

УДК 631.43

## Магнетит и маггемит в почвах Европейской части России

Ю.Н. Водяницкий<sup>1</sup>, Е.Г. Моргун<sup>2</sup>, Л.А. Обыденнова<sup>3</sup>, К.А. Румянцева<sup>2</sup>,  
Н.В. Чапыгина<sup>4</sup>

1 - Почвенный институт им. В.В. Докучаева, РАСХН; 2 – Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова; 3 - Ижевская государственная с-х академия; 4 - Московский педагогический государственный университет

### Аннотация

Разработана методика определения отношения растворимых оксидов железа: магнетита  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$  и маггемита  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , основанная на измерении магнитной восприимчивости до и после обработки почвы реактивами Тамма или Мера-Джексона (ДЦБ). Одновременно методика позволяет оценить степень селективности (ДЦБ) в отношении (гидр)оксидов железа. В степных почвах Предкавказья развитие гидроморфизма сопровождается увеличением доли магнетита, в результате чего среднее отношение «магнетит : маггемит» возрастает с 0.8-0.9 до 1.1. В этих почвах смектиты способствуют окислению магнетита до маггемита. Дерново-подзолистые и темногумусовые почвы Предуралья отличаются низким значением отношения «магнетит : маггемит», (в среднем 0.5), что указывает на преобладание маггемита. Почвы Предуралья на покровных красноцветных глинах и суглинках наследуют литогенные оксиды железа: гематит и маггемит. Гидроморфизм в экстрагумидных условиях северной тайги сопровождается значительным ростом отношения «магнетит : маггемит» до 4-9. В почвах северной тайги в верхних оглеенных горизонтах, расположенных прямо под торфом или под лесной подстилкой ДЦБ не селективен по отношению к (гидр)оксидам Fe. Рассмотрены некоторые вопросы геохимии Fe, входящего в состав магнетита и маггемита.

### Введение

Магнетит  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$  и маггемит  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  имеют изометрическое кристаллическое строение и относятся к типу шпинелей. Оба минерала при комнатной температуре ферромагнитны, оба обладают высокой магнитной восприимчивостью. С новообразованием магнетита и маггемита связывают высокую магнитную восприимчивость гумусовых горизонтов автоморфных почв [1, 2, 15, 19].

В связи с разной степенью окисления железа в магнетите ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ) и маггемите ( $\text{Fe}^{3+}$ ), области их стабильности в координатах pH- $E_H$  различны [10]. Маггемит устойчив в широком интервале значений pH, но только при более высоком  $E_H$ , чем магнетит. Магнетит, напротив, устойчив в щелочном интервале и при низком значении  $E_H$ . Изучение двух сильномагнитных оксидов железа может помочь понять редокс и кислотно-основные условия почв разного генезиса. Например, давно известно, что оглеение почвы приводит к падению ее магнитной восприимчивости  $\chi$  [9, 25, 26, 30, 39]. Но до сих пор не ясно, какие именно магнитные оксиды (магнетит или маггемит, или оба) растворяются при оглеении. Неясно, как разные карбонаты влияют на оксидогенез железа, в том числе и на образование сильномагнитных оксидов. Наконец, неясно проявляется ли в почвах, установленное ранее на моделях окисляющее действие смектитов на магнетит [16].

Решению этих почвенных задач препятствуют трудности идентификации и, в особенности, определения количества магнетита и маггемита в почвах. Параметры элементарной кубической решетки обоих минералов близки: у магнетита  $a_0 = 0.839$  нм, у маггемита  $a_0 = 0.834$  нм. Это практически исключает их идентификацию методами рентенофазового и электронномикроскопического анализа. В силу низкого содержания в почвах (обычно менее 0.1%), идентификация этих оксидов железа методом мессбауэровской спектроскопии также затруднена. У магнетита и маггемита различная устойчивость к нагреву, что позволяет их идентифицировать методом термомагнитного анализа. Но этот метод качественный и не способен выявлять соотношение «магнетит : маггемит» в почве.

Возможен другой, магнито-химический подход к изучению этих оксидов. Благодаря разному окислительному состоянию железа, оксиды по-разному реагируют на обработку традиционными химическими реактивами. В почвоведении давно установилась традиция определять содержание разных соединений железа путем параллельной обработки почв реактивом Тамма – кислым оксалатом аммония – ( $Fe_{окс}$ ) и реактивом Мера-Джексона – дитионит-цитрат-бикарбонатом натрия – ( $Fe_{дит}$ ). Согласно принятым представлениям, реактив Мера-Джексона растворяет свободные, несиликатные соединения железа, а реактив Тамма – аморфные и слабоокристаллизованные [5, 13].

Но сейчас для нас важны другие особенности реактивов: их разная реакция на  $Fe(II)$  и, следовательно, различная устойчивость магнетита  $FeOFe_2O_3$  и маггемита  $\gamma Fe_2O_3$  к химическому растворению. Реактив Тамма в значительной мере растворяет магнетит [2, 4, 5, 34]. Подробно механизм растворения магнетита оксалатом описан в работе [23]. В то же время, установлен факт слабой растворимости дитионит-цитрат-бикарбонатом (ДЦБ) магнетита и сильной – маггемита [29]. Согласно этим и другим опытам [19, 38], проведенным с относительно крупными модельными минералами можно считать, что реактив Тамма селективен к растворению магнетита, а реактив Мера-Джексона – к растворению маггемита. Авторы не объясняют причин такого различия в реакции частиц оксидов на снижение  $E_H$  среды. По нашему мнению, основная причина кроется в различной степени окисленности Fe. Маггемит  $\gamma Fe_2O_3$ , содержащий только  $Fe^{3+}$ , как сильный окислитель, оказывается неустойчивым к редукции дитионитом. Магнетит  $Fe_3O_4$ , в структуру которого также включены ионы  $Fe^{2+}$ , является восстановителем и поэтому устойчив к редукции дитионитом.

Но эти реактивы помимо магнетита и маггемита, разумеется, растворяют и другие (гидр)оксиды железа. Поскольку из всех экстрагируемых минералов только у магнетита и маггемита высокая магнитная восприимчивость, то возникает возможность использовать величину магнитной восприимчивости экстрагируемых соединений железа для отделения вклада слабомагнитных минералов. В настоящей статье для этого предложена новая методика.

Кроме того, при химической экстракции металлов мы сталкиваемся с другой важной проблемой. При изучении форм тяжелых металлов, например, в рамках систем Тессьера и BCR, выявлены артефакты, связанные с разными

обстоятельствами: с неполной экстракцией металлов, а также с эффектом новообразования минералов [6]. Железо в этом отношении не составляет исключения. Важно контролировать действие вытяжек при экстракции Fe. Например, часто вызывает сомнения чрезвычайно высокие значения Федит в оглеенных почвах, которые будучи в условиях промывного режима, должны подвергаться значительному обезжелезнению [7, 11, 12].

Часто контроль экстрагируемых соединений железа проводится с помощью мессбауэровской спектроскопии [1]. С ее помощью обнаружен эффект влияния ДЦБ на Fe-сметиты [24, 27, 36], что завышает содержание свободных соединений железа. Один из простых методов контроля химических вытяжек – использование магнитной восприимчивости.

Цели работы: 1) разработать методики оценки отношения растворимых минералов «магнетит : маггемит» в почвах и магнитного контроля для оценки селективности реактива Мера-Джексона, 2) оценить отношение «магнетит : маггемит» в почвах разного генезиса на Русской равнине, 3) выявить влияние гидроморфизма на отношение «магнетит : маггемит», 4) выявить возможность влияния смектитов на окисление магнетита в почвах.

#### **Объекты исследования.**

**Слитые почвы Ставропольского края (Невинномысский район).** Территория находится в зоне умеренно континентального климата. Увлажнение недостаточное ( $K_y = 0,8-1,0$ ), годовое количество осадков 450-550 мм. Микро рельеф представлен чередованием округлых повышений и западин с перепадом высот 30-50 см, расстояние между центрами микроповышений и микропонижений составляет ~3 м. Район исследования сложен третичными породами палеогена и неогена морского генезиса, среди которых преобладают глины майкопской свиты.

Изучали 3 разреза: разрез 91-80 на микроповышении, где сформирован чернозем слитизированный, разрез 91-81 на микросклоне, представленный темной слитой почвой и разрез 91-82 в западине – гумусово-гидрометаморфической слитизированной почвой. Почвообразующие породы однородны для всех трех разрезов и имеют глинистый гранулометрический состав: в них содержание ила в среднем составляет 53-56%, пыли – 36-42%, песка – 4-8%. Рентгендифрактометрический фазовый анализ показал преобладание в илистой фракции пород смектитов и иллита. В меньших количествах присутствуют каолинит, хлорит и смешаннослойный иллит-смектит.

**Почвы Среднего Предуралья.** Объектами исследования явились наиболее распространенные пахотные почвы Среднего Предуралья (Удмуртия) на востоке Русской равнины, в междуречье Камы и Вятки.

Климат республики умеренно-континентальный, среднегодовое количество осадков колеблется от 450 мм в южной части республики до 600 мм в северной. Гидротермический коэффициент в северных и центральных районах республики составляет 1,2-1,4; в южных – 0,9-1,1. Основная территория республики относится к подзоне южной тайги, а южная ее часть – к северной лесостепи.

Изученные нами почвы сформировались преимущественно на покровных красноцветных суглинках и глинах. Изучались агродерново-подзолистые и агротемногумусовые почвы.

**Почвы северо-таежной зоны, Архангельская область.** Исследовались почвы в районе Северодвинско-Мезенского междуречья, в северной подзоне тайги на территории бассейнов рек Северной Двины, Мезени и Пинеги.

Климат Северодвинско-Мезенского междуречья умеренно континентальный. Годовое количество осадков составляет 526 мм.

Катена Бабонегово расположена в Приморском районе, дер. Бабонегово, на правом берегу р. Северной Двины. Разрез 104 заложен в средней части склона. Почва представлена подзолом иллювиально-железистым супесчаным.

Катена Сия заложена в Пинежском районе, пос. Сия. Разрез 101 заложен на вырубке 20-летней давности из-под ельника черничного, на плоской равнине. Представлен торфяно-подзолистой глеевой легкосуглинистой почвой. Разрез 102 заложен на микровозвышении под лесной растительностью. Почва представлена подзолом глеевым иллювиально-гумусовым на суглинке.

Катена Голубино заложена в Пинежском районе, пос. Голубино. Разрез 106 заложен на плоской вершине холма с отметкой 80 м. Почва – глее-подзолистая глубококарбонатная на моренном суглинке, подстилаемом карбонатными красноцветными отложениями. Разрез 107 заложен в нижней части северного склона пологого холма. Почва – торфяно-подзолисто-глеевая на карбонатном суглинке.

### Методы исследования

**Химические методы** включали параллельное определение двух форм соединений железа: обработка дитионит-цитрат-бикарбонатом по Мера-Джексону и обработка кислотным оксалатом аммония по Тамму [5, 13]. Определение  $Fe_{\text{дит}}$  и  $Fe_{\text{окс}}$  после каждой из обработок проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре ААС-3.

Численная характеристика профильного распределения соединений железа  $Fe_{\text{дит}}$  и  $Fe_{\text{окс}}$  получена по методике Водяницкого [3]. Для подсчета показателя аккумулятивности (Rating Cumulate - RC) используется регрессионный анализ. В результате получают значения показателя, характеризующие степень аккумулятивности признака. Чем выше в верхних горизонтах накопление Fe, тем выше значение RC. При элювиальном распределении признака значение показателя аккумулятивности:  $0 < RC < 0.5$ , при равномерном:  $RC = 0.5$ , при аккумулятивном:  $0.5 < RC < 1.0$ .

**Определение магнитной восприимчивости** выполняли на каппа-бридже KLY-2. Вначале определяли магнитную восприимчивость у исходных образцов почвы  $\chi_{\text{исх}}$ , а затем у остатков почвы после обработки дитионит-цитрат-бикарбонатом  $\chi_{\text{дит}}$  или кислотным оксалатом аммония  $\chi_{\text{окс}}$ .

**Рентгеновская дифрактометрия** использовалась для минералогического анализа илистой фракции (<2мкм) слитых почв Ставрополя. Предварительно из образцов ила удаляли органическое вещество обработкой 10%  $H_2O_2$  и (гидр)о-ксидов железа обработкой по методике Мера-Джексона. Использо-

вался дифрактометр ДРОН-3.0 с Cu-излучением и Ni-фильтром. Содержание основных групп глинистых минералов подсчитывали по Бискайя.

**Колориметрические показатели** северо-таежных почв измеряли на спектро-колориметре Пульсар. Результаты спектрального анализа были представлены в системе CIE-L\*a\*b\*, где a\* - краснота-зеленость, b\* - желтизна-синева, L\* - светлота почв. Согласно [9а], визуально сизый цвет глеевых горизонтов проявляются у почвы с низким значением красноты  $a^* < 3-4$ . При соблюдении условия  $a^* < 4$  северо-таежным почвам присваивали индекс «g».

#### Методика определения отношения «магнетит : маггемит»

**Методика расчета.** Величина магнитной восприимчивости растворимых соединений железа представляет собой разницу между значениями  $\chi$ , нормированную по содержанию экстрагированного железа. Магнитная восприимчивость дитиониторастворимых соединений железа  $\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{дит})}$  равна:

$$\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{дит})} = 100 \cdot (\chi_{\text{исх}} - \chi_{\text{дит}}) / (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}}. \quad (1)$$

Магнитная восприимчивость оксалаторастворимых соединений железа  $\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{окс})}$  равна:

$$\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{окс})} = 100 \cdot (\chi_{\text{исх}} - \chi_{\text{окс}}) / (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}. \quad (2)$$

Магнитная восприимчивость растворимых соединений железа зависит как от восприимчивости магнетита или маггемита, так и от восприимчивости слабо-магнитных (гидр)оксидов железа. Условно выразим магнитную восприимчивость растворимых соединений железа как сумму двух слагаемых: восприимчивости сильномагнитных (магнетита или маггемита) и слабомагнитных (гематита, гетита, ферригидрита и др.) минералов с учетом их содержания:

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(\text{экстр})} \chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{экстр})} = \text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{магн-магг})} \chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{магн-магг})} + \text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{сл.магн})} \chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{сл.магн})}. \quad (3)$$

Магнитная восприимчивость магнетита колеблется от  $40000 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  до  $100000 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  [32]. Магнитная восприимчивость маггемита  $\sim 40000 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  [32]. Таким образом, для расчета магнитной восприимчивости сильно магнитных оксидов в первом приближении можно взять величину  $40000 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Магнитная восприимчивость слабомагнитных соединений железа на несколько порядков ниже и составляет для гематита  $(27-63) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , для гетита  $(12-63) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , для лепидокрокита  $(50-75) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  [32]. В качестве средней магнитной восприимчивости слабомагнитных минералов железа принята величина  $70 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  [29, 37]. Округлив эту величину, примем значение  $\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{сл.магн})} = 70 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Подставив значения восприимчивости  $40000 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  для магнетита и маггемита и значение  $70 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  для слабомагнитных минералов железа и выразив содержание магнетита или маггемита  $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{магн-магг})}$  в долях единицы, перепишем уравнение (3):

$$\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{экстр})} = 40000 \cdot 10^{-8} [\text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{магн-магг})}] + 70 \cdot 10^{-8} [1 - \text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{магн-магг})}]. \quad (4)$$

Из уравнения (4) подсчитываем долю магнетита или маггемита (в долях единицы), растворимых каждым из реактивов,  $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{магн-магг})}$ :

$$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{магн-магг})} = [\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{экстр})} - 70 \cdot 10^{-8}] : 39930 \cdot 10^{-8} \quad (5)$$

Теперь остается только определить содержание маггемита и магнетита в почве (в %). Содержание магнетита в почве  $C_{\text{магн}}$  составляет:

$$C_{\text{магн}} = [\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{магн})} * (\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{окс})})] : 100 \quad (6)$$

Содержание маггемита в почве  $C_{\text{магг}}$  составляет:

$$C_{\text{магг}} = [(\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{магг})} * (\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{диг})})] : 100 \quad (7)$$

После чего подсчитываем отношение «магнетит : маггемит» в почве как отношение  $C_{\text{магн}} : C_{\text{магг}}$ .

**Оценка селективности реактивов.** По величине магнитной восприимчивости растворимых соединений железа можно решать и другую важную проблему: выявить степень селективности реактивов по отношению к (гидр)оксидам железа. При этом будем различать два вида проявления неселективности реактивов. Один вид неселективности выявляется по условию  $0 < \chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{экстр})} < 70 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Низкая магнитная восприимчивость растворимых соединений железа может быть результатом растворения Fe-силикатов, у которых  $0 < \chi < 70 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ . В самом деле, магнитная восприимчивость монтмориллонита и бентонита всего  $(3-6) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , вермикулита  $15 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , мусковита  $(1-15) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , биотита  $(15-65) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  [32], что ниже восприимчивости (гидр)оксидов железа.

Другой вид неселективности реактивов выявляется по условию:  $\chi_{\text{Fe}(\text{экстр})} < 0$ . Причин прироста магнитной восприимчивости после экстракции Fe может быть несколько. Обратимся к литературе по вопросу о неселективности реактивов.

Наиболее хорошо изучена селективность ДЦБ. Она изучалась методами магнитного контроля, конкретно, по изменению величины намагниченности насыщения  $I_s$  почвы [1]. Всего этими авторами выделено три варианта действия ДЦБ: 1) намагниченность насыщения снижается, 2) остается неизменной, 3) возрастает до 30%. В первом варианте результат объясняется растворением сильномагнитных оксидов железа. Во втором – одновременным растворением как (гидр)оксидов железа, так и Fe-силикатов. В третьем варианте – растворением слабомагнитных (гидр)оксидов железа, при котором остаток относительно обогащается сильномагнитными оксидами железа, что характерно для сильномагнитных почв тропиков. Для слабомагнитных почв умеренной зоны более вероятна другая причина прироста намагниченности – артефакт в виде новообразования сильномагнитных оксидов железа в ходе экстракции. Таким образом, во втором и третьем вариантах можно говорить о неселективности ДЦБ.

Возвращаясь к нашему методу контроля, отметим, что при неравенстве  $\chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{диг}}} < 70 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , можно утверждать, что за счет растворения слабомагнитных Fe-силикатов содержание  $\text{Fe}_{\text{диг}}$  завышено. Отметим, однако, один недостаток этого критерия. Дело в том, что он работает только в условиях полного отсутствия в почве сильномагнитных оксидов железа. Но достаточно присутствия самых небольших их включений, как за счет их высокой магнитной восприимчивости влияние Fe-силикатов полностью нейтрализуется и

магнитная вос-приимчивость дитиониторастворимых соединений Fe превысит критическое значение  $70 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , несмотря на значительную долю растворенных Fe-силикатов. Успешно контролировать селективность ДЦБ можно только в гидроморфных оглеенных почвах, где вклад сильномагнитного маггемита близок к нулю.

И наконец при неравенстве  $\chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}}} < 0$  за счет сохранения или новообразования сильно магнитных оксидов железа содержание  $\text{Fe}_{\text{дит}}$  занижено. В образцах почв, где обнаруживается магнитный артефакт, содержание свободных соединений железа занижено, и их следует исключать из рассмотрения.

**Пример расчета.** В качестве примера рассчитаем магнитные характеристики соединений железа, экстрагированных из горизонта дернины слитизированного чернозема (Ставрополье) на микроповышении. Из него извлечено  $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{дит})} = 0.83\%$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{окс})} = 0.46\%$ . Исходная магнитная восприимчивость  $\chi_{\text{исх}} = 16.5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , она после обработки дитионитом снизилась до  $\chi_{\text{дит}} = 11.8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , а после обработки оксалатом снизилась до  $\chi_{\text{окс}} = 10.7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Вначале по уравнению (1) определяем магнитную восприимчивость дитионито-растворимых соединений железа  $\chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}}}$ :

$$\chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}}} = 100 (16.5 - 11.8) : 0.83 \approx 570 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Так как, полученная магнитная восприимчивость соединений железа  $\chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}}} = 570 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг} > \chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{крит}}} = 70 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , то селективность дитионитовой обработки считаем удовлетворительной и значение  $\chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}}}$  можно считать правдо-подобным. Затем подсчитываем долю маггемита (в долях единицы) в дитионитовой вытяжке из уравнения (5):

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{магг}} = (570 \cdot 10^{-8} - 70 \cdot 10^{-8}) : 39930 \cdot 10^{-8} = 0.0125,$$

то есть в дитионитовой вытяжке растворяется 1.25 % маггемита. Соответственно, в расчете на массу почвы доля растворимого маггемита согласно уравнению (6) составляет:

$$C_{\text{магг}} = (0.55 \cdot 1.66) : 100 = 0.0104\%.$$

Проведя аналогичный расчет, получаем содержание растворенного магнетита в почве:  $C_{\text{магн}} = 0.0137\%$ . Отношение «магнетит : маггемит» составляет:  $C_{\text{магн}} : C_{\text{магг}} = 0.0137 : 0.0104 = 1.32$ .

### Результаты и обсуждение

В своей работе мы широко используем отношение «магнетит : маггемит». Исторически первыми начали использовать различные отношения между элементами для решения своих задач геохимии. Они использовали, например, отношение  $\text{Fe} : (\text{Mg} + \text{Fe})$  для характеристики относительного обогащения пород железом; а также  $\text{Cr} : \text{Fe}$ ;  $\text{Co} : \text{Fe}$ ;  $\text{Sr} : \text{Ca}$  и многие другие [22]. Позже, с развитием количественной минералогии стали использовать соотношения между минералами. Приведем только один пример. Для классификации тропических каолиновых почв используют отношение «гетит : (гетит + гематит)» [31].

Наше отношение «магнетит : маггемит» по сравнению с другими минералогическими критериями, например, с отношением «гетит : (гетит + гематит)», имеет то отличие, что анализируются термодинамически неустойчивые мине-

ралы. По этой причине данное отношение, вероятно, способно более чутко отражать меняющиеся биогеохимические условия в почвах.

### Слитые почвы Ставропольского края

В табл. 1 представлены результаты химического экстрагирования соединений железа, измерения магнитной восприимчивости почвы до и после химической обработки, а также расчетные величины восприимчивости соединений железа, отношения «магнетит : маггемит» и значение показателя его профильного рас-пределения  $RC$ .

**Влияние переувлажнения почвы на отношение «магнетит : маггемит».** Значения магнитной восприимчивости исходных образцов относительно однородные и в среднем составляют  $12-20 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Можно только отметить некоторое повышение  $\chi_{\text{исх}}$  в верхней части микропонижения (до  $40 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ ).

Величины магнитной восприимчивости соединений железа для почв на микро-повышении колеблются в пределах  $(330-770) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  для  $\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{окс})}$  и  $(110-350) \cdot 10^{-8}$  для  $\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{дит})}$ . На микросклоне эти величины возрастают, а в ожелезненных зонах они достигают рекордных величин:  $\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{окс})} = 10800 \cdot 10^{-8}$  и  $\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{дит})} = 11800 \cdot 10^{-8}$ . И, наконец, величины магнитной восприимчивости соединений железа в микропонижении достигают  $(280-1300) \cdot 10^{-8}$  для оксалаторастворимых и  $(100-1350) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  для дитиониторастворимых соединений.

В степных почвах Предкавказья развитие гидроморфизма сопровождается увеличением доли магнетита, в результате чего среднее отношение «магнетит : маггемит» (без учета ожелезненных зон) возрастает с 0.8-0.9 слитизированном черноземе и темной слитой почве до 1.1 гумусово-гидрометаморфизированной слитизированной почве. Высокая устойчивость к редукции магнетита в гидроморфной почве не удивительна, она отвечает его области стабильности при относительно низких значениях  $E_H$ .

Известно, что гидрогенный супердисперсный магнетит образуется в результате биогенной диссимилиационной редукции гидроксидов  $\text{Fe(III)}$  в водонасыщенных осадках и переувлажненных почвах [29а, 31b-33d]. Химия и минералогия гидрогенного, биогенного магнетита пока изучена мало. Детальные модельные исследования и термодинамические расчеты доказали образование абиогенного дисперсного «гидромагнетита» [23а]. Микроорганизмы участвуют главным образом в редукции гидроксидов  $\text{Fe(III)}$ , а также обеспечивают необходимые значения  $pe$  и  $pH$  [22а]. Для переувлажненных почв наиболее вероятно образование биогенного супердисперсного магнетита за счет твердофазного превращения сорбированного  $\text{Fe(II)}$  на поверхности гидроксидов  $\text{Fe(III)}$ . В опытах микробиологов [29а, 31а] доказано, что ультрадисперсный магнетит представляет собой конечный продукт биологической диссимилиационной редукции гидроксидов  $\text{Fe(III)}$ . У частиц биогенного магнетита размеры 10-50 нм, причем доминируют самые тонкие кристаллы. Магнитный анализ показал, что содержание биогенного суперпарамагнитного магнетита может достигать до 96% от всего количества [31е]. Для образования гидро-



Таблица 1. Содержание растворимых соединений железа, магнитная восприимчивость почв до и после химической обработки, магнитная восприимчивость растворимых соединений железа, отношение «магнетит:маггемит» и показатель его профильного распределения в слитых почвах Ставропольского края.

| Горизонт,<br>Глубина, см   | Содержание<br>железа, %               |                                       | Удельная магнитная<br>восприимчивость почв,<br>$\chi \cdot 10^8, \text{м}^3/\text{кг}$ |                                |  | Удельная магнитная<br>восприимчивость<br>соединений железа,<br>$\chi \cdot 10^8, \text{м}^3/\text{кг}$ |                                | магнетит/маггемит |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------|--|--|--------------------------------|-------------------|
|  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>окс | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>дит | исход-<br>ных  | после<br>обработки<br>по Тамму | после<br>обработки<br>по Мера-<br>Джексону | $\chi(\text{Fe}_{\text{окс}})$   | $\chi(\text{Fe}_{\text{дит}})$ |                   |
| 1  | 2                                     | 3                                     | 4  | 5                              | 6  | 7  | 8                              | 9                 |
| Разрез 91-80. Чернозем слитизированный (микроповышение)                      |                                       |                                       |  |                                |  |  |                                |                   |
| Дернина 0-9  | 0,92                                  | 1,66                                  | 16,5   | 10,7                           | 11,8                                       | 630  | 290                            | 1,41              |
| AU 9-15  | 0,77                                  | 1,91                                  | 15,0   | 10,1                           | 9,0  | 640  | 320                            | 0,92              |
| AUnc 15-36   | 0,72                                  | 2,02                                  | 14,1   | 10,4                           | 8,5  | 500  | 270                            | 0,77              |
| Auv,nc 36-55   | 0,66                                  | 1,93                                  | 15,9   | 11,1                           | 9,8  | 720  | 320                            | 0,89              |
| Vnc 55-70  | 0,53                                  | 2,00                                  | 14,8   | 10,7                           | 10,0                                       | 770  | 240                            | 1,09              |
| Vnc 70-97  | 0,65                                  | 1,94                                  | 15,9   | 11,3                           | 9,1  | 700  | 350                            | 0,75              |
| B v,nc 97-112  | 0,76                                  | 2,06                                  | 16,2   | 11,9                           | 10,1                                       | 560  | 300                            | 0,79              |
| BCv,bc 112-<br>135   | 0,62                                  | 2,28                                  | 13,2   | 9,8                            | 9,2  | 550  | 180                            | 1,19              |
| C 150-170  | 0,61                                  | 3,00                                  | 12,4   | 10,4                           | 8,9  | 330  | 120                            | 1,06              |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = 0,53 |                                       |                                       |  |                                |  |  |                                |                   |
| Разрез 91-81. Темная слитая (микросклон)                                     |                                       |                                       |  |                                |  |  |                                |                   |
| Дернина 0-6  | 1,88                                  | 1,69                                  | 14,5   | 7,8                            | 8,1  | 350  | 380                            | 1,00              |
| AУ 6-15  | 1,96                                  | 1,95                                  | 23,9   | 9,7                            | 9,3  | 730  | 750                            | 0,98              |
| Aynn 8-13*   | 2,00                                  | 1,89                                  | 297,4  | 81,6                           | 74,3                                       | 10800  | 11800                          | 0,97              |
| AUV 15-30  | 1,49                                  | 2,19                                  | 13,8   | 10,4                           | 9,3  | 230  | 210                            | 0,78              |
| V 30-50  | 1,30                                  | 2,22                                  | 13,4   | 10,2                           | 9,6  | 250  | 170                            | 1,05              |
| Vnc 70-105   | 0,87                                  | 2,05                                  | 20,5   | 11,6                           | 10,1                                       | 1010   | 500                            | 0,93              |
| BcAv105-128  | 0,81                                  | 1,94                                  | 19,0   | 12,0                           | 11,1                                       | 860  | 400                            | 1,00              |
| BCv,bc 128-<br>145   | 0,76                                  | 2,70                                  | 11,9   | 10,2                           | 9,0  | 220  | 110                            | 1,06              |
| C 145-160  | 0,59                                  | 3,05                                  | 11,5   | 9,9                            | 7,4  | 250  | 130                            | 0,58              |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = 0,51 |                                       |                                       |  |                                |  |  |                                |                   |
| Разрез 91-82. Темногумусовая слитая (микропонижение)                         |                                       |                                       |  |                                |  |  |                                |                   |
| AУ 0-10  | 2,10                                  | 1,72                                  | 36,9   | 9,5                            | 13,6                                       | 1300   | 1350                           | 1,17              |
| AУnn 8-13*   | 2,07                                  | 1,91                                  | 212,7  | 69,3                           | 6,9  | 6930   | 10770                          | 0,70              |
| AУ 10-20   | 2,35                                  | 1,95                                  | 25,9   | 10,1                           | 12,8                                       | 670  | 670                            | 1,21              |
| AU 20-40   | 2,06                                  | 1,87                                  | 24,4   | 10,2                           | 14,0                                       | 690  | 560                            | 1,39              |
| AU 40-60   | 1,80                                  | 1,93                                  | 21,9   | 10,2                           | 11,5                                       | 650  | 540                            | 1,15              |
| AUV 60-80  | 1,46                                  | 1,88                                  | 25,3   | 10,9                           | 11,1                                       | 980  | 760                            | 1,02              |
| AUV 80-109   | 1,10                                  | 2,06                                  | 24,4   | 12,1                           | 11,3                                       | 1130   | 640                            | 0,99              |
| BCAv 109-<br>125   | 0,81                                  | 1,95                                  | 17,4   | 11,3                           | 11,4                                       | 760  | 310                            | 1,19              |
| BCv,bc 125-<br>130   | 0,74                                  | 2,34                                  | 13,0   | 10,9                           | 9,7  | 290  | 140                            | 0,99              |
| C 150-160  | 0,60                                  | 2,75                                  | 11,5   | 9,8                            | 8,8  | 280  | 100                            | 1,53              |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = 0,50 |                                       |                                       |  |                                |  |  |                                |                   |

\* - ожелезненная зона

Таблица 2. Содержание растворимых соединений железа, магнитная восприимчивость почв до и после химической обработки, магнитная восприимчивость растворимых соединений железа, отношение «магнетит:маггемит» и показатель его профильного распределения в почвах Среднего Предуралья.

| Горизонт,<br>глубина, см   | Содержание<br>железа, %               |                                       | Удельная магнитная<br>восприимчивость почв, $\chi^*10^8$ ,<br>м <sup>3</sup> /кг |                                     |  | Удельная магнитная<br>восприимчивость<br>соединений железа,<br>$\chi^*10^8$ , м <sup>3</sup> /кг |                  | магнетит/маггемит |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--|-------------------------------------|--|--|------------------|-------------------|
|  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>окс | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>дит | исход-<br>ных  | после<br>обработ-<br>ки по<br>Тамму | после<br>обработки<br>по Мера-<br>Джексону | $\chi(Fe_{окс})$   | $\chi(Fe_{дит})$ |                   |
| 1  | 2                                     | 3                                     | 4  | 5                                   | 6  | 7  | 8                | 9                 |
| Разрез 2. Агродерново-подзолистая типичная                                   |                                       |                                       |  |                                     |  |  |                  |                   |
| Р 0-18   | 0,64                                  | 1,73                                  | 93,3   | 64,3                                | 24,5                                       | 4530   | 3980             | 0,42              |
| BT1 20-30  | 0,61                                  | 2,33                                  | 70,3   | 54,9                                | 26,7                                       | 2520   | 1870             | 0,36              |
| BT2 40-50  | 0,64                                  | 2,76                                  | 63,9   | 38,1                                | 24,7                                       | 4030   | 1420             | 0,68              |
| BC 83-93   | 0,63                                  | 2,73                                  | 55,6   | 42,2                                | 28,2                                       | 2130   | 1000             | 0,51              |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = 0,47 |                                       |                                       |  |                                     |  |  |                  |                   |
| Разрез 1. Агродерново-подзолистая типичная                                   |                                       |                                       |  |                                     |  |  |                  |                   |
| Р 0-22   | 0,70                                  | 1,84                                  | 41,9   | 28,4                                | 22,8                                       | 1930   | 1040             | 0,73              |
| BEL 22-30  | 0,60                                  | 1,97                                  | 39,4   | 23,9                                | 18,6                                       | 2580   | 1050             | 0,78              |
| BT1 32-42  | 0,64                                  | 2,56                                  | 47,7   | 28,3                                | 20,9                                       | 3030   | 1040             | 0,76              |
| BT2 49-59  | 0,60                                  | 2,63                                  | 37,3   | 26,8                                | 23,9                                       | 1750   | 510              | 0,87              |
| BC 70-80   | 0,54                                  | 2,59                                  | 34,9   | 25,6                                | 20,9                                       | 1720   | 540              | 0,73              |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = 0,49 |                                       |                                       |  |                                     |  |  |                  |                   |
| Разрез 20. Агродерново-подзолистая типичная                                  |                                       |                                       |  |                                     |  |  |                  |                   |
| Р 0-22   | 0,53                                  | 1,83                                  | 55,8   | 44,6                                | 22,8                                       | 2110   | 1810             | 0,34              |
| BEL 25-32  | 0,50                                  | 1,73                                  | 47,6   | 26,6                                | 26,6                                       | 25,8?  | 1210             | 1,05              |
| BT1 48-58  | 0,33                                  | 2,83                                  | 42,9   | 32,4                                | 20,6                                       | 3180   | 780              | 0,51              |
| BT2 75-85  | 0,37                                  | 2,49                                  | 43,4   | 36,4                                | 20,7                                       | 1890   | 900              | 0,33              |
| С 99-109   | 0,30                                  | 2,65                                  | 40,1   | 33,3                                | 20,9                                       | 2270   | 710              | 0,39              |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = 0,54 |                                       |                                       |  |                                     |  |  |                  |                   |
| Разрез 4. Агродерново-подзолистая типичная                                   |                                       |                                       |  |                                     |  |  |                  |                   |
| Р 0-18   | 0,70                                  | 1,63                                  | 28,6   | 23,4                                | 15,7                                       | 740  | 790              | 0,40              |
| BEL 18-28  | 0,53                                  | 1,60                                  | 31,9   | 29,7                                | 21,5                                       | 410  | 650              | 0,19              |
| BT1 32-42  | 0,36                                  | 2,42                                  | 47,1   | 39,6                                | 21,8                                       | 2080   | 1050             | 0,31              |
| BT2 59-69  | 0,39                                  | 2,66                                  | 39,4   | 30,0                                | 22,3                                       | 2410   | 640              | 0,60              |
| BT3 71-81  | 0,30                                  | 2,32                                  | 34,4   | 30,4                                | 21,6                                       | 1330   | 550              | 0,34              |
| BTC 98-108   | 0,21                                  | 2,16                                  | 35,0   | 29,6                                | 23,6                                       | 2520   | 530              | 0,52              |
| С 120-130  | 0,17                                  | 2,16                                  | 34,0   | 27,7                                | 26,2                                       | 3710   | 360              | 0,99              |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = 0,39 |                                       |                                       |  |                                     |  |  |                  |                   |
| Разрез 44. Агродерново-подзолистая типичная                                  |                                       |                                       |  |                                     |  |  |                  |                   |
| Р 0-17   | 1,09                                  | 1,90                                  | 19,1   | 18,3                                | 14,0                                       | 70   | 270              | 0                 |
| BEL 17-27  | 0,74                                  | 1,79                                  | 20,6   | 17,9                                | 15,6                                       | 360  | 280              | 0,57              |
| BT1 30-40  | 0,67                                  | 1,96                                  | 33,0   | 26,0                                | 20,0                                       | 1040   | 660              | 0,56              |
| BT2 52-62  | 0,50                                  | 2,42                                  | 39,4   | 32,8                                | 23,3                                       | 1320   | 660              | 0,44              |
| BTC 90-100   | 0,43                                  | 2,22                                  | 33,0   | 29,2                                | 21,7                                       | 880  | 510              | 0,36              |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = ?    |                                       |                                       |  |                                     |  |  |                  |                   |

Таблица 2 (продолжение). Содержание растворимых соединений железа, магнитная восприимчивость почв до и после химической обработки, магнитная восприимчивость растворимых соединений железа, отношение «магнетит:маггемит» и показатель его профильного распределения в почвах Среднего Предуралья.

| 1  | 2    | 3    | 4     | 5    | 6    | 7     | 8    | 9    |
|--|------|------|-------|------|------|-------|------|------|
| Разрез 13. Агродерново-подзолистая типичная                                  |      |      |       |      |      |       |      |      |
| P 0-18   | 0,23 | 0,94 | 32,4  | 20,5 | 9,5  | 5170  | 2440 | 0,52 |
| EL 18-28   | 0,10 | 0,53 | 25,6  | 17,9 | 8,4  | 7700  | 3250 | 0,45 |
| BT1 40-50  | 0,21 | 1,33 | 45,1  | 21,2 | 11,2 | 11380 | 2550 | 0,73 |
| BT2 90-100   | 0,14 | 1,29 | 32,1  | 19,8 | 14,2 | 8790  | 1390 | 0,73 |
| BC 160-170   | 0,06 | 1,22 | 4,3   | 3,2  | 2,2  | 1830  | 170  | 0,83 |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = 0,46 |      |      |       |      |      |       |      |      |
| Разрез 21. Агродерново-подзолистая типичная                                  |      |      |       |      |      |       |      |      |
| P 0-20   | 0,72 | 1,87 | 39,6  | 20,5 | 16,6 | 2650  | 1230 | 0,85 |
| BT1 25-35  | 0,59 | 2,07 | 33,6  | 24,5 | 17,1 | 1540  | 800  | 0,57 |
| BT2 50-60  | 0,53 | 2,62 | 31,1  | 24,0 | 18,7 | 1340  | 470  | 0,64 |
| BT3 75-85  | 0,47 | 2,23 | 30,1  | 24,0 | 17,6 | 1300  | 560  | 0,53 |
| BTC 95-110   | 0,31 | 2,00 | 33,4  | 27,4 | 17,3 | 1930  | 800  | 0,40 |
| C 125-135  | 0,29 | 2,06 | 37,4  | 28,9 | 20,0 | 2930  | 850  | 0,51 |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = 0,55 |      |      |       |      |      |       |      |      |
| Разрез 23. Агротемно-серая типичная  |      |      |       |      |      |       |      |      |
| PU 0-20  | 0,82 | 1,99 | 36,6  | 30,7 | 15,5 | 720   | 1060 | 0,27 |
| AU <sub>e</sub> 30-40  | 0,56 | 1,87 | 31,4  | 25,4 | 15,4 | 1070  | 860  | 0,38 |
| BT1 50-60  | 0,53 | 2,43 | 26,4  | 25,4 | 15,8 | 190   | 440  | 0,07 |
| BT2 115-125  | 0,21 | 2,30 | 34,9  | 33,7 | 22,4 | 570   | 540  | 0,10 |
| C 140-150  | 0,23 | 2,09 | 33,3  | 28,4 | 21,9 | 2130  | 550  | 0,47 |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = ?    |      |      |       |      |      |       |      |      |
| Разрез 82. Агротемногумусовая остаточно-карбонатная                          |      |      |       |      |      |       |      |      |
| PU 0-18  | 0,67 | 3,39 | 129,1 | 76,0 | 19,4 | 7930  | 3240 | 0,49 |
| AU 18-27   | 0,61 | 4,00 | 100,4 | 58,4 | 17,4 | 6890  | 2070 | 0,52 |
| BT 30-40   | 0,19 | 3,22 | 22,2  | 18,6 | 11,0 | 1900  | 350  | 0,38 |
| BC <sub>ca</sub> 50-60   | 0,10 | 1,16 | 12,2  | 10,6 | 6,7  | 1600  | 470  | 0,33 |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = 0,55 |      |      |       |      |      |       |      |      |
| Разрез 76. Агротемногумусовая глинисто-иллювирированная средне-карбонатная   |      |      |       |      |      |       |      |      |
| PU 0-20  | 0,76 | 3,12 | 69,7  | 36,6 | 16,3 | 4360  | 1710 | 0,64 |
| AU 22-32   | 0,33 | 3,39 | 36,0  | 26,0 | 16,0 | 3030  | 590  | 0,55 |
| C <sub>t</sub> 40-50   | 0,26 | 5,58 | 25,6  | 21,8 | 16,9 | 1460  | 160  | 0,71 |
| C <sub>ca</sub> 50-60  | 0,24 | 5,46 | 21,2  | 19,9 | 14,7 | 540   | 120  | 0,42 |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = ?    |      |      |       |      |      |       |      |      |
| Разрез 5. Агротемногумусовая глинисто-иллювирированная                       |      |      |       |      |      |       |      |      |
| PU 0-25  | 0,57 | 2,97 | 71,3  | 51,2 | 15,4 | 3530  | 1880 | 0,37 |
| AU 25-35   | 0,47 | 2,97 | 52,1  | 34,2 | 14,8 | 3810  | 1260 | 0,50 |
| C <sub>t</sub> 40-50   | 0,39 | 3,16 | 28,8  | 20,4 | 13,7 | 2150  | 480  | 0,62 |
| C 59-69  | 0,46 | 3,16 | 24,7  | 22,3 | 14,2 | 520   | 330  | 0,25 |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = ?    |      |      |       |      |      |       |      |      |

Таблица 3. Содержание растворимых соединений железа, магнитная восприимчивость почв до и после химической обработки, магнитная восприимчивость растворимых соединений железа, отношение «магнетит:маггемит» и показатель его профильного распределения в почвах северотаежной зоны, Архангельская область.

| Горизонт,<br>глубина, см   | Содержание<br>железа, %               |                                       | Удельная магнитная<br>восприимчивость почв, $\chi^*10^8$ ,<br>м <sup>3</sup> /кг |                                |  | Удельная магнитная<br>восприимчивость<br>соединений железа,<br>$\chi^*10^8$ , м <sup>3</sup> /кг |                  | магнетит/маггемит |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------|--|--|------------------|-------------------|
|  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>окс | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>дит | исход-<br>ных  | после<br>обработки<br>по Тамму | после<br>обработки<br>по Мера-<br>Джексону | $\chi(Fe_{окс})$   | $\chi(Fe_{дит})$ |                   |
| 1  | 2                                     | 3                                     | 4  | 5                              | 6  | 7  | 8                | 9                 |
| Разрез 101. Торфяно-подзолисто-глеевая типичная. Сия.                        |                                       |                                       |  |                                |  |  |                  |                   |
| EL <sub>g</sub> 15-23  | 0,08                                  | 0,20                                  | 3,0  | 1,9                            | 2,7  | 1370   | 150              | 6,53              |
| BT <sub>g</sub> 23-37  | 0,87                                  | 1,14                                  | 11,0   | 5,4                            | 7,0  | 640  | 350              | 1,56              |
| BTC <sub>g</sub> 37-40   | 0,69                                  | 0,89                                  | 8,5  | 5,5                            | 7,6  | 430  | 100              | 9,09              |
| C <sub>g</sub> 40-60   | 0,58                                  | 0,95                                  | 20,0   | 14,0                           | 14,0                                       | 1030   | 630              | 1,05              |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = 0,68 |                                       |                                       |  |                                |  |  |                  |                   |
| Разрез 102. Подзол глеевый иллювиально-гумусовый. Сия.                       |                                       |                                       |  |                                |  |  |                  |                   |
| E <sub>g</sub> 10-37   | 0,42                                  | 0,46                                  | 4,5  | 5,0                            | 5,0  | -120   | -110             | 0                 |
| BH <sub>g</sub> 37-45  | 1,05                                  | 1,43                                  | 12,0   | 8,0                            | 7,0  | 380  | 350              | 0,82              |
| BHC <sub>g</sub> 45-47   | 0,55                                  | 0,80                                  | 20,0   | 14,0                           | 11,0                                       | 1090   | 1120             | 0,67              |
| C <sub>g</sub> 47-60   | 0,59                                  | 1,24                                  | 20,0   | 15,1                           | 16,5                                       | 830  | 280              | 1,70              |
| Разрез 104. Подзол иллювиально-железистый. Бабонегово.                       |                                       |                                       |  |                                |  |  |                  |                   |
| E 6-27   | 0,04                                  | 0,35                                  | 3,5  | 3,5                            | 3,5  | 0  | 0                | 0                 |
| BF1 27-62  | 0,99                                  | 1,38                                  | 15,0   | 10,0                           | 10,0                                       | 500  | 360              | 1,07              |
| BF2 62-72  | 0,62                                  | 0,94                                  | 19,0   | 14,0                           | 14,0                                       | 810  | 530              | 1,05              |
| C 72-100   | 0,74                                  | 1,81                                  | 27,0   | 23,0                           | 18,0                                       | 540  | 500              | 0,45              |
| Разрез 106. Глее-подзолистая глубоко-карбонатная. Голубино.                  |                                       |                                       |  |                                |  |  |                  |                   |
| EL <sub>g</sub> 9-20   | 0,09                                  | 0,41                                  | 3,5  | 2,5                            | 3,0  | 1110   | 120              | 4,40              |
| BT <sub>g</sub> 20-40  | 0,48                                  | 1,21                                  | 29,0   | 18,0                           | 18,0                                       | 2290   | 910              | 1,05              |
| BT 40-73   | 0,52                                  | 1,85                                  | 30,0   | 8,0                            | 6,0  | 4230   | 1300             | 0,95              |
| C <sub>ca</sub> 73-100   | 0,11                                  | 2,29                                  | 26,0   | 21,0                           | 19,0                                       | 4540   | 310              | 0,91              |
| Показатель профильного распределения отношения «магнетит/маггемит» RC = 0,74 |                                       |                                       |  |                                |  |  |                  |                   |
| Разрез 107. Торфяно-подзолисто-глеевая типичная. Голубино.                   |                                       |                                       |  |                                |  |  |                  |                   |
| T 0-24   | -                                     | 0,89                                  | 7,5  | -                              | 7,4  | -  | 10               | -                 |
| EL <sub>g</sub> 24-28  | 0,39                                  | 1,12                                  | 24,0   | 20,0                           | 24,0                                       | 1030   | 0                | -                 |
| BT1 28-54  | 0,44                                  | 1,16                                  | 33,0   | 20,0                           | 24,0                                       | 2950   | 780              | 1,55              |
| BT2 54-65  | 0,57                                  | 1,59                                  | 31,0   | 26,0                           | 24,0                                       | 880  | 440              | 0,78              |
| C <sub>g</sub> 65-85   | 0,28                                  | 0,98                                  | 24,0   | 20,0                           | 15,0                                       | 1430   | 920              | 0,46              |

генного магнетита требуются источники Fe(II) и Fe(III), а также высокая величина pH, так как для реакции необходимы OH<sup>-</sup> группы.

**Зависимость отношение «магнетит : маггемит» от содержания смектитов.** Ранее в модельных опытах с монтмориллонитом было выявлено сильное окисление магнетита [16]. Окисление идет в такой последовательности: магнетит  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$ , → маггемит  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , → гематит  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В этих опытах окисление магнетита достигало своего предела вплоть до образования слабомагнитного гематита, о чем говорит 2-3-кратное снижение магнитной восприимчивости системы. Частичное окисление магнетита до маггемита не сказывается на магнитной восприимчивости системы, но должно привести к снижению отношения «магнетит : маггемит».

В изучаемых слитых почвах Ставрополя для 3-х разрезов были подсчитаны средневзвешенные значения содержания смектитов в илистой фракции и отношения «магнетит : маггемит». Результаты связи этих средних характеристик даны на рис. 1.

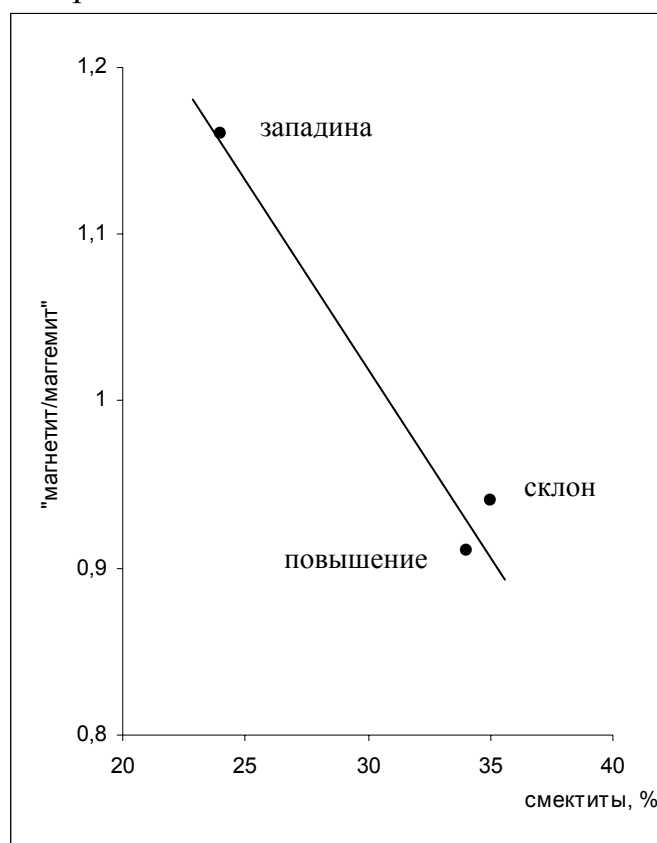


Рис. 1. Зависимость средневзвешенного по профилю отношения «магнетит : маггемит» от средневзвешенного содержания смектитов в илистой фракции слитых почв Ставрополя.

Как видно, наблюдается четкая обратная зависимость отношения «магнетит : маггемит» от содержания смектитов в иле. Следовательно, неустойчивый магнетит окисляется до маггемита под влиянием смектитов в слитых почвах Ставрополя. Таким образом, состав глинистых минералов влияет на соотношение между термодинамически нестабильными оксидами железа в почвах.

### Почвы Среднего Предуралья

**Профильное распределение отношения «магнетит : маггемит».** В профиле агродерново-подзолистых почвах отношение «магнетит : маггемит» меняется по элювиальному закону или распределяется равномерно (табл. 2). Элювиальное распределение отношения «магнетит : маггемит» означает относительное накопление маггемита в гумусовых горизонтах и за счет неустойчивости магнетита в кислой среде агродерново-подзолистых почв.

В профиле агротемногумусовых почв отношение «магнетит : маггемит» меняется по аккумулятивному закону или распределяется равномерно. Аккумулятивное распределение отношения «магнетит : маггемит» отражает относительное накопление магнетита в гумусовых горизонтах и говорит о принадлежности к почвам магнетитового ряда.

В карбонатных горизонтах ВСа и Са агротемносерых почв (разр. 82 и 76) содержание магнетита резко снижается. Это странно, поскольку в слабощелочной среде карбонатных отложений магнетит устойчив. Парадокс можно объяснить тем, что в составе карбонатных отложений присутствует магнетит крупнозернистый, который плохо растворим реактивом Тамма. В верхних горизонтах этих почв, благодаря почвообразовательным процессам частицы магнетита диспергируются и становятся растворимыми реактивом Тамма.

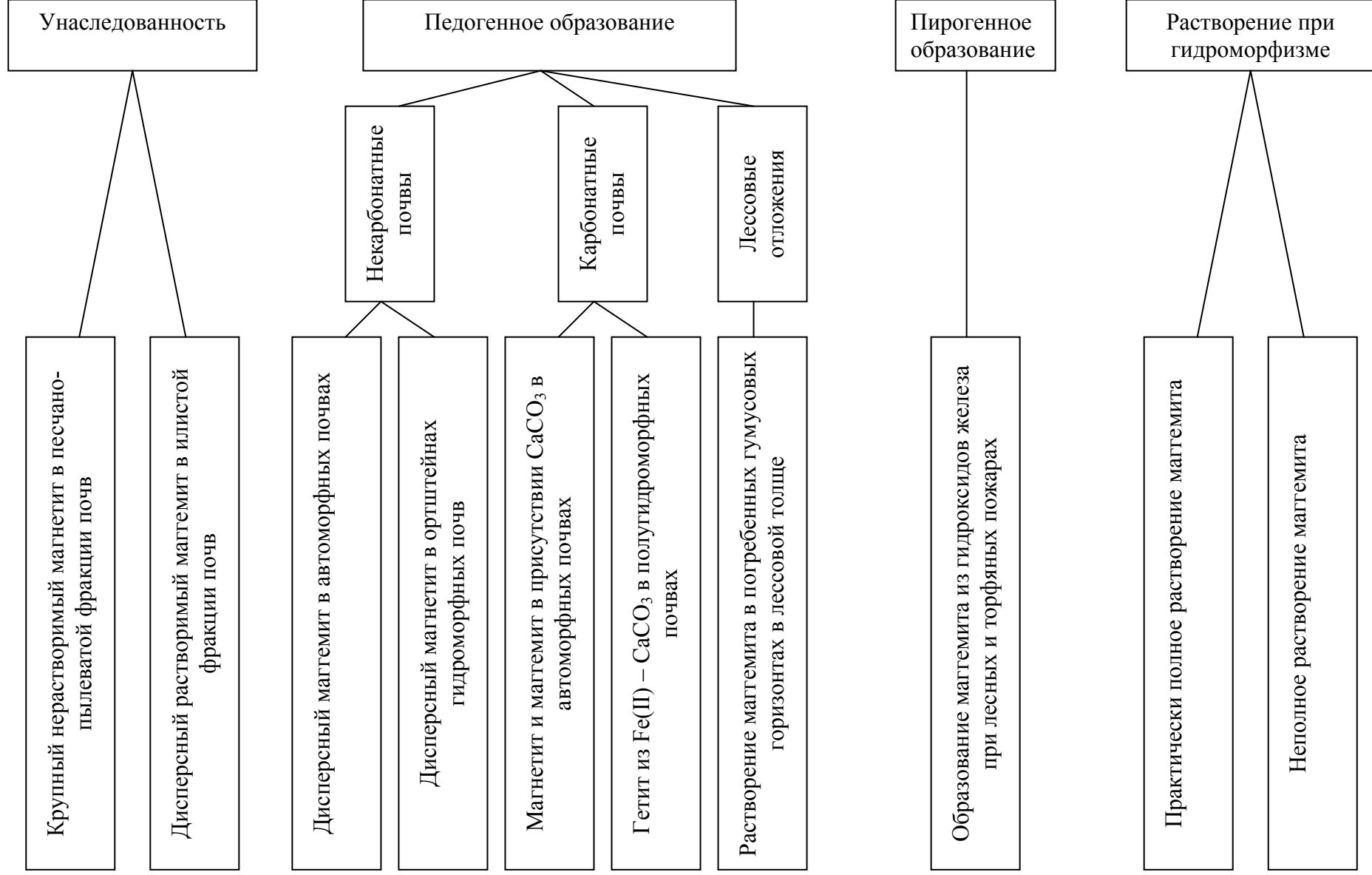
В целом дерново-подзолистые и темногумусовые почвы Предуралья на пермских отложениях, характеризуются низким значением отношения «магнетит : маггемит» от 0 до 1.05, в среднем 0.51 ( $n = 54$ ). Низкое значение отношения явно указывает на маггемитовый характер предуральских почв. Ранее парагенез гематита и маггемита обнаружили в пермских красноцветных глинах Фаустов с сотрудниками [20]. Вероятно, почвы Предуралья на красноцветных отложениях наследуют литогенные оксиды железа: гематит и маггемит. В образцах породы отношение «магнетит : маггемит» не постоянно, а варьирует от 0.25 до 1.0, что указывает на минералогическое разнообразие красноцветных отложений на территории Удмуртии.

#### **Почвы северо-таежной зоны, Архангельская область**

В этих почвах содержание сильно магнитных оксидов железа гораздо ниже, чем в автоморфных почвах Предуралья. Об этом говорят низкие значения исходной магнитной восприимчивости  $(3-30) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{кг}$  (табл. 3). Но снижение содержания сильно магнитных оксидов в этом гумидном регионе происходит неравномерно: маггемит растворяется почти полностью, тогда как магнетит в какой-то степени сохраняется.

**Оценка степени селективности ДЦБ.** Главное отличие этих гидроморфных почв – наличие образцов (3 из 20), где ДЦБ не селективен по отношению к (гидр)оксидам железа:  $\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{дит})} < 70 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$ . Соответственно, в этих образцах почвы маггемит, как сильномагнитный оксид, не фиксируется. Эти образцы приходятся на горизонты E и ELg, расположенные прямо под мощной лесной подстилкой или под слоем торфа, что, вероятно, определяет минимальные значения  $E_H$ . Неселективность ДЦБ в оглеенных горизонтах объясняется растворением неустойчивых к редукции Fe-силикатов. Существенное растворение Fe-силикатов приводит к снижению восприимчивости растворимых соединений железа ниже критического уровня, то есть  $< 70 \cdot 10^{-8}$

Рис. 2. Наследование, образование и растворение магнетита и маггемита в почвах.



м<sup>3</sup>/кг. Это обстоятельство вносит ошибку в результаты химического анализа: завышает величины  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}}$ , преимущественно в оглеенных почвах. Естественно, что ошибка в значениях  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}}$  обнаружена в переувлажненных северо-таежных почвах, где содержание маггемита ничтожно и он не влияет на магнитную восприимчивость соединений железа, среди которых велика доля растворенных слабомагнитных Fe-силикатов.

**Влияние гидроморфизма на отношение «магнетит : маггемит».** В отличие от рассмотренных ранее почв более южных зон отношение «магнетит : маггемит» достигает очень высоких значений. Так, в торфяно-подзолистой глеевой почве (разр. 101) в горизонтах ELg и BTCg это отношение поднимается до 6.5 и 9.1. В глее-подзолистой глубоко-карбонатной почве (разр. 106) в горизонте ELg оно составляет 4.4.

Посмотрим, как отношение «магнетит : маггемит» зависит от степени оглеения почв. Как указывалось выше, цвет почв в системе CIE-L\*a\*b\* мы характеризовали координатой красноты a\*. На рис. 2 показана соотношение отношения «магнетит : маггемит» от степени красноты почв a\*. Разделив диаграмму по критерию  $a^*_{\text{крит}} = 4$ , получаем две области: оглеенных и неоглеенных почв. Среднее значение отношения «магнетит : маггемит» в оглеенных почвах достигает высокого уровня (4.0), тогда как в неоглеенных почвах составляет всего 0.9. При этом в оглеенных почвах очень велика дисперсия данного отношения ( $\sigma^2 = 3.3$ ), а в неоглеенных почвах значения этого отношения гораздо более однородные ( $\sigma^2 = 0.9$ ). Высокое среднее значение отношения «магнетит : маггемит» указывает на неустойчивость маггемита по мере развития гидроморфизма северо-таежных почв.

**Система «карбонаты + сильномагнитные оксиды железа».** Вызывает интерес различие в составе (гидр)оксидов железа в материнской породе, содержащей карбонаты. Это относится к катене Голубино в Пинежском районе. В разрезе 107 в нижней части склона материнская порода обогащена кальцитом. Высокое значение  $\text{Fe}_{(\text{окс})} / \text{Fe}_{(\text{дит})} = 0.29$  нехарактерно для карбонатного субстрата и говорит о заметном содержании реакционно способного Fe(II) в породе.

Аналогичное различие в минералогии (гидр)оксидов железа было выявлено нами ранее в том же Пинежском районе [8]. В буроземе грубогумусном оподзоленном в нижней части склона у материнской породы Dca желтый цвет, что согласуется с наличием гетита. Кальцит здесь особый, содержащий в качестве примеси до 5%  $\text{Fe}^{2+}$ . Высокое значение  $\text{Fe}_{(\text{окс})} / \text{Fe}_{(\text{дит})} = 0.28$  говорит о влиянии  $\text{Fe}^{2+}$  на действие реактива Тамма. В восстановительной среде в результате распада  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{CaCO}_3$  образуется гетит, а карбонаты в виде ионов мигрируют. Общий принцип «гетерофобности» на уровне минералов отражает неустойчивость твердых растворов, каким является  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{CaCO}_3$ .

#### Геохимия магнетита и маггемита

Разная степень окисления железа в магнетите ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ) и маггемите ( $\text{Fe}^{3+}$ ) определяет их геохимическое различие: устойчивость магнетита в окислительной обстановке, а маггемита – в умеренно восстановительной. Поэтому



их отношение характеризует редокс и кислотно-основные условия почв разного генезиса, в частности – условия гидроморфных.

Впервые высокую магнитную восприимчивость некоторых почв по сравнению с подстилающей породой установил Ле Борн в 50-е годы 20 века. Затем это наблюдение было подтверждено во многих регионах [1; 2; 15; 19; 25; 26; 32; 37]. Отметим, однако, что накопление не любого органического вещества сопровождается ростом магнитной восприимчивости почвы. Так, оторфовывание в тундре и лесной зоне приводит к снижению магнитной восприимчивости почвы. Это прямо следует из наших данных, полученных в почвах Архангельской области. Очевидно, что только накопление гуматного гумуса с высоким отношением  $S_{гк} : S_{фк}$ , как это имеет место в черноземах сопровождается накоплением сильно магнитных оксидов: магнетита и/или маггемита. Но о типе магнитного оксида в гумусированных горизонтах почв единого мнения нет.

Согласно одному мнению в автоморфных почвах синтезируется маггемит. Эту точку зрения разделяет Швертман и многие его последователи. Поэтому в своем обзоре Швертман и Тейлор [35] выделяют только *литогенный* магнетит, учитывая, что дисперсный педогенный магнетит быстро окисляется до маггемита. Ту же точку зрения высказывает в своей обзорной работе Маллинз [32].

Происхождение маггемита в почвах может быть различным. Он образуется из гетита  $\alpha\text{FeOОН}$  при сгорании органического вещества, при окислении магнетита или при дегидроксилизации лепидокрокита  $\gamma\text{FeOОН}$  [24а, 32, 35]. Маггемит в сильномагнитных почвах южной Бразилии образуется при быстром выветривании магнетита или прямо наследуется из вулканической породы [24а].

Смирнов [19] считает, в таких сильномагнитных объектах, как черноземы, и в мерзлотных почвах синтезируется тонкий магнетит. Фаустов с сотрудниками обнаружили супердисперсный магнетит в погребенном гумусовом горизонте в отложениях Молдавии [20]. Дисперсный магнетит обнаружен в гумусовых горизонтах автоморфных почв на дериватах основных пород в центральной части штата Миннесота, США [33]. Идентификация в тех или иных почвах типа магнитного оксида позволит решать ряд почвенных проблем, в первую очередь, обусловленных изменением значений pH и  $E_H$ .

Попытаемся суммировать полученные результаты наглядно в виде схемы (рис. 3). В почвах частицы магнетита и маггемита могут быть как унаследованными от материнской породы, так и образованными в ходе педогенеза и пирогенеза. Согласно данным геологов, частицы магнетита и маггемита в осадочных породах четко различаются по крупности [16, 21]. Крупные частицы литогенного магнетита приурочены к песчано-пылевой фракции осадка. Напротив, дисперсные частицы литогенного маггемита приурочены большей частью к илистой фракции [24а].

Большаков [1а] выявил изменение в содержании маггемита в погребенных гумусовых горизонтах в лессовых отложениях Болгарии. Термомагнитный анализ позволяет идентифицировать маггемит по эффекту прироста намагни-

ченности при нагреве до температуры 150-200<sup>0</sup>С. При изучении лессовой толщи было установлено, что на термомагнитных кривых маггемитовый эффект наблюдается как в лессовой толще, так и в современном гумусовом горизонте, но отсутствует в погребенном гумусовом горизонте. Этот интересный результат не нашел пока должного объяснения. Наиболее вероятной нам кажется такая причина. Маггемит устойчив только в окислительной среде, характерной для лессов и поверхностных гумусовых горизонтов автоморфных почв. Но в погребенном гумусовом горизонте обстановка более восстановительная, вероятно, за счет окисления гумуса. Факт окисления органического вещества в гумусовых горизонтах, погребенных в лессовой толще установлен давно [14а]. В погребенном горизонте благодаря окислению гумуса маггемит редуцируется, аналогично тому как это происходит при оглеении, но гораздо медленнее. Таким образом, отсутствие маггемита может служить индикатором восстановительной обстановки в погребенных гумусовых горизонтах, по крайней мере в лессовой толще.

В некарбонатных почвах образуется дисперсный маггемит, что характерно для ряда почв Предуралья. В гидроморфных лесных почвах за счет неравномерного растворения оксидов железа возрастает отношение «магнетит : маггемит», что типично для северо-таежных ландшафтов. Известно также новообразование биогенного магнетита в части Fe-Mn-ортштейнов полугидроморфных почв [18].

Влияние состава карбонатов выражается в зависимости от степени развития переувлажнения. В автоморфных почвах из Fe-силикатов образуются главным образом оксиды железа: магнетит и гематит. В условиях переувлажнения образуется из Fe(II)-кальцит.

И наконец, пожары выступают как мощный термический механизм превращения гидроксидов железа в маггемит [17]. Согласно Ковалеву [14], при пожаре торфа маггемит образуется из гидроксидов железа при температуре 300-500<sup>0</sup>С в восстановительной среде при окислении органического вещества.

### Выводы

1. Разработана методика определения отношения растворимых «магнетит : маггемит» в почвах. Методика основана на определении магнитной восприимчивости соединений железа, растворимых дитионит-цитрат-бикарбонатом или кислым оксалатом аммония. Первая вытяжка кроме слабомагнитных (гидр)о-ксидов растворяет сильномагнитный маггемит  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а вторая – сильномагнитный магнетит  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$ . Исключение вклада слабомагнитных (гидр)оксидов железа позволяет вычленить долю, приходящуюся на снижение магнитной восприимчивости почвы, за счет растворения этих сильномагнитных оксидов.

Одновременно методика позволяет оценить степень селективности действия реактива Мера-Джексона на (гидр)оксиды железа. При значениях магнитной восприимчивости  $0 < \chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{дит})} < 70 * 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  реактив к (гидр)оксидам железа не-селективен из-за растворения слабомагнитных Fe-силикатов, что дает завышение содержания  $\text{Fe}_{\text{дит}}$ . В случае прироста магнитной восприимчивости обработанных почв ( $\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{дит})} < 0$ ) неселективность реактивов проявля-

ется в артефакте – ново-образовании в ходе экстракции сильномагнитных оксидов.

2. В степных почвах Предкавказья развитие гидроморфизма сопровождается увеличением доли магнетита, в результате чего среднее отношение «магнетит : маггемит» возрастает с 0.8-0.9 слитизированном черноземе и темной слитой почве до 1.1 гумусово-гидрометаморфизированной слитизированной почве.

Отмечена обратная зависимость отношения «магнетит : маггемит» от содержания смектитов в иле. Это связано с окислением неустойчивого магнетита до маггемита под влиянием смектитов в слитых черноземах Ставрополя.

3. Дерново-подзолистые и темногумусовые почвы Предуралья на пермских отложениях, характеризуются низким значением отношения «магнетит : маггемит» от 0 до 1.05, в среднем 0.51. Низкое значение отношения явно указывает на маггемитовый характер предуральских почв. Почвы Предуралья на красноцветных отложениях наследуют литогенные оксиды железа: гематит и маггемит.

4. Гидроморфизм в экстрагумидных условиях северной тайги сопровождается значительным ростом отношения «магнетит : маггемит». Выявлено четкое разделение оглеенных и неоглеенных горизонтов по характеру связи отношения «магнетит : маггемит» и красной почв  $a^*$ , выраженной в оптической системе CIE-L\*a\*b\*.

В северо-таежных почвах с разным составом карбонатов оксидогенез железа развивается по-разному. При доминировании чистого кальцита в автоморфных почвах образуются магнетит и гематит, тогда как при доминировании Fe(II)-кальцита в переувлажненных почвах образуется гетит.

В почвах северной тайги в верхних оглеенных горизонтах, расположенных прямо под торфом или под лесной подстилкой ДЦБ неселективен. Причина неселективности реактива – недостаток разупорядоченных дисперсных частиц гидроксидов железа, способных конкурировать с неустойчивыми Fe-силикатами в качестве акцепторов электронов при обработке ДЦБ.

5. Обобщены данные по геохимии магнетита и маггемита. В то время как крупный трудно растворимый магнетит, наследуемый от породы, обычно концентрируется в песчано-пылеватых фракциях, дисперсный литогенный маггемит концентрируется в иле. В орштейнах гидроморфных почв накапливается новообразованный магнетит. В лессовой толще маггемит оказывается неустойчивым в погребенных гумусовых горизонтах.

При лесных и торфяных пожарах из гидроксидов железа образуется преимущественно маггемит.

### Список литературы

1. Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О., Иванов А.В., Морозов В.В. Магнетизм почв. М.-Ярославль, 1995. 222 с.
- 1а. Большаков В.А. Использование методов магнетизма горных пород при изучении новейших отложений. М.: Геос. 1996. 192 с.

2. *Водяницкий Ю.Н.* Оксиды железа и их роль в плодородии почв. М.: Наука, 1989. 160 с.
3. *Водяницкий Ю.Н.* Анализ кривых распределения соединений железа по профилю почвы // Почвоведение. 1991. № 5. С. 29-36.
4. *Водяницкий Ю.Н.* О растворимости реактивом Тамма железистых минералов // Почвоведение. 2001. № 10. С. 1217-1229.
5. *Водяницкий Ю.Н.* Химия и минералогия железа в почвах / Почв. ин-т им. В.В. Докучаева. М., 2003. 238 с.
6. *Водяницкий Ю.Н.* Изучение тяжелых металлов в почвах / Почв. ин-т им. В.В. Докучаева. М., 2005. 110 с.
7. *Водяницкий Ю.Н., Васильев А. А. Сатаев Э.Ф., Кожева А.В.* Критерии гидро-морфизма дерново-подзолистых и аллювиальных почв Среднего Предуралья // Почвоведение. В печати.
8. *Водяницкий Ю.Н., Горячкин С.В., Лесовая С.Н.* Оксиды железа в буроземах на красноцветных отложениях Европейской России и цветовая дифференциация почв // Почвоведение. 2003. № 11. С. 1285-1299.
9. *Водяницкий Ю.Н., Никифорова А.С., Зайдельман Ф.Р.* Магнитная восприимчивость конкреций почв юга таежной зоны // Почвоведение. 1997. № 12. С. 1445-1453.
10. *Заварзин Г.А., Колотилина Н.Н.* Введение в природоведческую микробиологию. М.: Книжный дом «Университет», 2001. 256 с.
11. *Зайдельман Ф.Р.* Естественное и антропогенное переувлажнение почв. СПб.: Гидрометеиздат, 1992. 288 с.
12. *Зайдельман Ф.Р.* Процесс глееобразования и его роль в формировании почв. М., Изд.МГУ, 1998, 300 с.
13. *Зонн С.В.* Железо в почвах. М.: Наука, 1982. 206 с.
14. *Ковалев В.А.* Болотные минералого-геохимические системы. Минск.: Наука и техника. 1985. 327 с.
- 14а. *Кригер Н.И.* Лесс, его свойства и связь с географической средой. М.: Наука. 1965. 296 с.
15. *Обыденова Л.А.* Магнитная восприимчивость почв Среднего Предуралья как показатель агроэкологической оценки их свойств. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. МСХА. М.: 2003. 23 с.
16. *Осипов Ю.Б.* Магнетизм глинистых грунтов. М.: Наука, 1978. 200 с.
17. *Портнов А.М., Коровушкин В.В., Якубовская Н.Ю.* Стабильный маггемит в коре выветривания Якутии // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 1. С. 196-199.
18. *Пухов Д.Э.* Роль микроорганизмов в формировании сильномагнитных почвенных новообразований. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. МГУ. М.: 2002. 24 с.
19. *Смирнов Ю.А.* Магнитные свойства почв и их связь с формами соединений железа в почвах: Автореф. дис. ... канд. биол. наук / МГУ. М., 1978. 22 с.
20. *Фаустов СС., Большаков В.А., Вирина Е. И., Демиденко Е.Л.* Методы применения магнетизма горных пород и палеомагнетизма в изучении плейстоцена. «Палеогеография». Т. 3 // Итоги науки и техники. ВИНТИ АН СССР. М., 1986. 190 с.

21. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). Под ред. Н.Б. Дортман. М., Недра. 1976. 527 с.
22. Шоу Д.М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Л.д.: Недра. 1969. 206 с.
- 22a. *Bell P.E., Mills A.L., Herman J.S.* Biogeochemical conditions favoring magnetite formation during anaerobic iron reduction // *Appl. Environ. Microbiol.* 1987. V. 53. P. 2610-2616.
23. *Blesa M.A., Marinovich H.A., Baumgrater E.C., Maroto A.J.G.* Mechanism of dis-solution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions // *Inorganic Chemistry.* 1987. V. 26. N. 22. P.3713-3717.
- 23a. *Brennan E. W., Lindsay W.L.* Reduction and oxidation effect on the solubility and transformation of iron oxides // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1998. V. 62. P. 930-937.
24. *Cardile C.M., Childs C.M., Whitton J.S.* The effect of citrate / bicarbonate / ditionite treatment on standard and soil smectites by <sup>57</sup>Mossbauer spectroscopy // *Austral. J. Soil Res.* 1987. V. 25. N 2. P. 145-154.
- 24a. *Costa A.C., Bigham J.M., Rhoton F.E., Traina S.J.* Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil // *Clays Clay Miner.* 1999. V. 47. N 4. P. 466-473.
26. *De Jong E., Hestor P.A., Pennock d.J.* The use of magnetic susceptibility to measure long-term soil redistribution // *Catena.* 1998. V. 32. P. 23-35.
27. *Ericsson T., Linares J., Lotse E.* A Mossbauer study of the effect of ditionite/citrate/bicarbonate treatment on a vermiculite, a smectite and a soil // *Clay Miner.* 1984. V. 19. P. 85-91.
29. *Fine P., Singer M.J., La Ven R., Verosub K., Southard R.J.* Role of pedogenesis in distribution of magnetic susceptibility in two California chronosequences // *Geo-derma.* 1989. V. 44. P.267-306.
- 29a. *Fredrickson J. K., Zachara J.M., Kennedy D.W., Dong H., Onsol T.C., Hinmann N.W., Li S.* Biogenic Fe mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62. P. 3239-3257.
30. *Grimley D.A., Vepraskas M.J.* Magnetic susceptibility for use in delineating hydric soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 2174-2180.
31. *Kampf N., Schwertmann U.* Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils // *Geoderma.* 1983. V. 29. N 1. P. 27-39.
- 31a. *Lovley D.R.* Organic matter mineralization with the reduction of ferric iron: a review // *Geomicrobiology J.* 1987. V. 5. N 3/4. P. 375-399.
- 31b. *Lovley D.R.* Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction // *Microb. Rev.* 1991. V. 55. N 2. P. 259-287.
- 31c. *Lovley D.R.* Microbial reduction of iron, manganese, and other metals // *Adv. Agronomy.* 1995. V. 54. P.175-231.
- 31d. *Lovley D.R.* Reduction of iron and humics in subsurface environments // *Subsurface Microbiology and Biogeochemistry.* Ed. J.K. Fredrickson, M. Fletcher. 2001. P. 193-217.

- 31e. *Moskowitz B.M., Frankel R.B., Bazylinski D.A., Jannasch H.W., Lovley D.R.* A comparison of magnetite particles produced anaerobically by magnetotactic and dissimilatory iron-reducing bacteria // *Geoph. Res. Letters*. 1989. V. 16. N 7. 665-668.
32. *Mullins C.E.* Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science - a review // *J. Soil Sci.* 1977. V.28. N 2. P. 223-246.
33. *Ozdemir O., Banerjee S. K.* A preliminary magnetic study of soil samples from west-central Minnesota // *Earth Planet Sci. Lett.* 1982. V. 59. N 2. P. 393-403.
34. *Rhoton F.E., Bigham J.M., Norton L.D., Smeck N.T.* Contribution of magnetite to oxalate-extractable iron in soils and sediments from the Maumee River basin of Ohio // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1981. V. 45. N 3. P. 645-649.
35. *Schwertmann U., Tayler R.M.* Iron oxides / Minerals in Soil Environments (2nd Edition) SSSA Boor Series. N 1. 1989. P. 379-438.
36. *Stucki J.W., Golden D.C., Roth C.D.* Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites // *Clays Clay Miner.* 1984. V. 32. N 5. P. 350-356.
37. *Thompson M., Oldfield F.* Environmental magnetism / London. Allen and Unwin 1986. 227 p.
38. *Walker A.L.* The effects of magnetite on oxalate- and dithionite-extractable iron // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1983. V. 47. P. 1022- 1026.
39. *Williams R.D., Cooper J.R.* Locating soil boundaries using magnetic susceptibility // *Soil Sci.* 1990. V.150. P. 889-895.

Подрисуночные подписи к статье Ю.Н. Водяницкого и др.  
«Магнетит и маггемит в почвах Европейской части России»

Рис. 1. Зависимость средневзвешенного по профилю отношения «магнетит : маггемит» от средневзвешенного содержания смектитов в илистой фракции слитых почв Ставрополя.

Рис. 2. Зависимость отношения «магнетит : маггемит» от красноты  $a^*$  северо-таежных почв.

Рис. 3. Наследование, образование и растворение магнетита и маггемита в почвах.