо)	Монтмориллонит (неорг.)
H-O-H	3387-3391	1633-1637	Вода (свободная и связанная)
C-O в $[\text{CaCO}_3]$	1416-1421	872, 712	Кальцит (неорг.)
Si-O-(Si)	1000-1004	640-648, 449-461, 415-427	Кремнекислородный каркас
Si-O в $[\text{SiO}_2]$	777-797 (дублет)	693-695, 509-513	Кварц (неорг.)

Таблица 4. Качественная характеристика ИК-спектров почвенного разреза из Зыбинского СП

Химическая связь	Волновое число, см ⁻¹		Соотнесение с веществом
	Валентные колебания	Деформационные колебания	
Al-Al-OH	3618-3620	~915 (плечо)	Монтмориллонит (неорг.)
Al-OH	3634	-	Глауконит (неорг.)
H-O-H	3370-3410	1633-1637	Вода (свободная и связанная)
C-O в [CaCO ₃]	1417-1428	872, 712	Кальцит (неорг.)
Si-O(-Si)	996-1003	645-650, 445-464, 413-427	Кремнекислородный каркас
Si-O в [SiO ₂]	777-799 (дублет)	693-695, 518-527	Кварц (неорг.)

Глинистые почвообразующие породы по своей природе обладают повышенными сорбционными свойствами, накапливая в межплоскостных пространствах кристаллической решетки различные ионы, преимущественно металлов. Интенсивность и максимальная емкость поглощения напрямую зависит от физико-химических свойств почвенной среды и способности кристаллической решетки к раздвижению и увеличению объема межплоскостных пространств. Однако, вне зависимости от этого все вышеперечисленные глины выступают в качестве сорбционного геохимического барьера, в пределах которого скапливаются мигрирующие вниз по профилю частицы карбоната кальция и кварца, а также сопутствующие им катионогенные и анионогенные химические элементы.

Особенностью лугово-черноземных почв, образованных на мергелистых породах является наличие на ИК-спектре подстилающей породы (рис. 6) раздвоенной полосы пропускания (дублета) в пределах 1000-1100 см⁻¹ и отсутствие дублета характерного для кварца (775-795±5 см⁻¹), что характерно для Si-O(-Si) связей в минералах с аморфной структурой.

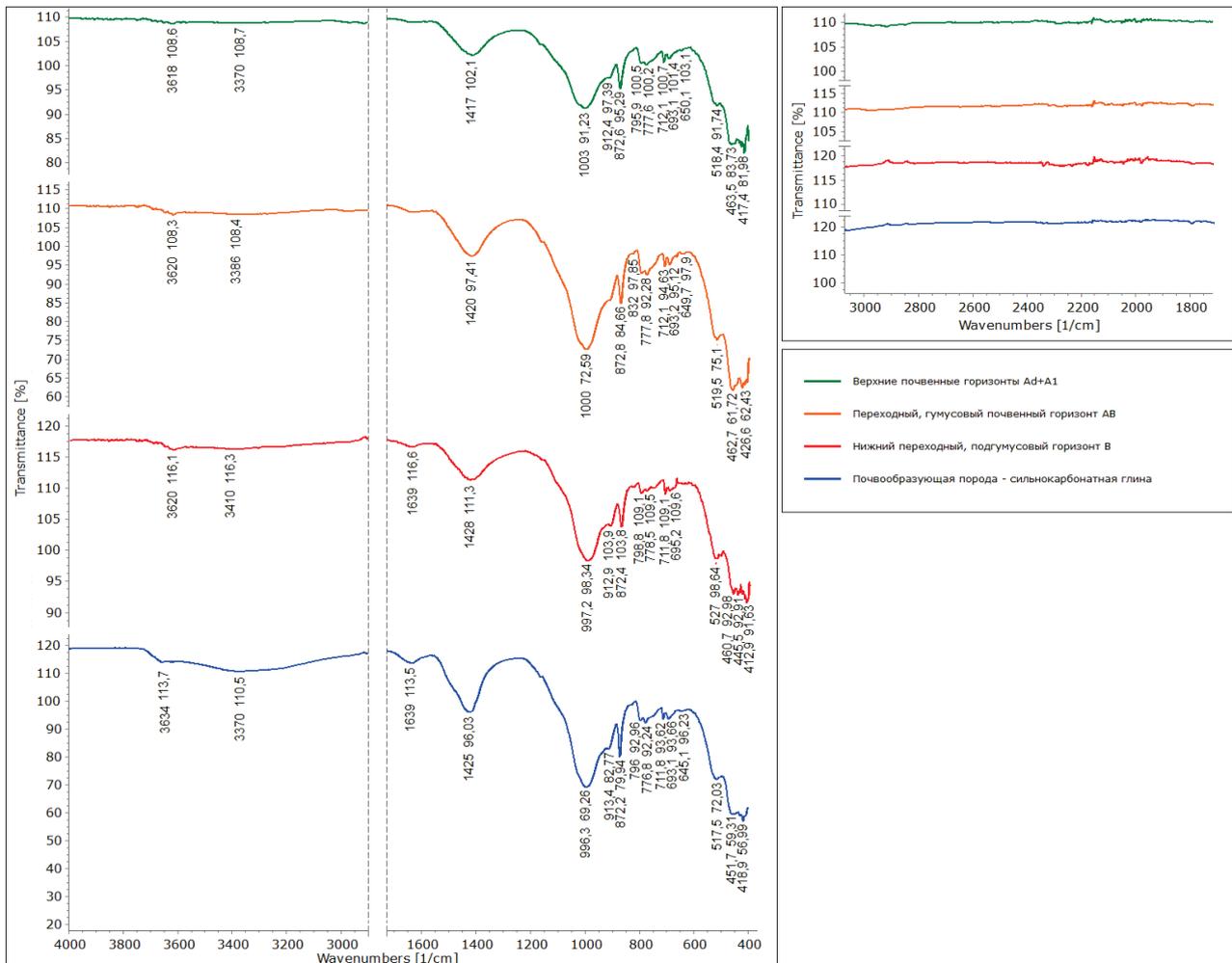


Рисунок 5. ИК-спектры образцов лугово-черноземной почвы из профиля в пределах Зыбинского СП

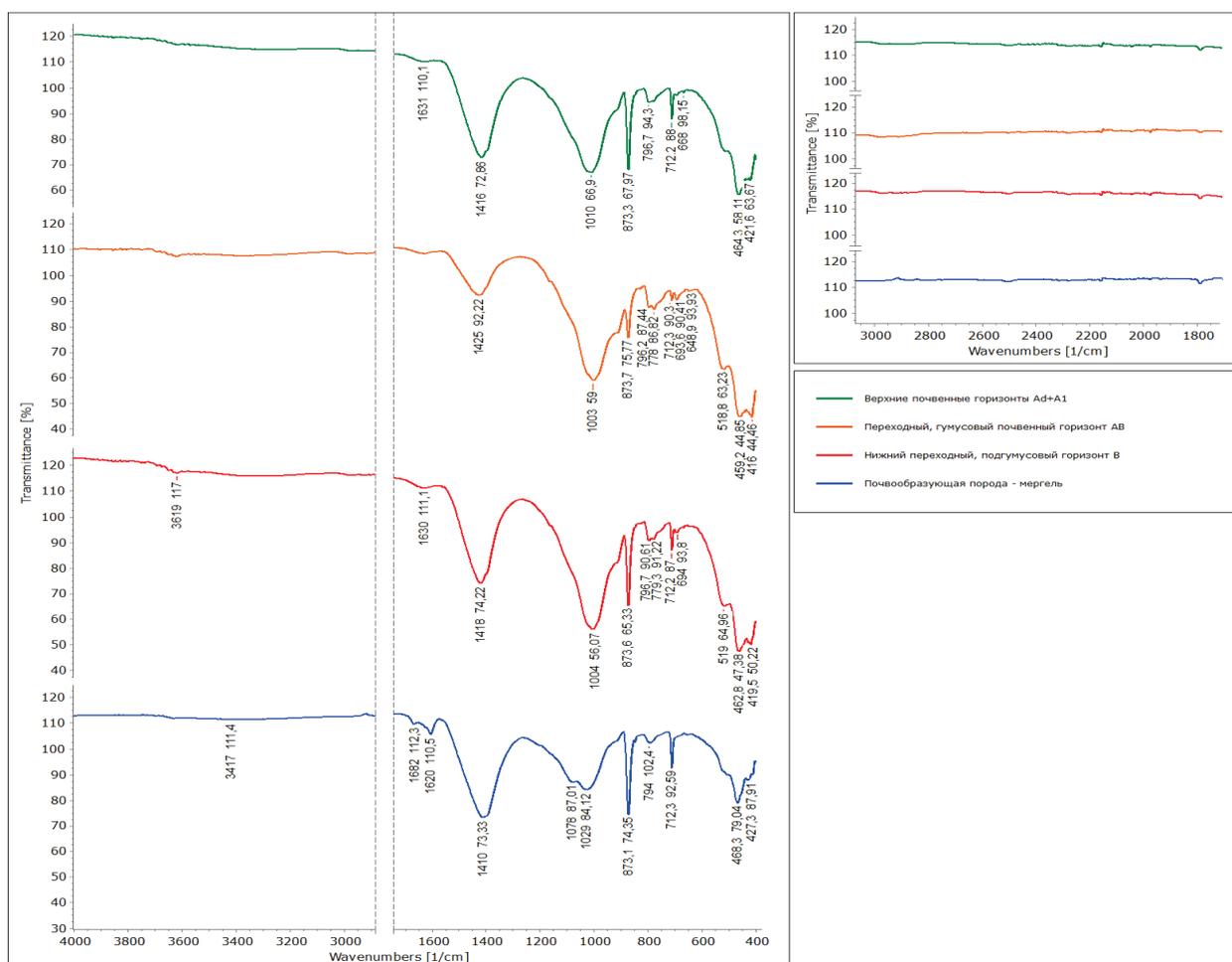


Рисунок 6. ИК-спектры образцов лугово-черноземной почвы из профиля в пределах Мичуринского СП

В мергеле из почвенного разреза, заложенного в пределах Мичуринского СП наблюдаются прожилки прозрачного слоистого минерала, которые согласно полученному ИК-спектру соответствуют гипсу. Об этом свидетельствует удвоенная полоса пропускания в области деформационных колебаний Н-О-Н связей, каждая из которых отвечает за колебания в разных молекулах. Таким образом, подстилающая порода является гипсовым мергелем, образуя гипсово-мергелистую ассоциацию. Более подробная качественная ИК-спектральная характеристика представлена в таблице 5.

Таким образом, в заключение следует отметить о высокой эффективности применяемых методов колебательной спектроскопии в вопросах установления загрязнения почв микропластиком. Кроме того, в данном вопросе применение рамановской (КР-) спектроскопии с расширением в виде микроскопа высокого расширения более действенно, в отличие от ИК-спектроскопии, одновременно анализирующей смесь вещества. ИК-спектроскопия позволила установить минералогический состав лугово-черноземной почвы Белогорского района, Республики Крым и его изменение с глубиной. Качественно установлено, что в почвах содержатся первичные (кварц, кальцит, гипс) и вторичные глинистые (монтмориллонит, каолинит, глауконит, галлуазит, сапонит) минералы. В качественном установлении органических кислот, преимущественно гумусовых без предварительной пробоподготовки могут использоваться лишь образцы почв, обладающих высоким процентом их содержания. Поэтому применять в данном случае методы колебательной спектроскопии не имеет смысла. Получив результаты спектрального анализа становится возможным судить о миграции, аккумуляции и

Таблица 5. Качественная характеристика ИК-спектров почвенного разреза из Мичуринского СП

Химическая связь	Волновое число, см ⁻¹		Соотнесение с веществом
	Валентные колебания	Деформационные колебания	
Al-Al-OH	3619	~915 (плечо)	Монтмориллонит (неорг.)
Н-О-Н	3370-3410	1630-1631	Вода (свободная и связанная)
		1620-1682 (дублет)	Вода в гипсе (неорг.)
С-О в [CaCO ₃]	1410-1425	872, 712	Кальцит (неорг.)
Si-O(-Si)	1003-1010	649, 445-464, 413-427	Кремнекислородный каркас
	1029-1078 (дублет)		Аморфный кремнезем
Si-O в [SiO ₂]	777-799 (дублет)	693-695, 518-527	Кварц (неорг.)

образовании геохимических барьеров. Последние в одних и тех же типах почв, но образованных на различных породах возможно существование разных геохимических барьеров. Так, в лугово-черноземных почвах, образованных на глинах вероятнее всего образование щелочных барьеров, в то время как в аналогичных почвах, развитых на карбонатных породах высока вероятность существования щелочных барьеров. Однако утверждать об этом не иначе как косвенно не представляется возможным.

Список литературы / References:

1. Алексашкин И.В., Гусев А.Н., Дубас В.В. *Спектральные исследования глинистых отложений заповедного урочища «Горно-лесной массив в с. Курское и с. Тополевка»*. Заповедники – 2019. Биологическое и ландшафтное разнообразие, охрана и управление. Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции (Симферополь, 9-11 октября 2019 г.). Симферополь: ИТ «Ариал», 2019, с. 145-150. [Aleksashkin I.V., Gusev A.N., Dubas V.V. *Spectral studies of clay deposits of the reserve tract "Mountain-forest massif in the village Kurskoe and village Topolevka"*. Zapovedniki – 2019. Biologicheskoe i landshaftnoe raznoobrazie, ohrana i upravlenie. Materialy IX Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii (Simferopol', 9-11 oktyabrya 2019 g.). Simferopol: IT «Ariall», 2019, pp.145-150. (In Russ.)]
2. *Атлас. Автономная Республика Крым*. Киев-Симферополь, 2003, 76 с. [Atlas. Autonomous Republic of Crimea. Kyiv-Simferopol, 2003, 76 p. (In Russ.)]
3. Дубас В.В., Алексашкин И.В., Гусев А.Н. *Качественный ИК-спектральный анализ природных силикатов Крыма*. Спектроскопия координационных соединений: тез. докл. XVI Международной конференции (Туапсе, 16-21 сентября 2019 г.). Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2019, с. 102-103. [Dubas V.V., Aleksashkin I.V., Gusev A.N. *Qualitative IR spectral analysis of natural silicates of Crimea*. Spektroskopiya koordinacionnyh soedinenij: tez. dokl. XVI Mezhdunarodnoj konferencii (Tuapse, 16-21 sentyabrya 2019 g.). Krasnodar: Kubanskij gos. un-t, 2019, pp. 102-103. (In Russ.)]
4. Дубас В.В., Якимова К.В. *Спектральный анализ природных минералов из глинистых отложений Крыма*. Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-26, Уфа, Башкортостан): материалы конференции, тезисы докладов. Т.1. Екатеринбург – Ростов-на-Дону – Уфа: ООО "Альтаир", 2020, с. 199-200. [Dubas V.V., Yakimova K.V. *Spectral analysis of natural minerals from clay deposits of Crimea*. Dvadcat' shestaya Vserossijskaya nauchnaya konferenciya studentov-fizikov i molodyh uchenyh (VNKSF-26, Ufa, Bashkortostan): materialy konferencii, tezisy докладov. vol. 1. Ekaterinburg - Rostov-on-Don - Ufa: ООО «Al'tair», 2020, pp.199-200. (In Russ.)]
5. Моисеенко А.С., Егоров И.В. *Инфракрасные спектральные ИИС исследования горных пород. Учебное пособие*. М.: Изд-й центр РГУ нефти и газа, 2013, 194 с. [Moiseenko A.S., Egorov I.V. *Infrared spectral IIS research of rocks. Tutorial*. М.: Izd-j centr RGU nefti i gaza, 1976, 175 p. (In Russ.)]
6. Плюснина И.И. *Инфракрасные спектры минералов*. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1976, 175 с. [Plusnina I.I. *Infrared spectra of minerals*. М.: Izd-vo Mosk. un-ta, 1976, 175 p. (In Russ.)]
7. Astudillo J.C., M. Bravo C.P. Dumont and M. Thiel. Detached aquaculture buoys in the SE Pacific: Potential dispersal vehicles for associated organisms. *Aquatic Biology*, 2009, vol. 5, no. 3, pp. 219-231.
8. Goldstein M.C., Carson H.S., Eriksen M. Relationship of diversity and habitat area in North Pacific plastic-associated rafting communities. *Marine Biology*, 2014, vol. 161, no. 6, pp. 1441-1453.
9. Gregory M.R. Environmental implications of plastic debris in marine settings- entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, vol. 364, no. 1526, pp. 2013-2025.
10. Thompson J. *Infrared Spectroscopy*. Pan Stanford Publishing, 2018, p. 211.

**SPECTRAL RESEARCHES OF MEAD BLACK-EARTH SOILS OF THE BELOGORSKY DISTRICT,
REPUBLIC OF CRIMEA****Dubas V.V.¹, Aleksashkin I.V.¹, Mosunov A.A.², Yakimova K.V.²**¹V.I. Vernadsky Crimean Federal University*Acad. Vernadsky aven., 4, Simferopol, 295007, Russia; e-mail: victoriadubas.VD@gmail.com*²Sevastopol State University*Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia*

Abstract. This paper discusses the study of the qualitative characteristics of meadow chernozem soils of the Belogorsky district, Republic of Crimea. Using IR and Raman spectroscopy methods has been reliably established that a qualitative and quantitative change in the component organic-inorganic composition occurs in the analyzed soils. IR spectroscopy revealed differences in the mineralogical composition of soils not only spatially, but also with depth. Among the minerals, primary (calcite, quartz, and gypsum) and secondary (clay) minerals – montmorillonite, kaolinite, halloysite, glauconite, and saponite – are clearly defined. In all samples, the presented minerals form certain associations. The formation of geochemical barriers can only be judged indirectly, based on the results of infrared spectroscopy. Thus, in meadow chernozemic soils formed on clayey rocks, sorption barriers are most likely to form within C (D) horizons, while in soils formed on high carbonate rocks, alkaline barriers are more likely to form. The possibility of the existence of several geochemical barriers within a single soil section should also be taken into account. Qualitative component characteristics also make it possible to predetermine the migration processes of substances not only in solid form, but also in ionic. This is facilitated by an understanding of the processes of coordination of molecules in the analyzed substances and the possibility of attaching accompanying cations and/or anions to them. Using Raman spectroscopy, the presence of polymeric compounds belonging to PVC in soils from the Melnichnoye rural settlement was ascertained for certain. The information obtained suggests a high efficiency of the method in establishing the degree of soil contamination with microplastic.

Key words: *meadow chernozem soils, minerals, microplastic, humus, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, Belogorsky district.*