

ХИМИЯ ПОЧВ

УДК 631.417.2

В. Ф. БАБАНИН, Н. П. ИЛЬИН, Д. С. ОРЛОВ,
Т. В. ФЕДОТОВА, О. П. ЯБЛОНСКИЙ

О ПРИРОДЕ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ ЭПР ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

Рассмотрена природа линий в спектрах ЭПР гуминовой и фульвокислот с g -факторами, равными 2,0; 2,1; 4,4. Выявлено влияние различных очисток препаратов на содержание парамагнитных центров. Показана необходимость приведения в публикациях условий выделения и подготовки препаратов для исследования методом ЭПР.

Спектроскопия ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) приобрела большую популярность в физике и химии благодаря возможности получения сведений о строении молекул (кристаллов) и происходящих в них процессах. Исследования, проводившиеся в этих областях, были выполнены преимущественно с относительно простыми веществами [3, 4]. Тем не менее многие из полученных результатов могут быть использованы для интерпретации спектров препаратов гумусовых веществ.

Однако механическое перенесение результатов исследований одних веществ на другие только по формальным признакам — вид линии, значение g -фактора и другие — недопустимо. В почвенной литературе (см., например, [1]), нередко встречаются случаи, когда из сложных экспериментальных данных делаются выводы физического характера, не представляющие большого интереса для почвоведов; значительная часть публикуемых спектров имеет лишь иллюстративный характер. Чтобы понять процессы, ответственные за появление в спектрах ЭПР гумусовых веществ различных полос поглощения, необходимо разобраться в системе электронных уровней изучаемых соединений, а затем из физических параметров извлечь химическую информацию. Гетерогенность почвенных объектов, связанные с этим обстоятельством сложность или низкое разрешение спектров требуют осторожного подхода к интерпретации данных ЭПР спектроскопии.

Целью нашей работы является выяснение происхождения некоторых спектральных линий гумусовых кислот и влияние на них различных способов очистки препаратов.

Применение метода ЭПР возможно при наличии в исследуемой системе неспаренных электронов, присутствие которых обнаруживается при взаимодействии электронного излучения с веществом. Каждый электрон обладает механическим и связанным с ним магнитным моментом. В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты всех электронов в пространстве расположены хаотически. При наложении поля электрон ведет себя подобно небольшому стержневому магниту, подчиняющемуся правилам квантования: часть моментов выстраивается в

направлении поля, остальные — против поля, промежуточные положения исключены. Чтобы переориентировать магнитный момент против поля, нужно затратить энергию, пропорциональную величине приложенного поля $\Delta E = g\mu_B H$, где g -фактор зависит от особенностей строения вещества, его характеристика в условиях резонанса для электрона в атоме или молекуле может иметь различные значения; μ_B — магнетон Бора, естественная величина магнитного момента микрочастиц; H — внешнее магнитное поле, в нашем случае поле магнита спектрометра. Изменение

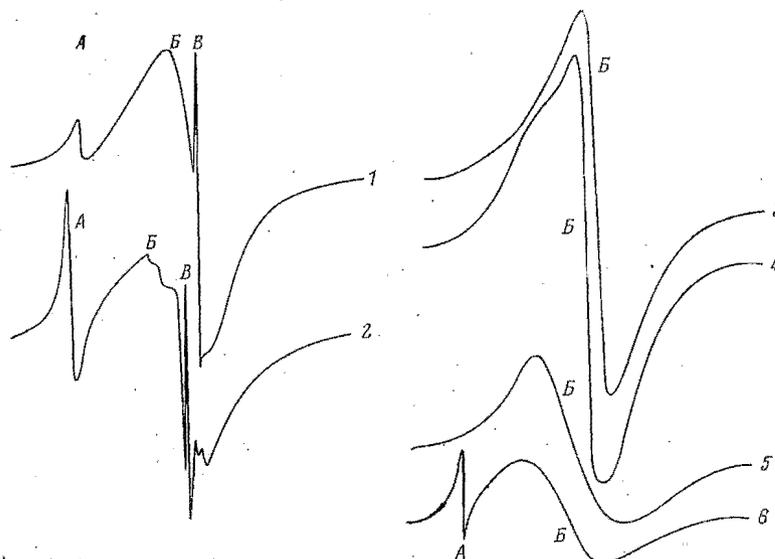


Рис. 1. Спектры ЭПР гумусовых кислот и исследованных соединений
 1 — гуминовая кислота (обр. № 1); 2 — фульвокислота (обр. № 4); 3 — гуминовая кислота, обработанная H_2O_2 ; 4 — гуминовая кислота, прокаленная при 700° в течение 30 мин.; 5 — конкреции дерново-подзолистой почвы, 6 — природный монтмориллонит (Гумбрия, ГрузССР). Буквами обозначены полосы поглощения:
 А — с g -фактором, равным 4,3, Б — $g=2,1$, В — $g=2,0$

ориентации магнитного момента электрона можно осуществить, действуя на образец электромагнитным излучением в резонансном диапазоне. Условие резонанса имеет вид: $h\nu = g\mu_B H$ (h — постоянная Планка, ν — частота излучения). Условие резонанса можно достичь, изменяя или частоту излучения, или напряженность внешнего поля. По техническим причинам удобнее изменять H , что легко осуществить путем изменения величины тока в обмотках электромагнита, поддерживая постоянное значение ν . Для наблюдения спектра пробу помещают в электромагнитное поле, а все вместе — источник излучения и образец — в мощное однородное магнитное поле. Поглощение излучения регистрируют специальным детектором и после преобразования записывают на самописце в виде первой производной кривой поглощения.

На рис. 1 результаты исследования представлены в виде графиков зависимости первой производной (ось ординат) кривых поглощения от напряженности магнитного поля (ось абсцисс). Величину g -фактора находят расчетным путем по формуле $g = \frac{h\nu}{\mu_B H} = 0,7152 \frac{\nu}{H}$, определяя величину H (гауссы) по положению центра тяжести кривой первой производной на оси абсцисс. Производная пересекает ось абсцисс там, где на кривой поглощения наблюдается максимум и наклон меняет знак.

В некоторых случаях точка пересечения оси абсцисс и центр тяжести кривой первой производной совпадают. Ширина полосы H (в гауссах), определяемая на $1/2$ высоты кривой, соответствует расстоянию по оси

абсцисс между точками максимума и минимума первой производной. Для свободного электрона приведенная формула дает значение $g = 2,0023$. В случае орбитального движения электрон приобретает орбитальный магнитный момент, который взаимодействует с собственным магнитным моментом электрона.

Характер этого взаимодействия для неспаренного электрона определяется строением молекулы или координацией и типом лигандов у парамагнитного атома. Дополнительное возмущающее поле, которое возникает при орбитальном движении электрона, направлено вдоль или против внешнего поля, оно приводит к отклонению g -фактора от величины, характерной для g свободного электрона. Так, для Fe^{3+} в высокосимметричном октаэдрическом поле величина g -фактора близка к 2,00. С понижением симметрии (при замене, например, части атомов в координационной сфере на другие, характеризующиеся иной электроотрицательностью или валентностью; при изменении координационного числа) значение g может изменяться от 1 до 5—6 и даже в более широких пределах [4]. Если в образце есть атомы с различными типами окружения, то спектры будут иметь несколько полос поглощения (рис. 1, линии *A*, *B*, *B*).

Появление дополнительных линий может быть обусловлено также взаимодействием неспаренного электрона с ядрами атомов, обладающими магнитными моментами. Поэтому в веществе (или радикалах), содержащем магнитные ядра, на электрон будет действовать не только поле магнита спектрометра и поле, вызванное орбитальным движением электрона, но и поле ядер. Однако ядерные магнитные поля не приводят к смещению линии спектра, а расщепляют их на компоненты, число которых при хорошем разрешении может достигать сотни и более. Это — сверхтонкое расщепление или сверхтонкая структура (СТС) спектра. Центр тяжести этих компонент соответствует положению, которое отвечало бы резонансу в отсутствие сверхтонкого взаимодействия. СТС связана с тем, что магнитный момент ядер, как и момент электрона, подчиняется квантовым законам. При низком разрешении и слабых полях СТС является одной из причин уширения спектральных линий. Уширение может быть обусловлено и другими явлениями, важнейшим из которых является релаксация. Перечисленные факторы должны обязательно приниматься во внимание при расшифровке и анализе данных ЭПР гумусовых кислот.

Для изучения методом ЭПР гумусовых веществ и влияния на характер спектров предшествующих обработок (очисток) и содержания парамагнитных примесей нами были выделены препараты гуминовой кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК) из типичного мощного чернозема (Курской обл.). Препараты выделяли из образца почвы, взятого в слое 0—20 см, метод выделения описан ранее [8]. Щелочной раствор ГК подвергали переосаждению и очистке различными способами. Использовали следующие приемы: препарат № 1 — центрифугирование, диализ; № 2 — центрифугирование, диализ, пропускание через колонку с катионитом КУ-23; № 3 — центрифугирование, осаждение минеральных коллоидов насыщенным раствором десятиводной соли сульфата натрия, центрифугирование, диализ.

Фульвокислоту выделяли из кислого раствора (после осаждения ГК) с помощью активированного угля методом Форсита. Фульвокислоты, экстрагированные из угля 0,1 и раствором NaOH, нейтрализовали, упаривали и подвергали диализу. Часть очищенного от NaCl (диализом) препарата высушивали — образец № 4; другую часть предварительно очищали на катионите — образец № 5.

Спектры ЭПР снимали при комнатной температуре на спектрометре JES-ME-3X с боковым стандартом, в качестве которого использовали дифенилпикрилгидразил (ДФПГ). Образцы брали в воздушно-сухом состоянии в количестве 0,100—0,220 г. Из полученных данных (таблица,

Параметры спектров ЭПР исследованных препаратов

Номер и состав образца	Содержание, %		Линия В, $g=2,0$		Линия Б, $g=2,1$		Линия А, $g=4,3$		Первый момент	$\frac{I_{2,1}}{I_{4,3}}$
	зола	Fe ₂ O ₃	1	2	1	2	1	2		
1. ГК без очистки	27,9	2,9	106	7	880	930	5,7	220	100	150
2. ГК после очистки на катионите	21,5	1,0	34	7	150	900	4,8	220	28	30
3. ГК после очистки сульфатом натрия	10,4	1,4	67	7	160	570	0,6	140	53	2700
4. ФК без очистки	5,9	0,35	5	7	80	1300	0,6	120	8,3	144
5. ФК после очистки на катионите	0,34	0,16	4	7	18	550	1,3	240	7,8	13

Примечание. I — интенсивность линии (I в относительных единицах) вычисляли по формуле $I = (\Delta H)^2 h$, где ΔH — ширина линии поглощения, h — величина первой производной; 2 — ширина линии на $1/2$ высоты в гауссах (ΔH , Гс).

рис. 1) следует, что спектры содержат три полосы поглощения; это говорит о наличии в образцах не менее трех типов парамагнитных центров (ПМЦ). Одна полоса с g -фактором, равным 2,0, и малой шириной ($\Delta H < 10$ Гс), на рисунках эта полоса обозначена буквой В; вторая с $g=2,1$ и шириной, лежащей в пределах 550—1600 Гс (полоса Б); третья с $g=4,3$ и шириной 120—240 Гс (полоса А). Полученные спектры по виду, числу компонент и параметрам подобны спектрам гумусовых кислот, описанным ранее [1, и др.].

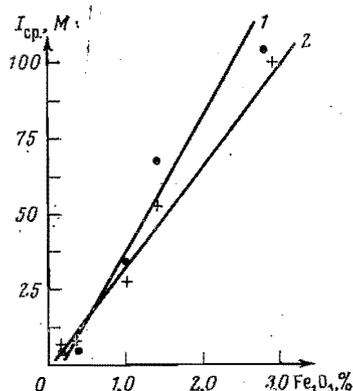
Спектры ЭПР многих почвенных относительно простых соединений содержат одну или две полосы поглощения с параметрами, близкими к параметрам полос А, Б, В. Так, меланины [7] дают ЭПР-поглощение в виде синглетного сигнала с величиной g -фактора, варьирующей от 2,0030 до 2,0040 и шириной порядка 4—10 Гс, которые свидетельствуют о содержании в этих соединениях стабильных свободных радикалов. Близкие к полосе Б значения параметров имеют также сигналы ЭПР, индуцированные излучением разной частоты при освещении ряда живых микроорганизмов и водорослей [4] (короткоживущие свободные радикалы). Спектры ЭПР глинистых минералов (монтмориллонит, турмалин, аллофан, вермикулит, мусковит и др.), содержащие примесные ионы железа, имеют полосы поглощения, близкие по своим характеристикам к полосам А и Б [2, 8, 10]. Широко распространенный в почве железистый мелкодисперсный гетит дает в спектре ЭПР широкий синглет, подобный полосе В в спектре гуминовой кислоты (обр. № 1).

Форма кривой и ширина полос исследованных препаратов иДФПГ сильно различаются, поэтому для определения концентрации ПМЦ метод сравнения неприменим. Для получения сведений о концентрации ПМЦ нужно, чтобы линии стандарта и исследуемого образца имели ширину и интенсивность одного порядка [3, 4]. Поэтому боковой стандарт мы использовали только для приведения образцов к одной массе, поскольку для решения поставленной задачи достаточно было определить изменение концентрации ПМЦ по отношению к образцу, который подвергался наименьшим воздействиям (обр. № 1). Для определения общего числа ПМЦ в относительных единицах мы вычисляли первые моменты кривых поглощения (с учетом дрейфа нуля) [3], которые пропорциональны площади, ограниченной кривой поглощения, и, следовательно, пропорциональны числу ПМЦ в образце. Точность проведенных исследований была около 20%. Этот предел снизить по ряду причин не удается. Между тем в литературе (см., например, [1]) появляются данные с указанием точности (в этих случаях обычно не указывают способ снижения и расчета ошибок) в 3—5% и более высокой. Чтобы объективно

оценить реальные пределы точности, необходимо провести многократную съемку одного и того же образца при различных развертках, усилении, чувствительности и осуществить соответствующий анализ. Так, трехкратная съемка образца № 1 при разном усилении дает расчетную ошибку до 21%, образца № 2 — до 13%, образца № 3 — до 8%. Увеличение числа съемок позволяет уменьшить величину ошибки (но лишь для данного образца). Можно указать на ряд факторов, обусловленных как самой природой препаратов (плохо или совсем неразрешенная СТС, разная влажность образцов, незначительные различия в методах выделения препаратов и др.), так и аппаратурой (блоки спектрометра), и

Рис. 2. Связь концентрации свободных радикалов и первого момента с содержанием Fe_2O_3 в препаратах гумусовых кислот (концентрации даны в относительных единицах):

1 — свободные радикалы, 2 — первый момент (пропорционален общему числу ПМЦ всех типов)



методами обработки экспериментальных данных (ошибки при графическом интегрировании и др.), не позволяющих повысить точность определения концентрации ПМЦ.

Для определения относительных интенсивностей спектральных линий с разными g (различные типы ПМЦ) мы использовали формулу $(\Delta H)^2 \times h$, где ΔH — ширина производной кривой поглощения, а h — ее высота. Принято считать [5], что интенсивность пропорциональна величине этого произведения.

Из приведенных спектров и данных таблицы следует, что линия B может быть отнесена к свободнорадикальному источнику. Подтверждением такого отнесения служат величина g и малая ширина линии [4, 7]. Интенсивность линии с $g=2,0$ (рис. 2) и содержание Fe_2O_3 связаны линейной зависимостью. Последнее отнюдь не дает оснований говорить о связи между концентрацией свободных радикалов и содержанием парамагнитной примеси. Дело в том, что ионы железа даже при малых концентрациях — 0,1% и менее дают линию, ширина которой превышает ширину линий свободных радикалов на 1—2 порядка и более. Это связано с обменными взаимодействиями между парамагнитными ионами [3—5], вследствие которых получается одна широкая линия поглощения с неразрешенной тонкой и сверхтонкой структурами. Однако найденная зависимость (рис. 2) наводит на мысль об одинаковом влиянии очисток ГК как на содержание парамагнитных элементов, так и на содержание свободных радикалов.

Концентрация свободных радикалов после обработки ГК катионитом уменьшается в 3 раза, тогда как после очистки сульфатом натрия она снижается лишь в 1,5; железо при первой очистке удаляется интенсивнее, чем при второй (таблица). Интенсивность линии B исходной ФК в 20 с лишним раз меньше интенсивности соответствующей линии необработанной ГК (обр. № 1). Очистка ФК на катионите уменьшает интенсивность линии B не более чем на 20%. В обеих кислотах уменьшение концентрации свободных радикалов, по-видимому, обусловлено удалением части из них, связанных с относительно простыми комплексными сое-

динениями с Fe^{III} в качестве хелатирующего катиона. Положительно заряженные комплексы при пропускании раствора ГК через колонку могли высаживаться на обменные центры. Если это предположение справедливо, то можно сделать вывод о значительно меньшей концентрации этих комплексов в составе необработанной ФК, чем в исходном препарате ГК. Одна из возможных причин этого различия в том, что часть простых комплексов $Fe(III)$ -ФК удерживается центрами активированного угля при очистке ФК по методу Форсита.

При анализе полос поглощения свободных радикалов привлекает внимание различие интенсивностей положительной и отрицательной компонент спектра неочищенных препаратов. Величины отношений равны 1,3 для ГК и 4,1 для ФК. Асимметрия кривой указывает на анизотропию g -фактора, обусловленную незначительным орбитальным движением свободного электрона в поле с симметрией ниже кубической. При очистке на катионите, по-видимому, удаляются комплексы с искаженным полем и симметрия линий восстанавливается.

Из литературных источников [6, 7] известно, что введение в раствор ФК, ГК и меланинов катионов Fe, Mn, Cu, Ni и др. приводит к «тушению» сигнала свободных радикалов. Можно было ожидать, что очистка гумусовых веществ на катионите приведет к возрастанию сигнала B . Однако мы наблюдаем обратное явление. По-видимому, катионы парамагнитных ионов образуют прочные соединения с органическими молекулами и при пропускании через колонку высаживаются в виде комплексов. На вынос свободных радикалов вместе с катионами указывает симбатное уменьшение интенсивности линии B и содержания железа.

Сигнал с $g=2,1$ (линия B) появляется за счет железа, входящего в состав октаэдрических соединений типа мелкодисперсных гидроокислов или глинистых минералов, в которые оно может входить как изоморфная примесь. В пользу этого свидетельствует ряд факторов. Во-первых, спектры природных монтмориллонитов, аллофанов, вермикулитов и др. имеют две линии с g , близкими к g линий A и B . Интенсивность и ширина линии B много больше соответствующих параметров линии A . При насыщении, например, монтмориллонита железом интенсивность линии B возрастает в десятки раз. Если у исходного монтмориллонита $I_B:I_A \approx 8$, то у Fe -монтмориллонита это отношение превышает 600. Из спектров ядерного гамма-резонанса (ЯГР) Fe -формы минерала следует, что основная часть железа находится в октаэдрическом окружении. ЯГР-спектры ГК и ФК также представляют собой хорошо разрешенный дублет с параметрами, характерными для октаэдрических соединений. Причем очистка ГК приводит к сильному уменьшению величины эффекта в спектре очищенной ГК. Во-вторых, спектр ЭПР конкреций из дерново-подзолистой почвы (рис. 1, 5), содержащей железо в виде мелкодисперсного гетита, в котором железо находится в шестерной координации, по параметрам очень близок к полосе B . Концентрация ПМЦ, ответственных за появление полосы B в исходной ГК, выше соответствующей величины для неочищенной ФК. При очистке на катионите этих препаратов интенсивности линий уменьшаются в 6 и 5 раз соответственно для ГК и ФК. Очистка сульфатом натрия приводит к уменьшению интенсивности для ГК в 5,6 раз, т. е. воздействия на эти ПМЦ обеих обработок близки. Влияние этих обработок на содержание золы сильно различается (таблица).

По поводу отнесения линии с $g=4,3$ (A) нет единого мнения [5, 8]. Эту линию приписывают железу в тетраэдрическом окружении или в искаженном октаэдрическом. В спектрах монтмориллонита [2] или вермикулита [8] эта линия, вероятнее всего, обусловлена железом, входящим в тетраэдры. В спектрах ионообменных сульфосмол этот сигнал обусловлен железом в искаженных октаэдрах [5]. Содержание в исследованных образцах ПМЦ, характеризующихся $g=4,3$, в десятки или даже сотни раз меньше числа ПМЦ с $g=2,1$ (таблица). Очистка на ка-

тионите мало меняет интенсивность линий *A*, однако высаживание минеральных коллоидов сульфатом натрия уменьшает их концентрацию в 10 раз.

Представляет большой интерес выяснение природы соединений, содержащих ПМЦ с $g=2,1$ и $g=4,3$. В литературе [3] имеются сведения, указывающие на то, что источником широких полос поглощения в спектрах ЭПР могут быть высокоупорядоченные органические структуры. Чтобы проверить это предположение, образец ГК обрабатывали перекисью водорода. Процедура обработки была следующая: образец 300 мг, помещенный в фарфоровую чашку, заливали 5—6 мл H_2O_2 и выпаривали при температуре 90—95°; эту операцию повторяли более 15 раз. Спектр полученного вещества содержит только линию с $g=2,1$. Ширина сигнала заметно уменьшилась. Исчезновение линий *A* и *B* можно объяснить разложением органических комплексов, в том числе тетраэдрических или искаженных октаэдрических, содержащих Fe^{3+} . Факт исчезновения линии *B* указывает на принадлежность свободных радикалов к органическому веществу. Причем тетраэдрические комплексы, содержащие железо, либо электронейтральны, либо несут отрицательный заряд, так как они не высаживаются на катионите.

После распада органических соединений железо координируется шестью молекулами воды и осаждается на мелкодисперсной минеральной примеси [2]. Сужение линии *B* можно также объяснить удалением органических соединений, содержащих железо в шестерной координации.

По данным Одса [Oades, 11], в почве присутствуют органические соединения, стабилизированные железом и не разрушающиеся перекисью водорода; тогда остаточную линию с $g=2,1$ можно было бы объяснить присутствием таких соединений. Следующий опыт не подтвердил, однако, эту гипотезу: препарат ГК прокаливали при температуре 700°С в течение 30 мин. и сняли спектр золы. Полученный спектр ЭПР оказался практически идентичным спектру образца, обработанного перекисью водорода. Этот результат позволяет считать, что устойчивые железоорганические комплексы если и присутствовали в препарате ГК, то в очень малых количествах.

Таким образом, полученные результаты позволяют констатировать следующее. Линии с $g=4,3$ и часть линии с $g=2,1$ обусловлены железом, входящим в органические комплексы; основной вклад в линию с $g=2,1$ дают ПМЦ минеральных соединений типа мелкодисперсного гетита, глинистых минералов; очистка кислот на катионите, сульфатом натрия, обработка перекисью водорода и прокалывание приводят к уменьшению ширины и интенсивности линии с $g=2,1$, что связано с удалением комплексных органо-металлических соединений с искаженными координационными сферами. Искажение сфер незначительное и обуславливает появление полос поглощения с g -факторами, близкими к g -фактору свободного электрона. Уменьшение ширины линий после очистки может быть частично объяснено удалением минеральных примесей, например монтмориллонита или гетита. Железо в монтмориллоните размещается в тетраэдрах и октаэдрах двух типов: цис- и транс-, различие электрических полей обуславливает разброс значений g . В гетите и монтмориллоните, содержащем железо более 0,1%, кроме того наблюдается сильное парамагнитное уширение. Поэтому спектры минералов и препаратов (рис. 1) имеют широкие полосы с $g=2,1$ и $g=4,3$.

Очистка на катионите вызывает меньшее убывание интенсивности сигналов с $g=2,0$ у ФК, чем у ГК; сигнал с $g=4,3$ у ФК даже возрастает примерно в 2 раза. Это обстоятельство, по-видимому, связано с различиями в способах выделения препаратов ГК и ФК. При очистке на катионите, возможно, выделяются относительно простые комплексы или очень тонкие заряженные минеральные частицы, содержащие в адсорбированном состоянии органические молекулы со свободными радикалами. Ха-

рактер изменения концентрации свободных радикалов при очистке на катионите подтверждает это предположение.

Получение чистых препаратов требует удаления минеральных компонентов, однако при очистке препаратов наряду с изменением концентрации ПМЦ, связанных с парамагнитными катионами ($g=2,1$), уменьшается концентрация свободных радикалов ($g=2,0$) и концентрация ПМЦ, связанных с органической частью препаратов ($g=4,3$ и частично с $g=2,1$). Химические воздействия, проводимые с целью очистки, в равной степени влияют на содержание свободных радикалов (рис. 2). Поэтому данные по изучению парамагнитных свойств гумусовых кислот необходимо приводить с указанием методик выделения и очистки препаратов, обработки экспериментального материала. Отсутствие подобных сведений лишает публикацию основного свойства — информативности и не позволяет проводить сопоставление результатов по различным типам почв и полученных разными исследователями. В таком случае нет смысла говорить о типах свободных радикалов и их концентрациях, о различиях в реакционной активности и тем более о высокой точности измерений.

Литература

1. Алиев С. А., Касимов Р. М. Парамагнитные свойства гуминовых кислот Азербайджанской ССР. Почвоведение, 1971, № 1.
2. Бабанин В. Ф., Воронин А. Д., Карпачевский Л. О., Малиновский В. И., Опаленко А. А. Исследование температурных превращений при помощи мессбауэровской спектроскопии, Вестн. МГУ, № 12, 1976 г.
3. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, 1962.
4. Вермиц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. «Мир», 1975.
5. Вишневецкая Г. П., Волков Б. А., Рамазанов Р. Г., Реут И. Г., Суздалиев И. П. Спектры ЭПР и парамагнитная релаксация Fe^{3+} в ионообменных сульфосолах. Теорет. и эксперим. химия, 1973, т. 9, вып. 3.
6. Клейан Х. Физические исследования гуминовых кислот и их соединений с металлами. Научн. докл. высш. школы. Биол. науки, 1969, № 5.
7. Лях С. П., Рубан Е. Л. Микробные меланины. «Наука», 1972.
8. Манк В. В., Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д., Карушкина А. Л. Изучение структурных превращений вермикулита в кислой среде методом ЭПР. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 5.
9. Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. Изд-во МГУ, 1969.
10. Kitagawa Y. Substitution of aluminum by iron in allophane. Clay Science, 1973, No. 4.
11. Oades J. M., Townsend W. V. The influence of iron on the stability of soil organic matter during peroxidation. J. Soil Sci., 1969, v. 14, No. 1.

Факультет почвоведения МГУ,
Ярославский политехнический институт

Дата поступления
18.XII.1975 г.

V. F. BABANIN, N. P. ILYIN, D. S. ORLOV, T. V. FEDOTOVA, O. P. YABLONSKY

THE NATURE OF LINES IN ELECTRONIC PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTRA OF HUMUS ACIDS

The paper deals with the nature of lines in the electronic paramagnetic resonance spectra of humic and fulvic acids with 2,0; 2,1 and 4,3 factors. It has been found that various purifications of preparations affect the content of paramagnetic centers. The necessity of citing in publications the conditions of the extraction and preparation of samples for studying by the method of electronic paramagnetic resonance method has been shown.