

ХИМИЯ ПОЧВ

УДК 631.413

О ФОРМИРОВАНИИ ЛЕПИДОКРОКИТА В ПОЧВАХ

© 2000 г. А. О. Алексеев, Т. В. Алексеева

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино Московской обл.

Поступила в редакцию 09.04.99 г.

Лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$), обнаруженный в двух почвенных комплексах различных климатических регионов — в Ставропольском крае и в Колымской низменности, позволяет дополнить существующую информацию об условиях его формирования в почвах. Важнейшими из них являются: контрастные окислительно-восстановительные условия, способствующие высвобождению из структуры железосодержащих силикатов свободного Fe^{2+} , близкая к нейтральной реакция среды, фаза медленного окисления Fe^{2+} , появлению которой способствует высокое содержание органического вещества. Существенное влияние на формирование лепидокрокита и степень его окристаллизованности оказывают минералогический и гранулометрический составы почв.

Оксиды железа содержатся в заметном количестве в почвах различных климатических регионов. Они играют важную роль в процессах почвообразования, динамике и судьбе как питательных элементов, так и загрязнителей окружающей среды. В свою очередь условия почвообразования существенно влияют на природу и свойства формирующихся оксидов железа. На базе многочисленных полевых наблюдений и лабораторных синтезов предложены схемы путей формирования и трансформационных переходов различных форм оксидов железа в зависимости от условий среды [21].

Лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$), вторая после гетита наиболее распространенная форма гидроксида железа, менее стабилен, чем гетит, однако встречается во многих почвах, особенно часто — в переувлажненных и оглеенных почвах и почвенных горизонтах. Преимущественно он обнаруживается в глинистых некарбонатных почвах, в некоторых частях почвенного профиля которых в определенные периоды года складываются анаэробные условия. Для образования лепидокрокита необходимо достаточное количество Fe^{2+} в растворе. При этом важен не только восстановительный этап, но и условия для медленного окисления Fe^{2+} , т.е. наличие окислительной фазы в режиме оглеенной почвы [6,7, 21-23].

Ниже приводятся сведения об обнаружении лепидокрокита в двух почвенных комплексах различных климатических регионов — в Ставропольском крае и в Колымской низменности, позволяющие, на наш взгляд, дополнить существующую информацию об условиях формирования этого минерала.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Изучен почвенный комплекс гильгай на юго-востоке Ставропольской возвышенности (пос. каскадный Андроповского района). Этот уни-

кальный природный объект уже более 10 лет является предметом пристального внимания ученых [3,4,10,15], которые дали подробное морфологическое описание почвенных профилей.

Микрорельеф гильгай состоит из закономерных чередующихся микробугров и микрозападин. Своеобразные "блюдца" имеют приблизительно одинаковый диаметр (около 3 м) с перепадом высот около 40 см. Для изучения комплекса была заложена траншея от центра западины до центра повышения. В этом комплексе исследованы: черноземно-луговая почва в микрозападине, слитозем типичный на микросклоне и чернозем предкавказский тяжелосуглинистый на микроповышении. Почвы сформированы на элюво-делювии майкопских глин морского генезиса.

Второй почвенный комплекс сформирован в условиях многолетней мерзлоты. Разрез представляет собой зачистку в верхней части обрыва в осадках едомной свиты (Q_3^{2-4}) в среднем течении р. Большая Чукочья (северная часть Колымской низменности, северо-восточная Сибирь). Отложения представлены супесями желтоватых, оливковых и коричневых тонов, часто с включениями грубого гумуса и корней растений. Толщу характеризует наличие диффузных пятен и вкрапленников — микроконкреций черного, коричневого и охристого цветов размером до 1 мм в диаметре. Отложения имеют относительно малую степень морфологической изменчивости и сравнительно однородны как в пределах почвенного профиля, так и в верхней части многолетнемерзлого осадка.

Поверхность почвы представляет собой чередование бугров неправильной в плане формы диаметром от 3.5 до 5 м и высотой 20-35 см. Поверх-

* Образцы отобраны и описаны В.Е. Остроумовым (Ин-т физ.-хим. и биолог. проблем почвоведения РАН).

Таблица 1. Физические и химические свойства ряда горизонтов почв гильгайного комплекса

Горизонт	Глубина, см	pH (H ₂ O)	Eh, мВ	Содержание фракции <2 мкм, %	С, %	CaCO ₃ , %	Обменные основания, кмоль(+)/кг				Содержание Fe, %		Минералогический состав фракции <2 мкм, %		
							Ca	Mg	Na	Σ	Fe _d	Fe _p	гидрослюда	каолинит + хлорит	сметит
<i>Микропонижение, черноземно-луговая почва</i>															
Ad	0-10	5.1	570	48.9	12.8	0	Не опр.				1.24	Не опр.	56	32	12
A1	10-55	7.3	540	58.0	3.12	0	23.6	7.2	1.98	32.78	1.16	0.11	54	32	14
BC	110-140	8.5	500	67.3	0.53	2.5	37.2	12.8	7.57	57.57	1.64	0.04	20	34	46
<i>Склон, слитозем типичный</i>															
A1	8-50	7.2	530	65.3	3.07	0	25.0	14.0	2.88	41.88	1.20	0.06	37	39	24
A1	50-90	8.5	500	62.9	2.04	0	21.1	15.1	6.75	42.95	1.20	0.09	36	36	28
<i>Микроповышение, чернозем предкавказский</i>															
A	0-8/12	7.6	470	54.0	6.46	1.0	56.5	9.5	1.0	67.00	1.14	0.05	42	32	26

ность бугров покрыта торфом и имеет преимущественно моховой растительный покров, который подстилается слоем торфа мощностью до 25 см. В узких понижениях между буграми и на отдельных участках поверхности бугров растительный и торфяной покровы отсутствуют.

Актуальная мощность талого слоя на дату ее измерения (05.08.94 г.) находилась в пределах от 0 до 32 см. Глубина протаивания была минимальной на участках с мощным торфяным и моховым покровами, где часть их сохранилась в мерзлом состоянии. В этих же местах верхний слой мерзлоты отличался наибольшей льдистостью. Наряду с мощным напочвенным покровом это способствует снижению скорости протаивания. Максимально глубоко почва оттаяла под лишненными покровами участками поверхности бугров. В понижениях рельефа кровли мерзлоты оттаявшая почва полностью насыщена влагой. Профили заложены на бугорке и в межбугорковом понижении (соответственно на микропонижении и микроповышении рельефа вечной мерзлоты). Были отобраны 16 смешанных образцов, каждый из которых характеризует определенную зону, отличающуюся от соседних по криогенному строению.

Гранулометрический состав почв определяли пирофосфатным методом, органический углерод – по Тюрину, состав обменных оснований – уксусно-аммонийным методом. Содержание несиликатных форм Fe и Al определяли в пирофосфатной, оксалатной и дитионит-цитрат-бикарбонатной вытяжках [9].

Минералогический состав валовых образцов и их илистых фракций детально изучали с помощью комплекса инструментальных методов, который

включал рентгеновскую дифрактометрию, мессбауэровскую спектроскопию (ЯГРС)*, магнитные и термомагнитные измерения, сканирующую электронную микроскопию с энергодисперсионным микроанализатором.

Илистую фракцию (<2 мкм) выделяли отмучиванием из растертой резиновым пестиком в состоянии влажной пасты почвы. Ее минералогический состав изучали методом рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН-3 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр) в режиме сканирования через 0.1°. Препараты для съемки готовили с использованием стандартной (20 мг) навески методом осаждения суспензии на стекло размером 25 × 25 мм. Изучены образцы в Mg-, K-формах, насыщенные этиленгликолем и прокаленные до температуры 350 и 550°C. Оценку количественного содержания групп глинистых минералов проводили по методике Бискайя [17].

Мессбауэровские спектры снимали при комнатной температуре на спектрометре MC-1101E в режиме постоянных ускорений с использованием источника γ-квантов ⁵⁷Co в матрице хрома. Изомерные сдвиги даны относительно нитропрусида натрия. Удельную магнитную восприимчивость измеряли на приборе Carrbridge KLY-2. Термомагнитное определение содержания лепидокрокита осуществляли по методу Водяницкого [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Почвенный комплекс с микрорельефом гильгай (Ставропольский край). Основные свойства почв комплекса представлены в табл. 1. В составе илис-

* Ядерная гамма-резонансная спектроскопия.

той фракции Pg-N глинистых отложений морского генезиса преобладает бейделлит. В ней также содержатся диоктаэдрическая слюда, каолинит, триоктаэдрический хлорит. Подробно формирование минерального состава почв комплекса рассмотрено ранее [4].

Илистая фракция почвы из гор. Ad и A1 всех почвенных профилей содержит лепидокрокит (γFeOOH). Дифрактометрически этот минерал диагностируется по рефлексу с величиной $d = 6.25\text{--}6.30 \text{ \AA}$. Максимальное количество его, наибольшая и относительно высокая степень окристаллизованности (ширина рефлекса на половине его высоты составляет $0.4^\circ 2\theta$) [23] характерны для гор. A1 почвы микрозападины (рис. 1а). Илистая фракция гор. A1 всех профилей содержит большее количество этого минерала по сравнению с гор. Ad.

Термомагнитное определение лепидокрокита обнаружило его следы почти во всех образцах илистой фракции (рис. 1б). Этот способ оценки содержания лепидокрокита основан на переходе слабомагнитного γFeOOH в сильномагнитный маггемит ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) при нагревании в интервале температур $300\text{--}350^\circ\text{C}$ [6, 7]. Существенное количество лепидокрокита идентифицируется в слое 0–50 см всех почвенных профилей. При этом содержание лепидокрокита закономерно возрастает с ростом гидроморфности: в гор. Ad и A1 почвы микроповышения оно составляет 0.01–0.015; в слитой почве – 0.01; в черноземно-луговой – 0.07–0.26% от массы образца илистой фракции. Таким образом, условия, способствующие синтезу лепидокрокита, наиболее ярко проявляются в гор. A1 черноземно-луговой почвы микрозападины. В периоды дождей и снеготаяния при затоплении понижения создаются восстановительные условия, способствующие редукции железа. Сезонные колебания величин Eh в слое 0–50 см составляют 250–600 мВ. В сухие периоды отсутствие карбонатов, благоприятствующих кристаллизации гетита, слабая ожелезненность и обогащенность органическим веществом способствуют медленному окислению Fe^{2+} , что приводит к образованию лепидокрокита. Значения pH колеблются в интервале от 5 до 7, что также благоприятствует кристаллизации лепидокрокита [22, 23]. Таким образом, активное образование лепидокрокита происходит в почвах в условиях контрастного окислительно-восстановительного режима, отсутствия карбонатов и обогащенности органическим веществом.

Анализ распределения $\text{Fe}_{\text{вал}}$ в илистой фракции почв проведен на основании данных Мессбауэровской спектроскопии (ЯГРС). При этом учитывали, что концентрация железа в анализируемом образце пропорциональна площади под спектром, нормированной на величину фона. Распределение форм соединений железа по профилям почв

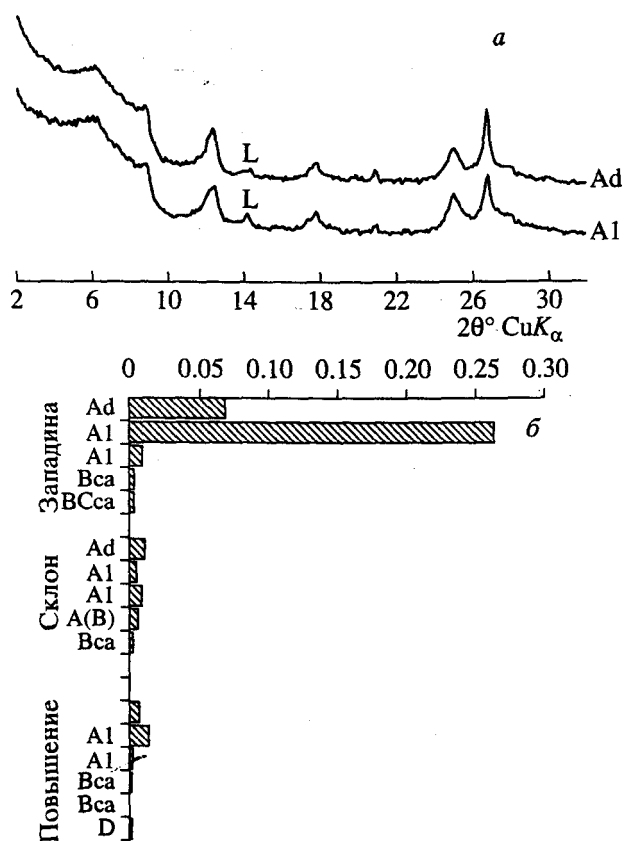


Рис. 1. а – рентгendifрактограммы илистой (< 2 мкм) фракции (Mg-форма) гор. Ad и A1 черноземно-луговой почвы западины микрорельефа гильгай (Ставропольский край); б – содержание лепидокрокита (L) в этой фракции, по данным термомагнитного анализа, % от массы образца.

представлено на рис. 2. Для почв микропонижения отмечается элювиальное распределение валового железа с накоплением его в нижних горизонтах. Для почв микроповышения отмечается обратная картина. В почве микросклона наблюдается относительно равномерное распределение $\text{Fe}_{\text{вал}}$ с некоторым увеличением его содержания в слитых горизонтах. Различия в содержании железа, особенности распределения и соотношение форм его соединений в профиле связаны с геохимическим положением почвы.

Мессбауэровские спектры илистой фракции почв, полученные при комнатной температуре, представляют собой суперпозицию линий Fe^{3+} и Fe^{2+} , занимающих различные структурные позиции в почвенных минеральных компонентах. Отсутствие секстета линий в спектрах, полученных при комнатной температуре, и достаточно большое содержание Fe в вытяжках Мера–Джексона, позволяют предположить наличие в образцах слабокристаллизованных и высокодисперсных “свободных” форм железа, представленных гидроксидами. Существенная часть Fe^{3+} в илистой фракции почв со-

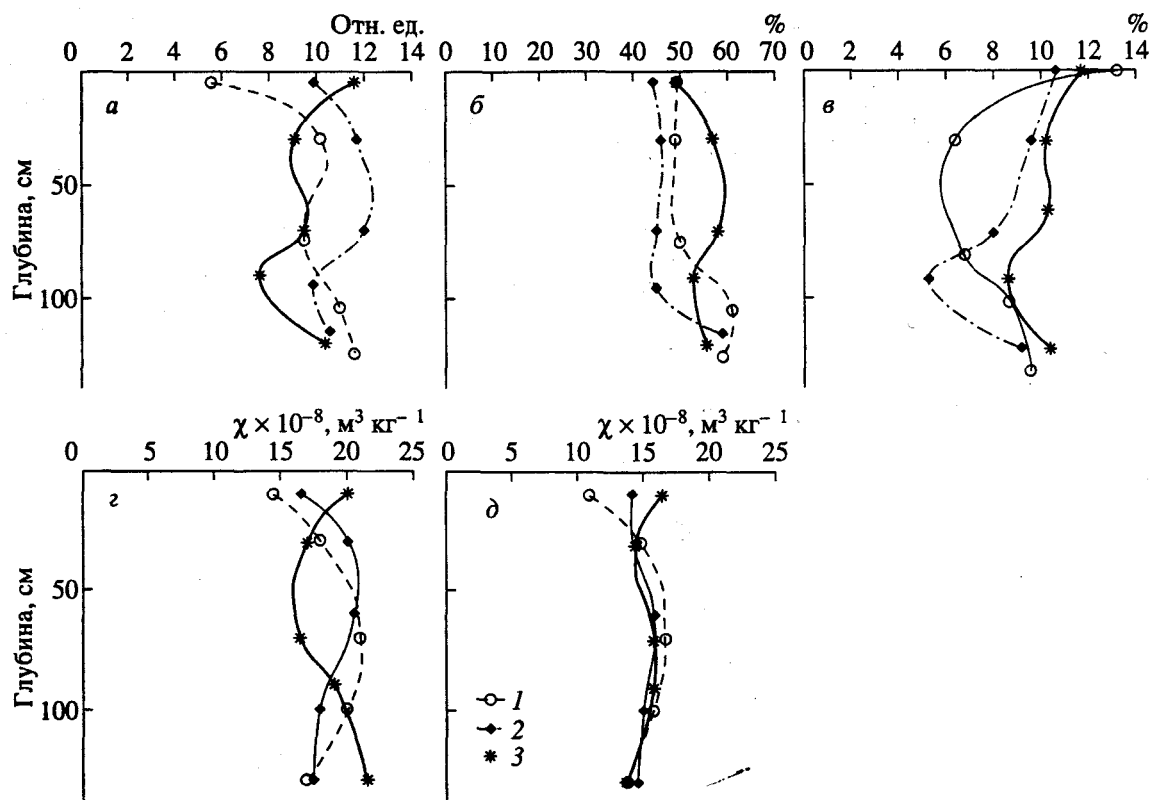


Рис. 2. Мессбауэровская спектроскопия и магнитные измерения параметров почв с микро рельефом гильгай (1 – западина; 2 – склон; 3 – повышение). Содержание в илстой фракции: а – валового железа; б – “свободных” форм железа; в – Fe^{2+} . Магнитная восприимчивость почв: г – илстая фракция; д – образец в целом.

держится в составе высокодисперсных гидроксидов в суперпарамагнитном состоянии и в слабоокристаллизованных формах (предположительно до 25–30%). Прокаливание образцов до температуры 900°C приводит к появлению в спектрах ЯГРС очень интенсивных секстетов и уменьшению вклада от дублетов трехвалентного железа. При прокаливании все несиликатные формы железа переходят в крупнокристаллический гематит [5], содержание которого колеблется в пределах 40–60% от содержания валового железа в илстой фракции (рис. 2).

Ранее было показано, что отношение $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ можно рассматривать в качестве показателя степени преобразованности материала в ходе выветривания [1, 2]. В почвенных профилях гильгайного комплекса отмечается тенденция уменьшения величины отношения $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ от микроповышения к микропонижению. Такой результат определяется относительной незатронутостью процессами выветривания минеральной массы почвы микроповышения, предположительно сформированной в результате выдавливания свежего глинистого материала в ходе почвообразования [4]. Уменьшение отношения $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ соответствует тенденции увеличения колебаний окислительно-восстановительного потенциала почв ми-

кро рельефа (рис. 2в). Отмечается некоторое обогащение Fe^{2+} дернового горизонта черноземнолуговой почвы западины. Наличие лепидокрокита в гор. Ad и максимально выраженное содержание последнего в нижележащем гор. A1 предполагает поступление несиликатного Fe^{2+} в почвенный раствор с последующим его осаждением и окислением. Высокое содержание органического вещества ($C_{\text{орг}} > 6\%$) и смектитов (табл. 1), вероятно, способствуют медленному окислению железа, что приводит к формированию лепидокрокита.

Ранее в образцах ряда почвенных горизонтов комплекса с микро рельефом гильгай мы изучали природу агрегирующих ил агентов и их роль в формировании структуры почв, занимающих разное геоморфологическое положение [4]. Эксперимент состоял в диспергации почвенных образцов под воздействием химических обработок, направленных на последовательное удаление возможных агентов агрегации. Обработку проводили в следующей последовательности: 1) H_2O (pH 5.5); 2) 0.1 н. NaCl (pH 6); 3) 0.002% Na_2CO_3 (pH 8.7); 4) 0.1 н. NaOH (pH 11.5); 5) реактив Тамма (pH 3.2); 6) 0.1 н. NaOH (pH 11.5). После каждой обработки высвобождающуюся илстую фракцию выделяли отмучиванием. По содержанию ила, агрегированного тем или иным агентом, судили о роли последнего в формировании

почвенной структуры. Вместе с тем были опущены данные, относящиеся к проблеме формирования лепидокрокита в этих почвах.

На рис. 3а представлены результаты эксперимента по дезагрегации образцов из гор. А1 почвы западины, характеризующейся максимальным содержанием лепидокрокита, и почвообразующей породы (элювия-делювия майкопских глин). В обоих случаях максимальное количество илистой фракции высвобождалось после обработки образцов раствором NaCl. Это свидетельствует о ведущей роли поливалентных катионов (в частности Ca^{2+}) в составе почвенного поглощающего комплекса при формировании структуры майкопских глин морского генезиса и черноземно-луговой почвы на них. Вместе с тем образец гумусового горизонта почвы западины характеризуется наличием дополнительного максимума в высвобождении ила по сравнению с почвообразующей породой – после обработки раствором NaOH.

Исследуемый образец отличается высоким содержанием пирофосфаторастворимых Fe и Al (табл. 1), оксалаторастворимого Fe. Полученные данные позволяют предположить, что определенную роль в агрегации илстого вещества данного образца играют комплексы Fe и Al с органическим веществом. Результаты энергодисперсионного анализа подфракций ила показали значительное увеличение содержания железа в иле, выделенном после обработки раствором NaOH (5–6.22%) по сравнению с 1.6–2.5% в иле, полученном после обработок растворами NaCl и Na_2CO_3 .

На рис. 3б представлены результаты термоманнитного анализа, показывающие особенности распределения лепидокрокита по подфракциям ила. Максимальное содержание лепидокрокита (до 0.6% от массы образца) отмечается в иле, полученном после обработок 4 (NaOH) и 3 (Na_2CO_3), – >0.3% от массы образца. Обработка раствором NaOH предполагала диспергацию ила вследствие удаления легкосвязанного органического вещества, растворимого в щелочи. Существенный выход ила после этой обработки и обогащенность его лепидокрокитом могут быть объяснены благоприятным для формирования последнего наличием органического вещества, способствующего, как известно, процессу медленного окисления Fe^{2+} . Такое объяснение нельзя не привести, принимая во внимание высокое содержание в этом образце органического вещества (>6%) и особенности его состава (легкосвязанный грубый гумус).

Вместе с тем высокое содержание лепидокрокита во фракциях ила, полученных после обработок Na_2CO_3 (pH 8.7) и NaOH (pH 11.5), может быть также связано с pH-зависимым поверхностным зарядом лепидокрокита, точка нулевого заряда которого соответствует величине pH ~ 7. Можно предположить, что лепидокрокит играет опреде-

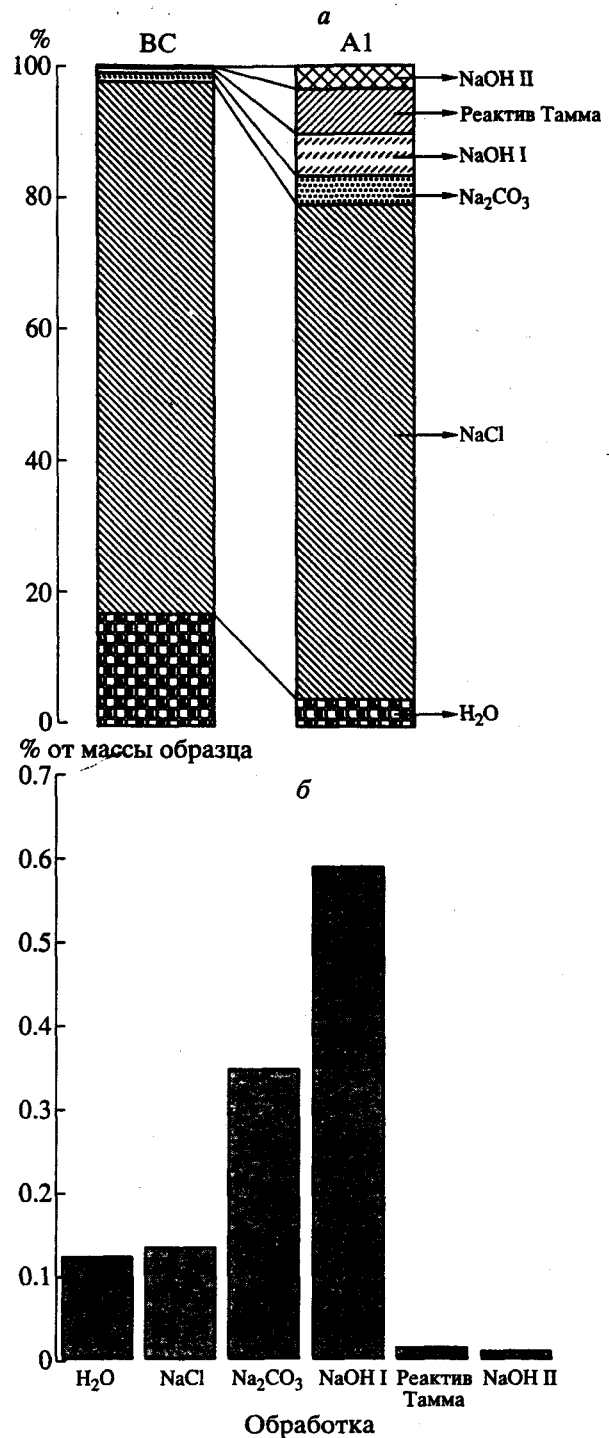


Рис. 3. Дезагрегация образцов почвы из гор. А1 и ВС: а – выход фракций ила; б – содержание лепидокрокита во фракциях ила, по данным термоманнитного анализа, % от массы образца.

ленную роль в стабилизации структуры гумусового горизонта почвы микрозападины, pH которого составляет 5.

Микрорельеф, сформированный на вечной мерзлоте. В качестве характерной особенности

Таблица 2. Некоторые свойства почв криопедона

Глубина, см	Содержание фракции <2мкм, %	C _{орг} , %	Обменные основания, кмоль(+)/кг				Содержание Fe (результаты ЯГРС)				Магнитная восприимчивость, χ × 10 ⁻⁸ м ³ кг ⁻¹	Минералогический состав фракции <2 мкм, %		
							Fe _{вал} , отн. ед.*		Fe ²⁺ , %					
			Na	K	Ca	Mg	общий образец	<2мкм, %	общий образец	<2мкм, %		общий образец	сметтит	гидро- слода
<i>Профиль на микроповышении (бугорке)</i>														
0-22	3.2	8.11	0.26	0.05	0.13	0.13	4.5	4.8	42	22	16.2	10	68	23
17-22	2.3	7.29	0.25	0.03	0.13	0.13	4.9	6.6	38	20	16.0	5	73	23
31-39	9.8	3.73	0.83	0.02	0.26	0.35	6.1	6.2	34	22	10.6	8	55	37
31-39**	3.8	6.86	0.48	0.02	0.13	0.11	4.1	8.7	38	22	18.4	4	62	34
37-42	3.7	11.33	0.26	0.02	0.19	0.18	5.7	5.7	43	30	11.2	10	55	35
42-54	13.1	3.43	1.13	0.02	0.18	0.22	4.1	6.7	43	28	21.4	4	62	34
55-66	11.0	2.06	0.22	0.03	0.10	0.12	6.1	7.2	42	27	20.2	6	59	35
70-75	4.2	14.04	0.13	0.02	0.07	0.06	4.6	4.9	35	32	14.0	5	62	34
75-97	15.4	1.15	0.15	0.01	0.09	0.08	6.8	5.8	38	27	27.8	4	64	32
97-110	10.5	3.43	0.12	0.02	0.08	0.08	6.3	6.2	51	36	27.4	3	62	34
<i>Профиль в межбугорковом понижении</i>														
3-15	11.3	4.73	2.78	0.03	0.90	1.06	4.7	5.8	43	28	15.8	6	59	35
15-22	12.0	3.22	0.25	0.02	0.21	0.25	5.7	8.2	43	26	15.6	6	57	37
22-28	11.3	3.67	0.45	0.03	0.27	0.21	6.5	6.9	43	30	21.4	6	60	34
28-40	12.2	4.09	0.12	0.01	0.09	0.07	5.7	7.5	44	27	20.6	4	57	40

* Относительные единицы – площадь ЯГР-спектра.

** Образцы отбирали по зонам, различающимся по криогенному строению.

отложений едомной свиты (Q₃²⁻⁴) исследователи отмечают чрезвычайно слабую интенсивность их химического выветривания из-за специфики минералогического состава осадков, их континентального происхождения и аридности климата территории их распространения [8].

Известно, что многолетнемерзлые осадки представляют собой восстановительные среды с характерной реакцией среды, близкой к нейтральной и слабощелочной. Измерения pH в водной вытяжке из образцов осадков едомной свиты показали, что его значения находятся в пределах 6.5–8.0. В сформированных на них почвах реакция среды более кислая [12].

Состав илистой фракции осадков преимущественно гидрослюдистый (55–75%). Помимо этого в илистой фракции содержатся железистый хлорит (25–40%), неупорядочно-смешанослойный слюда-сметтит (содержание сметтитовых пакетов составляет 3–10%), следы карбонатов (Mn-кальцит).

Особенности минералогического состава илистой фракции и распределение глинистых минералов с глубиной (табл. 2) позволяют говорить о наличии процесса внутрпочвенного выветривания. Этот процесс включает деградиционную трансформацию слюда, приводящую к формированию по ним сметтитовых прослоек (смешанослойных слюда-сметтитов), и разрушение железистых хлоритов с высвобождением структурного Fe. Деградация слюда с высвобождением из решетки калия, как следствие процессов промерзания–оттаивания, иссушения–увлажнения, часто отмечается в литературе [19, 20].

Интенсивность указанных процессов различна в зависимости от микрорельефа вечной мерзлоты. Максимально перечисленные процессы проявляются в микропонижении мерзлоты: на границе с вечной мерзлотой и в поверхностном подторфовом горизонте, где содержание сметтитового компонента составляет 10% по сравнению с 4–5% в

зоне устойчивого мерзлого состояния. Деградиационная трансформация слюд может быть отчасти обусловлена частой сменой температуры и окислительно-восстановительных условий ("химическая дробилка") [11], особенно контрастных на границе с вечной мерзлотой и на поверхности почвы.

Разрушение железистых хлоритов отмечается только в верхнем минеральном горизонте почвы, сформированной на бугорке, где его содержание уменьшается до 23% по сравнению с 35–40% в мерзлой зоне. Железистые хлориты слабоустойчивы при почвообразовании, и их разрушение – процесс, характерный для многих, в том числе и северных, почв [13, 14].

В целом по почвенно-грунтовому мерзлотному комплексу отмечаются высокие значения отношения $Fe^{2+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$. Доля Fe^{2+} составляет 30–50% с максимумом в зоне устойчивого мерзлого состояния, что подтверждает низкую степень преобразованности материала процессами выветривания (табл. 2). Fe^{2+} занимает кристаллохимические позиции в структуре хлорита и гидрослюды. Низкотемпературные ($T = 90$ К) ЯГР-спектры не содержат секстета линий, что свидетельствует об отсутствии супердисперсного гетита и гематита. Мерзлотный почвенно-грунтовый комплекс слабомагнитен ($10\text{--}30 \times 10^{-8} \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1}$). Величина магнитной восприимчивости для илистой фракции имеет меньшие значения, чем для почвы в целом (табл. 2). Этот факт свидетельствует об отсутствии синтеза супердисперсных магнетиков в процессе промерзания–оттаивания.

Однако термомагнитные исследования показали наличие в образцах лепидокрокита ($\gamma FeOOH$). Рентгендифрактометрически лепидокрокит отмечен не был, по-видимому, из-за его низкой окристаллизованности. Максимальная концентрация лепидокрокита, составляющая до 0.34% в илистой фракции и 0.16% в образце в целом (от массы образца), приурочена к зона периодического сезонного оттаивания–промерзания (рис. 4). В зоне устойчивого мерзлого состояния концентрация последнего составляет только 0.01–0.03%.

Таким образом, в зонах периодического сезонного оттаивания–промерзания создаются условия, благоприятные для синтеза лепидокрокита. В периоды протаивания при затоплении межбугоркового понижения создаются восстановительные условия, способствующие редукции железа. Отсутствие карбонатов, слабая ожелезненность и обогащенность органическим веществом, особенно в микропонижении криопедона, способствуют медленному окислению Fe^{2+} , что приводит к образованию лепидокрокита.

Полученные результаты в комплексе с другими данными позволяют отметить интенсификацию геохимических процессов в зоне периодического сезонного оттаивания–промерзания и рассматривать ее как своеобразный мерзлотный геохимический барьер [16]. Интенсивность минеральных транс-

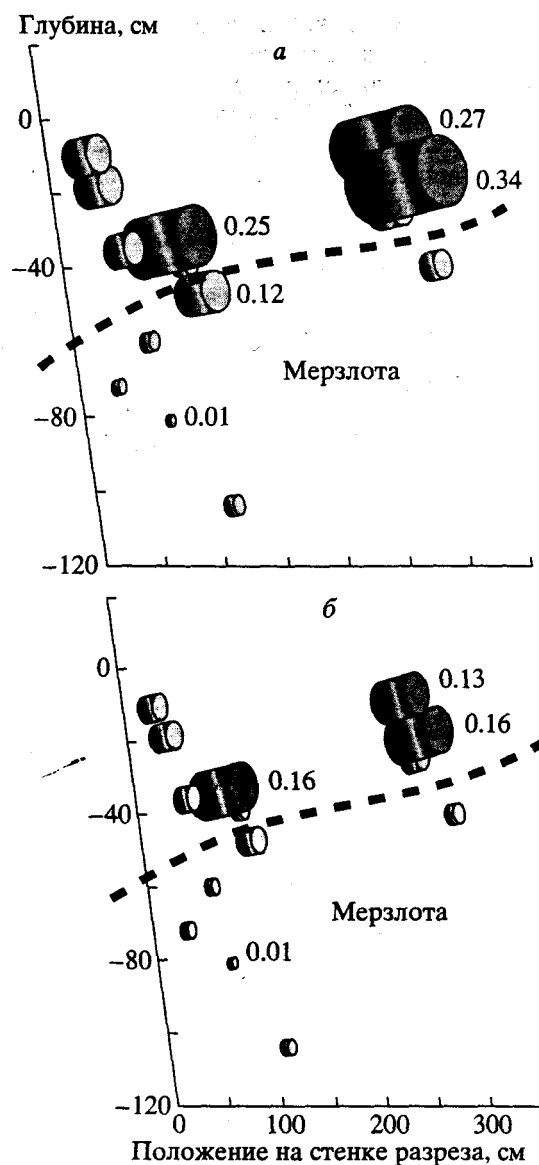


Рис. 4. Содержание лепидокрокита в почвах микрорельефа, сформированного на вечной мерзлоте (Колымская низменность), по данным термомагнитного анализа, % от массы образца: а – фракция <2 мкм; б – общий образец.

формаций, в том числе и синтез лепидокрокита на этом барьере, по-видимому, зависит от рельефа границы мерзлоты.

ВЫВОДЫ

Приведенные сведения об образовании лепидокрокита в двух почвенных комплексах различных климатических регионов (Ставропольский край и Колымская низменность) позволяют дополнить существующую информацию об условиях формирования этого минерала в почвах. Среди них, на наш взгляд, в первую очередь важно наличие контрастных окислительно-восстановительных условий,

способствующих высвобождению из структуры железосодержащих силикатов свободного Fe^{2+} , близкая к нейтральной реакция среды, фаза медленного окисления Fe^{2+} , появлению которой способствует, в частности, высокое содержание органического вещества. Существенное влияние на формирование лепидокрокита и степень его окристаллизованности оказывает минералогический состав почв как источник Fe^{2+} в растворе. Тяжелый гранулометрический состав осадков обеспечивает плохой дренаж и, как следствие, медленный рост кристаллов, что способствует окристаллизованности формирующегося гидроксида.

Лепидокрокит, по-видимому, играет определенную роль в стабилизации структуры почв бо-реальной зоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеев А.О.* Состояние соединений железа в почвах степных ландшафтов: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. МГУ. М., 1992. 24 с.
2. *Алексеев А.О., Алексеева Т.В., Моргун Е.Г., Самойлова Е.М.* Геохимические закономерности формирования состояния соединений железа в почвах сопряженных ландшафтов Центрального Предкавказья // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 1. С. 12-22.
3. *Алексеева Т.В., Алексеев А.О., Ковалевская И.С. и др.* Минералогический состав илистой фракции почв сопряженных ландшафтов центра Ставропольской возвышенности // Почвоведение. 1988. С. 113-124.
4. *Алексеева Т.В., Алексеев А.О.* Минералогический состав и особенности микроорганизации твердой фазы почв микрорельефа гильгай (Ставропольский край) // Почвоведение. 1997. № 8. С. 835-852.
5. *Бабанин И.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О. и др.* Магнетизм почв. Ярославль; М.: Изд-во Ярослав, ун-та, 1995. 219 с.
6. *Водяницкий Ю.Н.* Изучение оксидов железа в почвах методом дискретного термомагнитного анализа // Почвоведение. 1996. № 7. С. 857-867.
7. *Водяницкий Ю.Н.* Оксиды железа и их роль в плодородии почв. М.: Наука, 1989. 160 с.
8. *Гриненко О.В., Сергеенко А.И.* Литолого-минералогическая характеристика кайнозойских отложений Приморской низменности // Кайнозой Восточ-
- ной Якутии. Якутск: Изд-во СО АН СССР, 1980. С 60-75.
9. *Зонн С.В.* Железо в почвах. М.: Наука, 1982. 206 с.
10. *Ковда И.В., Моргун Е.Г., Алексеева Т.В.* Формирование и развитие почвенного покрова гильгай (на примере Центрального Предкавказья) // Почвоведение. 1992. № 3. С. 19-34.
11. *Копейкин В.А.* Влияние органики на процесс химического выветривания // Докл. АН СССР. 1983. № 3. С. 717-719.
12. *Остроумов В.Е.* Изменение состава и строения пород в зоне гипергенеза и термоденудации // Итоги фундаментальных исследований криосферы земли в Арктике и Субарктике. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1997. С. 49-159.
13. *Соколов И.А., Градусов Б.П.* Особенности автономного почвообразования в условиях гумидного климата // Почвоведение. 1981. № 1. С. 136-149.
14. *Соколов И.А., Градусов Б.П.* Почвообразование и выветривание на основных породах в условиях холодного гумидного климата // Почвоведение. 1978. № 2. С. 5-17.
15. *Хитрое Н.Б., Королюк Т.В., Турзина Т.В. и др.* Слитые почвы Ставрополья и их связь с микрорельефом // Почвоведение. 1994. № 7. С. 33^*4.
16. *Alekseev A., Alekseeva T., Ostroumov V., Siegert C, Gradusov B.* Mineral transformations in permafrost affected soils. 16* Word Congr. of Soil Sci. Montpellier, France, 1998. № 1067.
17. *Biscaye P.E.* Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and Adjacent Seas and Oceans // Geological Soc. Amer. Bull. 1965. V. 76. P. 803-809.
18. *Borggaard Ole K.* Phase identification by selective dissolution techniques // Iron in Soils and Clay Minerals. NATO ASI Series. 1988. V. 217. P. 83-98.
19. *Goulding K.W.T.* Thermodynamics applied to potassium exchange in aluminosilicate minerals and soils // XIII Congr. of ISSS. Hamburg, 1986. V. VI. P. 1133-1143.
20. *Robert M.* Some general aspects of K-dynamics and new trends in soil mineralogy // XIII Congr. of ISSS. Hamburg, 1986. V. VI. P. 1122-1132.
21. *Schwertmann U.* Some properties of soil and synthetic iron oxides // Iron in Soils and Clay Minerals. NATO ASI Series. 1988. V. 217. P. 203-250.
22. *Schwertmann U.* Relations between iron oxides, soil color, and soil formation // Soil Color. SSSA Special Publication no 31. Madison, USA, 1993. P. 51-69.
23. *Schwertmann U., Taylor R.M.* Iron oxides // Minerals in Soil Environments (2nd Editon). SSSA Book Series. № 1. Madison, Wisconsin, USA, 1989. P. 379-438.

On the Lepidocrocite Formation in Soils

A. O. Alekseev and T. V. Alekseeva

The data obtained on lepidocrocite (γ - $FeOOH$) in two soil complexes of different climatic regions (the Stavropol region and the Kolyma Lowland) add to the existing knowledge about its genesis in soils. The synthesis of this mineral is possible in conditions of sharp changes in the redox potential favoring the release of free Fe^{2+} from the lattice of iron-containing silicates and a close to neutral soil reaction. The stage of slow oxidation of Fe^{2+} is crucial for the synthesis of lepidocrocite. This process is favored by a high content of soil organic matter. The mineralogical composition of soil, as well as soil texture, exerts a significant effect on the synthesis of lepidocrocite and the degree of its crystallization.