

Глава 3 ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА И ГУМУС

ВЛИЯНИЕ ГУМУСА НА ДИФФЕРЕНЦИАЦИЮ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Процессы почвообразования оказывают влияние на судьбу химических элементов. В результате выветривания и почвообразования одни элементы (C, P, N) концентрируются в гумусовых горизонтах. Содержание других элементов (Al, Fe, Ca, Mg) снижается в почвах по сравнению с материнской породой [54]. Дифференциация химических элементов в почвах разного типа идет по-разному. На перераспределение химических элементов, особенно железа, значительное влияние оказывает гумус.

Биологический путь образования гумуса обуславливает энергетическое воздействие живого вещества на косное. Утилизируя энергию Солнца, живые организмы постоянно создают биогеохимическую энергию, предотвращая тем самым выравнивание свободной энергии и противодействуя росту энтропии [24]. При разложении растительных остатков, поступающих в почву, энтропия почвы как системы снижается. Заласенная в гумусе энергия является источником дополнительного снижения энтропии системы.

Снижение энтропии означает рост дифференциации химических элементов в почве. Рассмотрим влияние гумуса на энтропию (дифференциацию) химических элементов, используя данные валового химического состава почв [18].

Энтропия, как известно, характеризует меру неупорядоченности системы. Энтропия близка к нулю при максимально неравномерном распределении компонентов в системе (упорядоченная система). Энтропия максимальна при полностью равномерном распределении компонентов в системе (неупорядоченная система). Самопроизвольный рост энтропии в закрытых системах отражает переход от неравномерного, неравновесного распределения компонентов к равномерному, равновесному их распределению [67].

Для многокомпонентной системы, например смеси идеальных газов, приращение энтропии при их смешении выражается следующим образом [67]:

$$\Delta S = R \sum n_i \ln(v_i/V),$$

где R — универсальная газовая постоянная равная 8,31 Дж/(град.моль); n_i — молярная доля i -го компонента; v_i — объем, который занимал i -ый компонент до смешения; V — объем, который занимают все газы после смешения.

Категория энтропии привлекла пристальное внимание ученых и широко развивалась. Уже в наши дни К.Шеннон расширил это понятие, показав, что энтропия может характеризовать степень дифференциации компонентов в любой системе, в том числе информационной. При подсчете энтропии многих систем, например информационных, исключают коэффициенты, имеющие размерность Дж/(град.моль), и подсчитывают энтропию как безразмерную величину.

Применительно к химическому составу энтропия характеризует меру дифференциации химических элементов или оксидов в пределах одного образца. Высокая степень дифференциации наблюдается, когда в образце явно доминирует один оксид (например, SiO_2 в песчаных почвах), а содержание остальных оксидов незначительно. В этом образце энтропия имеет низкое значение.

Слабая дифференциация оксидов имеет место, когда в химическом составе содержание 2-3 (или более) оксидов близко. Такой химический состав характерен, например, для черных слитых почв на андезитах. Энтропия такого состава высокая.

Подсчет энтропии химического состава вели по формуле:

$$S = - \sum_{i=1}^N (x_i/G) \log_2 (x_i/G),$$

где x_i - содержание i -го оксида, %; G - сумма всех оксидов, %; N - число оксидов.

Оценим сперва минимально и максимально возможные величины энтропии для химических составов. Минимальная энтропия будет близка к нулю, когда в образце господствует один оксид. Максимальная энтропия будет, когда содержание всех оксидов одинаково. Тогда $x_i = 1/N$, а энтропия S достигает максимума:

$$S_{\max} = \log_2 N.$$

Для химического состава с 10 оксидами максимальное значение энтропии составляет 3,32. Реальные значения энтропии химического состава почв существенно ниже максимального значения.

Подчеркнем, что когда количество анализируемых оксидов отличается от 10, значение $S_{\max}$ изменится. Так, для состава с девятью оксидами максимальное значение энтропии равно 3,17; для состава с восемью оксидами значение $S_{\max} = 3,00$. В этих случаях интервал возможных значений энтропии сужается, хотя и незначительно. Для вполне корректного сопоставления химических составов с разным количеством анализируемых оксидов это обстоятельство следует учитывать, например, нормировать энтропию по $S_{\max}$.

Используем вначале для подсчетов энтропии кларки оксидов в литосфере и почвах по Виноградову [54]. Величина энтропии при $N = 8$ для среднего химического состава литосферы составляет $S = 1,93$, а для среднего состава почв $S = 1,36$. Следовательно, в целом химические элементы почв более дифференцированы, чем элементы в составе лито-

сферы.

Можно ожидать, что в гумусированных образцах дифференциация оксидов будет выражена сильнее, чем в материнской породе. Действительно, такую закономерность мы наблюдаем в целом ряде основных типов почв. Однако в некоторых условиях развивается "аномальный" профиль с высокими значениями энтропии в верхних горизонтах.

Перейдем к анализу энтропии некоторых почв. Минимальные значения энтропии $S = 0,53-0,58$ имеют химические составы барханных песков из Каракумов и Приморского края (исходные данные взяты из [54]). Низкая энтропия по химическому составу означает высокую дифференциацию оксидов, когда содержание одного из них (SiO_2) достигает 90 %.

Сопоставим величины энтропии для почв разного генезиса из Восточного Судана (исходные данные из [36]): для бурой и красной ферраллитных почв субсаванной подзоны и серой конкреционно-карбонатной пустынной подзоны. Минимальная энтропия у бурой ферраллитизированной почвы: в среднем по профилю $S = 1,10$. Для этой почвы коэффициент корреляции энтропии с гумусом $r = 0,94$. Положительное значение означает, что гумус не способствует дифференциации химических элементов. Для красной ферраллитной и серой конкреционно-карбонатной почв энтропия выше: в среднем соответственно 1,24 и 1,66. В этих почвах гумус способствует дифференциации химических элементов. Коэффициенты корреляции между энтропией и гумусом отрицательные: $-0,68$ и $-0,62$.

Рассмотрим распределение энтропии по профилю некоторых почв (рис.33). Степень контрастности энтропийного профиля можно оценивать величиной коэффициента вариации. Начнем с подзолистой почвы, ее химический состав взят из [54]. Коэффициент вариации энтропии по профилю подзолистой почвы высокий и составляет 15 %. По конфигурации энтропийный профиль подзолистой почвы сходен с кривой распределения Al и Fe : имеется минимум в элювиальном горизонте и максимум в иллювиальном. Таким образом, энтропия отражает специфику подзолистого процесса. Из элювиальных горизонтов удаляются неустойчивые элементы и в них накапливаются устойчивые (в первую очередь Si). В результате дифференциация химических элементов растет, энтропия системы падает. В иллювиальных горизонтах соотношение химических элементов выравнивается, становится более однородным, и энтропия системы возрастает.

Сравним изменение по профилю энтропии с изменением содержания отдельных оксидов и гумуса. Для этого подсчитаем парные коэффициенты корреляции энтропии со всеми оксидами и с гумусом.

Высокие коэффициенты корреляции, значимые с вероятностью 99,9 %, установлены между энтропией и содержанием SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Как известно, распределение этих оксидов — наиболее существенный признак подзолообразования. Тесная связь энтропии с данными оксидами (положительная с Al_2O_3 и Fe_2O_3 и отрицательная с SiO_2) подтверждает объективность энтропии как параметра, характеризующего педогенез. Влияние

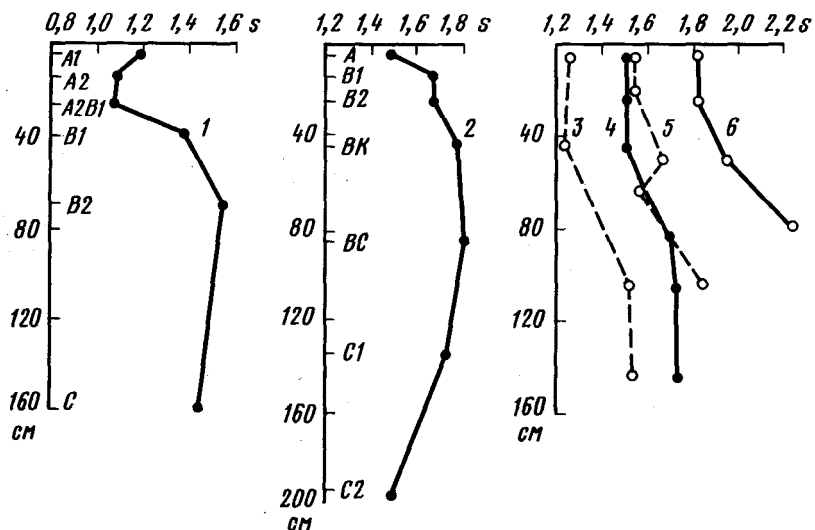


Рис. 33. Распределение энтропии химического состава по профилю почв.

1 - подзолистая почва, 2 - солонец солончаковый, 3, 4 - типичные черноземы, 5, 6 - горные черноземы

гумуса на дифференциацию химических элементов проявляется только на верхнем полуметре почвы, где между энтропией и гумусом имеется отрицательная связь: $-0,69$.

Обратимся к энтропийному профилю солонца каштанового лугово-степного солончакового мелкостволочатого (химический состав взят из [54]). Минимальное значение энтропии приходится на горизонт А; с глубиной s растет и достигает максимума в горизонте ВС, после чего постепенно снижается. Коэффициент вариации энтропии 7,6%. Влияние гумуса на дифференциацию химических элементов проявляется в верхнем полуметровом слое, где наблюдается высокая отрицательная корреляция с гумусом: $r = -0,99$.

Рассмотрим профили черноземов. Их энтропия меняется в широком диапазоне. Изменчивость энтропии характерна для типичных черноземов из районов Центральной черноземной полосы (исходные данные из [70]). В среднем по профилю энтропия чернозема из Курской области (Стрелецкая степь) $s = 1,38$, тогда как у чернозема из Тамбовской области (Покрово-Марфинский район) заметно выше: $r = 1,61$. Различие в энтропии, видимо, обусловлено особенностями почвообразующих пород. С глубиной энтропия черноземов растет. Этот рост четко связан с концентрацией карбонатов¹. Благодаря росту энтропии с глубиной ее коэффи-

¹ Использование химических составов в расчете на бескарбонатную почву занижает значение энтропии с глубиной. Поэтому химические анализы, рассчитанные на бескарбонатную почву, не использовались.

циент вариации довольно высок: 6-10 %.

Более высокие значения имеет энтропия других типов черноземов, например горных черноземов Закавказья. Так, для горного чернозема Грузии энтропия в среднем по профилю равна 1,63, а для горных черноземов Армении (Севанский район) достигает 1,96.

Характерная особенность черноземов - снижение энтропии в верхней части профиля. Следовательно, образование черноземов ведет к дифференциации химических элементов в гумусо-аккумулятивном горизонте. Эта тенденция в целом характерна для почвенных профилей.

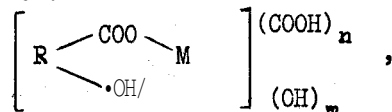
Таким образом, гумус в различной мере способствует дифференциации химических элементов в почвах. Под влиянием органических веществ происходит нарушение силикатов, высвобождение Fe из кристаллической решетки и образование новых соединений железа, в том числе оксидов. В связи с этим часто наблюдается прямая связь между содержанием гумуса и оксидов железа.

РОЛЬ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В НАКОПЛЕНИИ ГУМУСА

Роль оксидов железа в накоплении гумуса проявляется при формировании продуктов органо-минерального взаимодействия. Образование органо-минеральных соединений способствует сохранению гумуса и является неотъемлемой чертой высокопродуктивных почв.

Исследованиям взаимодействия органических веществ с минеральной частью почв посвящены работы И.Н.Антипова-Каратаева, Д.В.Хана, Л.Н.Александровой, Д.С.Орлова, А.Д.Фокина, Д.Гринланда, М.Мортланда, В.Хенга и др. В настоящее время получила признание группировка органо-минеральных соединений, предложенная Л.Н.Александровой [2].

Первую группу в этой схеме составляют комплексно-гетерополярные соли. В них железо входит в состав анионной части органической молекулы и не способно к реакциям ионного обмена. Форма связи между центральным ионом железа и органическими лигандами - координационная. По Л.Н.Александровой, комплексно-гетерополярную соль можно схематически изобразить так:



где M это $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ или $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

Комплексное соединение имеет свободные функциональные группы и может вступать в реакцию образования простых гетерополярных солей. Подобные соединения в зарубежной литературе часто называют хелатами.

Комплексно-гетерополярные соли железа на основе низкомолекулярных кислот фульватной природы растворимы в воде и свободно мигрируют в профиле почв, в частности, в таежной зоне [54]. Из-за своей подвижности они слабо задерживаются в верхнем горизонте при промывном вод-

ном режиме и поэтому мало способствуют накоплению гумуса в пахотном слое.

Иной результат получится, когда формируются комплексно-гетерополярные соли на основе высокомолекулярных кислот гуматного типа. Гуматы железа в отличие от фульватов активно взаимодействуют с минеральной частью почвы и способствуют образованию агрономически ценной структуры. Так, Л.Ф.Тарарина [63] вносила в серую лесную почву гуматы железа. В результате сформировалась водопрочная структура; за счет агрегации значительно повысилась водопроницаемость почвы.

Джафур и Сушье [92] показали, что подвижность алюминия в бурых и подзолистых почвах находится в обратной связи с валовым содержанием железа в материнской породе (рис.34). В подзолах и подзолистых почвах Франции высокая подвижность алюминия проявляется на фоне низкого количества в породе Fe_2O_3 (менее 2 %). Из-за малого содержания глины и оксидов железа в подзолистых почвах свободные органические кислоты мобилизуют алюминий и транспортируют его в иллювиальный горизонт. Напротив, в породе, где содержится от 2 до 10 % Fe_2O_3 и значительное количество глинистых частиц, образуются бурные почвы. В них органические кислоты связаны и слабее мобилизуют алюминий.

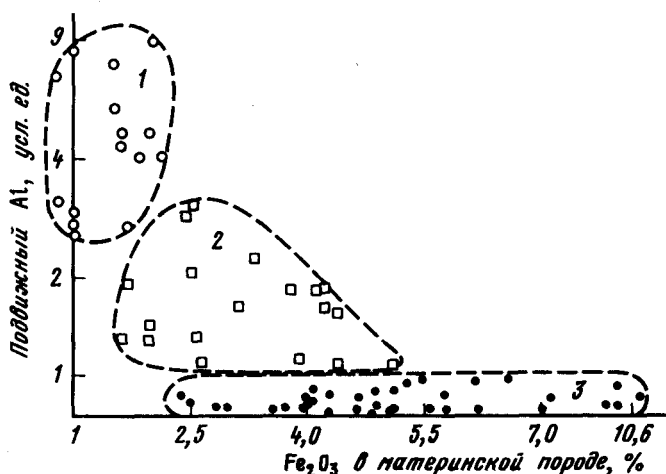


Рис.34. Количество подвижного алюминия в зависимости от содержания Fe_2O_3 в материнской породе - граните [92]

1 - подзолы и подзолистые почвы, 2 - буро-подзолистые почвы, 3 - кислые бурные почвы

Данные наблюдения Джафура и Сушье можно рассматривать как проявление конкуренции железа и алюминия за органические лиганды. Когда в материнской породе - граните - количество Fe_2O_3 выше 2 %, железо

комплексируется в значительной мере органическим веществом, органических лигандов не хватает на образование комплексов в алюминии. В результате подвижность алюминия снижается. Отметим, что содержание, равное 2 % Fe_2O_3 , или 1,4 % Fe, не так уж велико: оно ниже кларка железа для почв, равного 3,8 %.

При конденсации атомов железа и образовании гидроксидов образуются ядра, размер которых 3,5–5 нм. Такой диаметр минимален для упорядочения твердой фазы. Рентгеноструктурный анализ и ИК-спектроскопия показывают, что по структуре эти оксиды железа близки к гетиту или ферригидриту. Ядра гидроксидов железа окружены большими органическими молекулами, образуя сорбционный комплекс. Основная форма связи между органической и минеральной частью сорбционного комплекса – хемосорбционная [2, 49]. Сорбционные комплексы составляют вторую группу железо-органических соединений.

Оксиды и гидроксиды железа в кислом диапазоне pH несут на своей поверхности положительный заряд. Благодаря этому происходит связывание органических кислот в сорбционный комплекс по типу реакции анионного обмена с помощью электростатического притяжения. Данный тип связи оксидов железа с органическими кислотами не обладает высокой прочностью. Однако обычно в дополнение к этой связи анион органической кислоты внедряется в поверхностный слой гидроксида железа, вытесняя группу OH. Связь с участием обменного лиганда более прочная.

Недавние исследования показали, что именно лигандный обмен между карбоксильными группами фульво- и гумусовых кислот с поверхностью гетита является основным типом взаимодействия. Благодаря этим связям оксиды железа выполняют роль стабилизатора гумусовых веществ почвы.

Сорбционные комплексы, включающие в себя кристаллы гидроксидов железа, гораздо менее подвижны по сравнению с хелатами, где железо находится в форме ионов. Именно сорбцией органического вещества на поверхности кристаллов гидроксидов железа и алюминия объясняют накопление гумуса в ряде почв. Сорбционные комплексы представляют собой важную форму продуктов органо-минерального взаимодействия, обеспечивающих накопление и сохранение активных форм гумуса. Свойства железогумусовых сорбционных комплексов весьма изменчивы. Подвижность их снижается при увеличении отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$, а при одном и том же отношении зависит еще от pH почвы, характера материнской породы и развития профиля [83].

С частицами оксидов железа реагируют отдельные фрагменты гумусовых молекул. Для этого взаимодействия имеет значение степень кислотности и ионная сила раствора. В результате взаимодействия молекул гумусовых веществ с ионами водорода и катионами раствора электроотрицательный заряд и силы отталкивания между коллоидами оксидов железа и молекулами гумуса снижаются, чем и облегчается их контакт. Поэтому наличие в растворе ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} является важным фактором, определяющим степень взаимодействия гумусовых веществ с части-

цами оксидов железа.

Участие кальция и магния может усиливать вклад оксидов железа в сорбцию гумусовых веществ в черноземах. В них наряду с Ca - и Mg - гуматами образуются сорбционные комплексы на основе полуторокси-дов. Удельный вклад этих сорбционных комплексов возрастает, если черноземы теряют гуматы. Это имеет место в результате длительного сельскохозяй-ственного использования черноземов, что влечет за собой значительное разрушение водопрочных агрегатов и слитизацию пахотного слоя. Но гу-миновые кислоты, связанные с несиликатными полуторными окислами, ми-нерализуются медленно и способствуют в определенной мере сохранению структуры, что, в частности, наблюдалось в черноземах Армении [37].

Таким образом, формирование железогумусовых сорбционных комплек-сов активизируется присутствием в растворе катионов кальция и магния. Их присутствие обеспечивает слабокислую или нейтральную реакцию сре-ды, что характерно, например, для серых лесных почв. В них из-за низ-кого, сравнительно с черноземами, содержания органического вещества отмечен недостаточно высокий уровень гуматов кальция и магния. В то же время в серых лесных почвах содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} поддерживает pH раствора на относительно высоком уровне (около 6) [54]. Эта реакция среды оптимальна для формирования железогумусовых сорбцион-ных комплексов с участием высокополимеризованных гуминовых кислот.

Данные по анализу роли различных агентов в создании водопрочных агрегатов, полученные И.В.Кузнецовой [43], подтверждают изложенные выше представления. Из данных опытов этого автора видно, что в тем-но-серой лесной почве количество агрегатов размером 3-5 мм, сформиро-вавшихся при участии полуторных оксидов, связанных с органическим веществом, достигает 4/5 от всех агрегатов. В то же время их доля в других почвах: дерново-подзолистой, черноземной, красноземной и каштановой не превышает 1/4 от всех агрегатов.

Основная особенность влияния кислотности на взаимодействие оксидов железа с почвенными компонентами состоит в том, что для контакта их с глинистыми минералами требуется кислая среда, тогда как взаимодей-ствие оксидов железа с органическими веществами гуматной природы про-исходит при слабокислой или нейтральной реакции среды.

Стабилизация органических веществ соединениями железа за счет сорбционных комплексов является одним из механизмов гумусонакопления в почвах. На это, в частности, указывает высокий уровень содержания гумуса в андосолях, развитых на вулканических пеплах. Вада и Хигаши [145] установили, что гумус в поверхностных горизонтах этих почв накапливается с образованием алюмо- и железогумусовых сорбционных комплексов. Связь между этими компонентами для андосолей имеет вид:

$$C_{орг} = 0,84 (Al_{II} + Fe_{II}) + 0,53.$$

В этом уравнении органический углерод выражен в процентах, а пиро-фосфаторастворимые Al_{II} и Fe_{II} в ммоль/г.

Третью группу составляют сорбционные комплексы, связывающие глинистые минералы с органическим веществом. Схема Л.Н.Александровой предполагает прямой контакт между глинистыми минералами и органическими кислотами. В других работах [141], посвященных исследованию продуктов органо-минерального взаимодействия, отмечается, что связи глинистых минералов с органическими молекулами часто реализуются при участии железа.

Бедущая роль насыщенного катиона в адсорбции гумусовых кислот описана Д.С.Орловым [49]. Натриевая форма монтмориллонита очень плохо сорбирует гуминовую кислоту: несколько миллиграммов на 1 г минерала. Но когда монтмориллонит насыщен Fe^{3+} или Al^{3+} , то количество адсорбированной кислоты увеличивается в 15–20 раз. По влиянию на сорбцию гумусовых кислот катионы, образующие мостики, дают следующий ряд:

$$\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+.$$

Среди гумусовых фракций исследователи выделяют негидролизующий остаток (или гумин), который не поддается экстракции щелочами. Нерастворимость гумина в щелочных растворах объясняют его низкой степенью карбоксиляции. При этом считается, что в образовании гумина активно участвует железо [103]. Е.Жинро [104] среди других форм железа в почвах выделяет железо в составе гумина. Высокая прочность связей железа в составе гумина исключает его экстракцию химическим путем, так же как экстракцию железа из состава алюмосиликатов.

Если степень ожелезненности силикатов влияет на количество гуминов, то должна наблюдаться прямая связь между степенью ожелезненности ила и количеством гумина в почве. Широким диапазоном содержания гумина характеризуются слитые почвы. Нами был проведен корреляционный анализ свойств черных слитых почв Индии (исходные данные взяты из монографии Т.Л.Быстрицкой и А.Н.Туржанова [12]). Были подсчитаны коэффициенты корреляции между содержанием гуминов и количеством химических элементов в слитых почвах, образовавшихся на различных материнских породах: гранитогнейсах, песчаниках, глинистых сланцах, базальтах и делювии гранитов. Количество гуминов, выраженное в процентах углерода от массы почвы, сравнивали с содержанием ила и с содержанием элементов Si, Al, Fe, Ca, Mg.

Как следует из данных табл.13, содержание гуминов прямо зависит от количества ила в слитых почвах, вероятность 99%. Но еще теснее количество гуминов связано с валовым железом, вероятность 99,9%. Характерно, что коэффициент вариации гуминов (34%) ближе всего к коэффициенту вариации железа (38%).

Таким образом, есть основание допустить, что железо способствует накоплению органического вещества в форме гумина в черных слитых почвах. Гумин представляет собой малоактивную фракцию гумуса. Эта фракция не может служить источником минерального питания растений. В то же время гумин является резервом гумусовых кислот. При измене-

Таблица 13

Результаты статистического анализа свойств черных слитых почв
Индии

Компоненты	Статистические показатели			
	Диапазон, %	Среднее, %	Коэффициент вариации	Коэффициент корреляции с содержанием гуминов
C _{гумин}	0,15-0,64	0,35	34	-
Ил	37,3-58,9	48,7	13	0,61 ^{жж}
Si	24,6-35,6	30,9	12	-0,69 ^{жжж}
Al	6,5-10,8	8,5	12	0,51 ^ж
Fe	3,8-11,0	6,9	38	0,78 ^{жжж}
Ca	0,1-3,6	1,2	91	0,36
Mg	0,5-3,0	1,4	46	0,39

ж Достоверно при вероятности 95 %.

жж Достоверно при вероятности 99 %.

жжж Достоверно при вероятности 99,9 %.

нии физико-химических условий среды, в частности при изменении окислительно-восстановительных условий, возможна деструкция негидролизуемого остатка и переход его в активные формы.

В.Г.Саакян [57] установил, что в дерново-подзолистой поверхностно-глеевой почве негидролизуемый остаток гумуса представляет собой гуминовые кислоты, прочно связанные с соединениями трехвалентного железа. При переходе почвы в восстановительные условия железо редуцируется, высвобождая гуминовые кислоты. При этом в почве резко увеличивается количество второй и третьей фракции гуминовых кислот.

О стабилизации и накоплении органического вещества в почвах свидетельствуют материалы опытов по внесению в почву гидроксидов железа. Так, Дюшофур и Сушье [92] после внесения $Fe(OH)_3$ обнаружили удвоение количества нерастворимых гуминов в почве (рис.35). Авторы развивают представление о том, что "активное" железо, покрывающее пленкой гли-

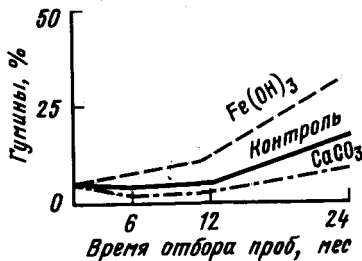


Рис.35. Кинетика образования гуминов в почве на песчанке после добавления 8% Fe и 2% Ca [92]

нистые частицы, связывает их с гумусом. Образуются глинисто-железо-гумусовые сорбционные комплексы, формирующие агрономически ценную структуру. Благодаря связи с алкмосиликатами Fe-органические комплексы не мигрируют вглубь, способствуя сохранению структуры верхнего горизонта почвы.

Количество гуминов для почв Франции слабо коррелирует с содержанием Са в материнской породе ($r = 0,21$, $p > 80\%$), но хорошо коррелирует с содержанием свободного железа ($r = 0,56$, $p > 99\%$). В почвах, развитых на песчаниках, образуется миллевый гумус, характеризующийся образованием глино-гумусового комплекса, если в материнской породе содержится свыше 6 % свободного железа. Если же содержание свободного железа в породе всего 3-4 %, формируется гумус типа модер. В этом случае имеет место неполное взаимодействие органической части с минеральной и в профиле появляются признаки оподзоливания.

В ряде лабораторных опытов при добавлении к глинистым минералам солей железа и органических кислот наблюдают сильный эффект образования глино-железо-гумусовых комплексов, что выражается в изменении агрегатного состояния глинистой массы. Например, значительный агрегирующий эффект от совместного внесения железистых соединений с органическим веществом обнаружил Азума [75] в опытах с глинистыми минералами. Через два месяца после добавления железа к синтезированному галлуазиту число агрегатов крупнее 0,1 мм увеличилось с 4 до 43 %. Органическое вещество без железа повысило число агрегатов до 52%. Эффект от совместного внесения железа и органического вещества оказался намного больше эффекта от их раздельного внесения: число агрегатов этого размера возросло до 90%. Агрегирующий эффект зависит от отношения Fe/C. Увеличение этого отношения выше оптимального уровня ведет к снижению эффекта.

СВЯЗЬ МАГНИТНЫХ ПАРАМЕТРОВ С СОДЕРЖАНИЕМ ГУМУСА

Существует несколько гипотез о синтезе сильномагнитных оксидов в гумусовых горизонтах почв. Согласно одной из них образование сильных магнетиков идет непосредственно из слабомагнитных оксидов.

Эта гипотеза встречает возражение в связи с тем, что твердофазные реакции образования магнетита или маггемита из слабомагнитных оксидов и гидроксидов запрещены термодинамически. Кроме того, протеканию этих реакций препятствует различное кристаллическое строение исходных и конечных продуктов. Как показывает Ф.В.Чухров [27], последнее обстоятельство имеет важное значение.

Существует также гипотеза Ле Борна [79] о том, что сильномагнитные оксиды образуются из слабомагнитных при участии органического вещества с фазой редукции, с образованием ионов Fe^{2+} . В результате распада органического вещества в анаэробных условиях во влажный

период происходит редукция железа, затем во время сухого периода в аэробных условиях идет реокисление железа до магнетита. Такой механизм предполагает независимое сосуществование двух фаз: органической и минеральной. Взаимодействие между ними – пассивное: органическое вещество выступает только как поставщик электронов, необходимых для восстановления железа. Наличие в почве металлоорганических комплексов в этой схеме игнорируется.

Не исключая механизма, описанного Ле Борном, мы допускаем и другой, прямо связанный с превращением металлоорганических комплексов.

При анализе путей синтеза оксидов железа в почве необходимо учитывать тот важный факт, что подавляющая часть их кристаллов имеет очень малые размеры. Образование мелких кристаллов особенно характерно для гумусовых горизонтов. Новообразование тонких кристаллов возможно в результате конденсации атомов Fe. В почве значительное количество этих атомов депонировано в составе железоорганических соединений (в комплексно-гетерополярных солях). В результате окислительной деструкции этих солей происходит разобщение минеральной и органической частей. При этом атомы железа могут сближаться друг с другом настолько, что появляется возможность образования тонких кристаллов оксидов и гидроксидов. Такой путь синтеза дисперсных частиц оксидов представляется возможным для гумусовых горизонтов почв в условиях преимущественно окислительного режима.

Интенсивное формирование тонких кристаллов оксидов железа идет также биологическим путем. Характерно образование ферригидрита за счет жизнедеятельности железобактерий. Микроскопический анализ, выполненный Ф.В. Чуховым [27], показывает, что частицы ферригидрита, отобранные из многих мест, представляют собой реликты железобактерий.

Аналогично В.Ф. Бабинин [5] считает, что "внутриклеточное железо и железо, откладываемое на поверхности клеток железобактерий и некоторых других микроорганизмов, представляет собой суперпарамагнитную гидроксид и частично – магнитоупорядоченное соединение, которое впоследствии переходит в состав свободных форм соединений железа".

Количество гумуса в почве определяется соотношением двух противоположно направленных процессов [49]. Один процесс – гумификация – образование гумусовых кислот и продуктов их взаимодействия с минеральной частью почвы. Другой процесс – разрушение гумусовых кислот и распад продуктов их взаимодействия с минеральными компонентами.

Измерение магнитных свойств позволяет контролировать процесс распада продуктов взаимодействия гумусовых кислот с железом, в первую очередь, видимо, распад комплексно-гетерополярных солей (по Л.Н. Аляксандровой). При распаде этих солей ионы железа освобождаются и появляется возможность формирования новых высокодисперсных оксидов, в том числе и сильномагнитных: магнетита и маггемита. Образование этих высокодисперсных кристаллов ведет к изменению магнитных характеристик гумусовых горизонтов.

В связи с этим интерес представляют данные С.С. Фаустова [66] о магнитных свойствах современных и погребенных почв Северо-Восточного Приазовья. Оказалось, что магнитная восприимчивость (Σ) автоморфных погребенных почв составляет $(70+100) \cdot 10^{-6}$ СГСМ, это выше, чем у современных почв, у которых $\Sigma = (60+70) \cdot 10^{-6}$ СГСМ. Отметим важную особенность состава органического вещества погребенных горизонтов: в них мало легкоокисляемых фракций гумуса. Можно предположить, что в процессе окислительной химической и биологической деструкции легких фракций органического вещества, связанных с ионами железа (комплексно-гетерополярных солей), происходит интенсивное высвобождение ионов Fe и формирование оксидов, в том числе высокодисперсных сильномагнитных минералов.

В определенных масштабах деструкция органо-минеральных комплексов в современных почвах — явление вполне нормальное. Оно приобретает опасный характер, когда процесс деструкции начинает явно доминировать над процессом синтеза гумусовых кислот и продуктов органо-минерального взаимодействия, когда почве угрожает деградация за счет потери органического вещества. Примером может служить быстрая обработка органического вещества при осушении торфяных почв.

В гидроморфных почвах картина иная. Здесь окислительная деструкция железоорганических комплексов блокирована. Высокодисперсные магнетовязкие кристаллы магнетита-магнетита не образуются. Более того, в гидроморфных условиях идет рост упорядоченности кристаллов оксидов железа. Это было показано В.Ф. Бабаниным для кристаллов гетита [5]. При усилении гидроморфизма окристаллизованность зерен гетита и их размер в конкрециях возрастают. Аналогичным образом оглеение, видимо, способствует росту окристаллизованности и других оксидов железа.

Представляют интерес связи между магнитными характеристиками почв и содержанием гумуса. Эти связи изучали в почвах разного генезиса.

Нами была составлена картограмма пахотного горизонта дерново-подзолистой почвы в Шатурском районе Московской области [14]. По механическому составу почва супесчаная. Содержание гумуса от 1,0 до 3,5%. Участок поля площадью 18 га разбит на квадраты 25×25 м. В центре каждого квадрата на глубине 10 см по четырем стенкам ямки измеряли Σ почвы с помощью измерителя магнитной восприимчивости ИМВ-2 и вычисляли среднюю арифметическую величину. Величина Σ в пределах изученного участка изменялась от 15 до $50 \cdot 10^{-6}$. После условного разделения на зоны с величиной восприимчивости, равной $(10+20)$, $(20+30)$, $(30+40)$ и $(40+50) \cdot 10^{-6}$, была составлена магнитная карта пахотного горизонта участка (рис.36). Было установлено, что области с низкими значениями магнитной восприимчивости расположены на юго-востоке участка и приурочены к местному понижению рельефа. Высокие величины Σ характерны для западной возвышенной части поля.

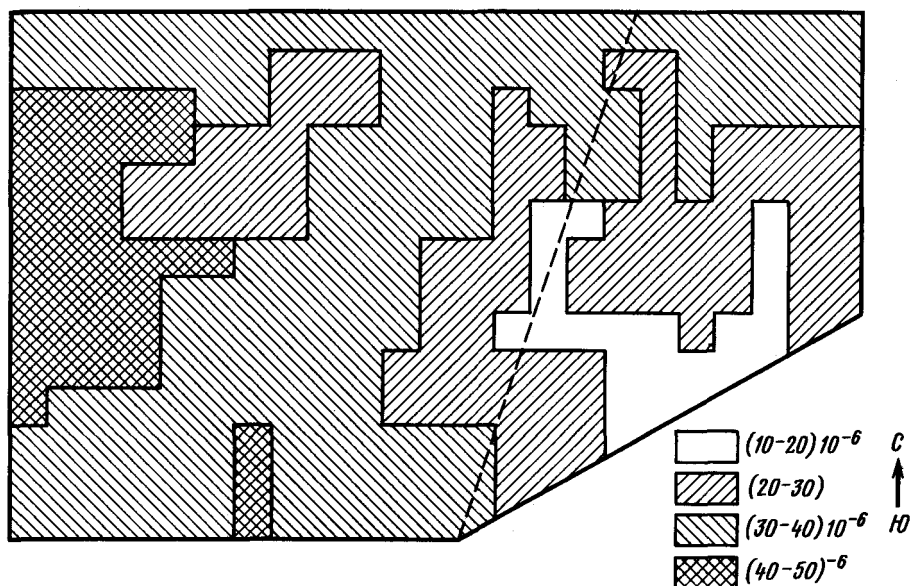
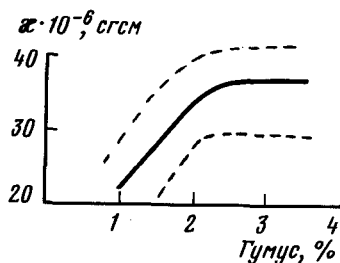


Рис.36. Картограмма магнитной восприимчивости дерново-подзолистой почвы. Опытный участок в совхозе "Шатурский" Московской обл.

Наложение магнитной картограммы на картограммы подвижных форм фосфора, калия и кислотности показало, что опытный участок по содержанию P_{2O_5} , K_2O и pH можно разделить на западную и восточную части (граница показана пунктиром на рис.36). Почва западной части участка отличается высоким содержанием P_{2O_5} (15-20 мг/100 г почвы) и K_2O (16-24 мг/100 г почвы). Содержание P_{2O_5} в почве восточной части среднее (5-10 мг/100 г почвы), а K_2O повышение (12-16 мг/100 г почвы). В западной части участка реакция почвенного раствора близка к нейтральной (pH 5,6-6,0), в восточной - среднекислая (pH 4,6-5,0). Если усреднить данные по величине магнитной восприимчивости в пределах границы картограммы P_{2O_5} , K_2O и pH, то западная часть участка целиком войдет в диапазон $\Sigma = (30+40) \cdot 10^{-6}$, а восточная в диапазон $\Sigma = (20-30) \cdot 10^{-6}$. Следовательно, западная, более магнитная часть опытного участка по содержанию питательных элементов и кислотности более плодородна, чем восточная, слабомагнитная.

Изучена зависимость между магнитной восприимчивостью почвы и содержанием в ней гумуса. В исследованной дерново-супесчаной почве прямая зависимость между Σ и гумусом сохраняется только в диапазоне содержания последнего от 1 до 2 % (рис.37). При дальнейшем увеличении

Рис.37. Статистическая связь магнитной восприимчивости дерново-подзолистой супесчаной почвы с содержанием гумуса. Совхоз "Шатурский" Московской обл.



количества гумуса в почве возрастания восприимчивости не наблюдается.

Характер соотношения магнитной восприимчивости и гумуса позволяет уяснить связь χ с содержанием питательных элементов — фосфора и калия. При содержании гумуса менее 1,5 % средняя магнитная восприимчивость дерново-подзолистой почвы $26 \cdot 10^{-6}$, а при содержании гумуса больше 1,5 % эта величина возрастает до $32 \cdot 10^{-6}$.

Следовательно, можно считать, что сильномагнитные участки в целом более гумифицированы, чем слабомагнитные. Как известно, хорошо гумусированная почва лучше сохраняет вносимые минеральные удобрения, чем слабогумусированная (особенно это относится к легким почвам). Поэтому закономерно, что хорошо оструктуренная сильномагнитная почва хорошо удерживает фосфорные и калийные удобрения, что нашло отражение в связи χ с содержанием P_2O_5 и K_2O .

Стабильность картограммы проверена в августе. Повторное измерение магнитной восприимчивости почвы проводили в 30 точках западной части опытного участка и в 30 точках его восточной пониженной части. На западной части участка результаты второго измерения отличались от результатов первого в среднем не более чем на 5 %. В то же время на восточной части участка отклонения достигали в среднем 19 %. Это объясняется лабильностью водно-воздушного режима в понижениях рельефа, что влияет на превращения оксидов железа и в конечном счете — на изменение магнитной восприимчивости почвы.

Нами также исследовалась связь магнитных параметров с уровнем гумусированности почв Западной Грузии [7]. Были исследованы гумус-карбонатные почвы на известняках в Новом Афоне (разрезы 2, 3), бурые лесные почвы на глинистом сланце вблизи Сухуми (разрезы 6, 10), желтые псевдоподзолистые почвы в Келасури (разрезы 16, 17), красноземы на зербовидной глине в Кобулетском (разрез 31) и Гальском (разрез 34) районах Западной Грузии.

В каждом генетическом типе имеются почвы высокого и низкого плодородия.

Как следует из данных табл. 14, у всех типов почв содержание гумуса в метровой толще выше на плодородных участках, чем на неплодородных участках всех почв, кроме бурых лесных. Особенно заметно различие в уровне плодородия гумус-карбонатных почв. Низкое содержание

Таблица I4

Содержание гумуса и P_2O_5 по Кирсанову в метровой толще почв
разного уровня плодородия [7]

Почва	№ разреза	Уровень плодородия*	Гумус, %	P_2O_5 , мг/100 г
Гумус-карбонатная	2	Высокий	4,75	4,4
	3	Низкий	2,53	1,0
Бурая лесная	10	Высокий	1,86	0,1
	6	Низкий	1,40	0,9
Желтая псевдо- подзолистая	16	Высокий	0,84	0,9
	17	Низкий	0,69	0,1
Краснозем	31	Высокий	4,12	23,9
	34	Низкий	2,63	5,7

* Почвы разделяли по уровню плодородия в полевых условиях на основе урожайности плантаций мандаринов.

гумуса и доступных фосфатов в разрезе 3, видимо, обусловлено эродированностью данной почвы. В целом агрохимические анализы подтверждают разделение почв по уровню плодородия, выполненное на основе полевых наблюдений за состоянием плантаций.

Рассмотрим профильное распределение изотермических магнитных параметров: восприимчивости χ и намагниченности насыщения I_s в плодородных и неплодородных почвах. В плодородных гумусированных почвах наблюдается значительный рост магнитных параметров в гумусовых горизонтах (рис.38). По сути дела профильные кривые χ и I_s в плодородных почвах повторяют кривые содержания гумуса. Значительный рост восприимчивости и намагниченности насыщения в верхнем горизонте плодородных почв означает появление в нем новообразованных сильномагнитных минералов. Это свойство является общим для почв высокого уровня плодородия.

Терромагнитный анализ плодородных почв показал, что практически для всех почв этой группы основное температурное изменение I_s сосредоточено в области низких температур. Это может свидетельствовать (в совокупности с изменениями I_s по профилям) о наличии тонкодисперсных суперпарамагнитных частиц оксидов железа.

Рассмотрим теперь почвы низкого уровня гумусированности. В них не выражен синтез сильномагнитных оксидов железа в гумусовых горизонтах. Это установлено по профильному распределению величин магнитной восприимчивости и намагниченности насыщения. В данных почвах отмечено снижение одного или обоих магнитных параметров в гумусовых горизонтах (см.рис.38).

Помимо различий в форме кривых профильного распределения изотермических параметров χ и I_s наблюдается также различие в терромаг-

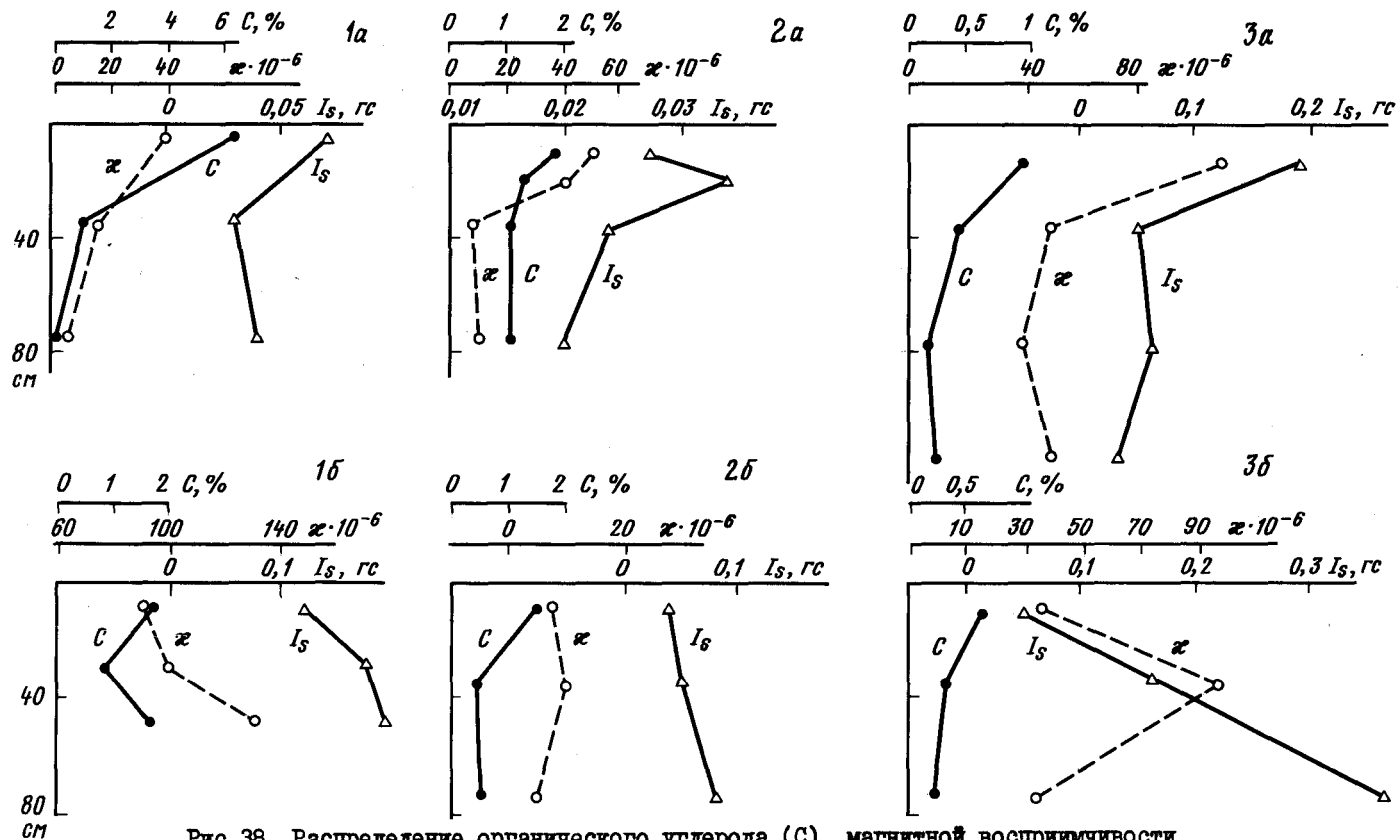


Рис.38. Распределение органического углерода (C), магнитной восприимчивости (I_s) и намагниченности насыщения (I_g) по профилю почв высокого (а) и низкого (б) уровня плодородия. Почвы Западной Грузии: 1 - гумус-карбонатные, 2 - бурные лесные, 3 - желтые подзолистые

нитных зависимостях $I_s(T)$. На рис.39 показаны низкотемпературные ветви кривых $I_s(T)$ желтых псевдоподзолистых почв (разрезы I6 и I7).

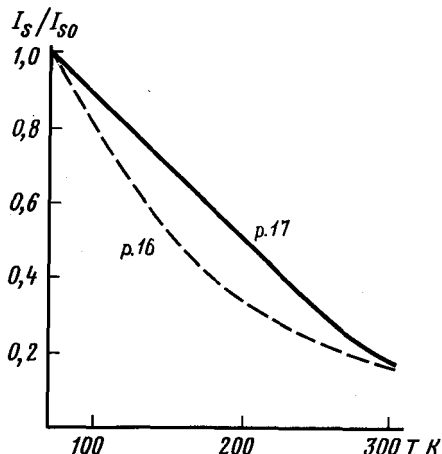


Рис.39. Низкотемпературные ветви термомангнитных кривых для образцов из пахотных горизонтов желтых псевдоподзолистых почв Западной Грузии

Образец из пахотного горизонта разреза I6, с более высоким содержанием гумуса, отличается более крутым ростом I_s при охлаждении, чем образец с меньшим уровнем гумусированности (разрез I7). Как отмечалось, крутой рост намагниченности при охлаждении характерен для дисдисперсных суперпарамагнитных кристаллов. Таким образом, в более гумусированной почве концентрируются более тонкие кристаллы магнетиков.

ОКИСЛЕНИЕ ГУМУСА И ПРЕВРАЩЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Рассмотрим влияние искусственного окисления гумуса с помощью перекиси водорода на превращение соединений железа. Обработку почвы пергидролем широко применяют в лабораториях для удаления органического вещества. В частности, этот прием используют для подготовки почвы к минералогическому анализу оксидов железа, например к рентгендифрактометрии [28]. Поэтому важно узнать, не влияет ли перекись водорода на свойства анализируемых оксидов железа.

Перекись водорода действует на почву сложным образом. Вначале деструкция органических веществ способствует подкислению среды. Затем реакция среды постепенно возвращается к исходному уровню. Состав минеральных новообразований обусловлен изменением кислотности, изменением окислительно-восстановительного потенциала в ходе распада гумусовых кислот, а также типом минеральной матрицы.

Сначала исследовались почвы Западной Грузии: красноземы, желтые псевдоподзолистые и гумус-карбонатные [6]. В основном анализировались образцы из гумусо-аккумулятивных горизонтов. Всего было проанализировано семь образцов. Содержание гумуса в них колебалось в широ-

ких пределах: от 2,2 до 11,5 %.

Магнитные методы включали определение изотермических и терромагнитных характеристик. Изотермические характеристики были следующими: магнитная восприимчивость, полная I_s и остаточная I_{rs} намагниченности насыщения. Терромагнитный анализ состоял в определении намагниченности насыщения I_s при изменении температуры. С помощью этого анализа ориентировочно оценивали содержание дисперсных оксидов железа, находящихся при комнатной температуре в суперпарамагнитном состоянии.

Как известно, в суперпарамагнитном веществе при охлаждении возникает упорядочение магнитных моментов атомов, что отражается в повышенных значениях намагниченности при температуре жидкого азота (80 K). Многие автоморфные почвы характеризуются сильным ростом намагниченности насыщения при охлаждении благодаря высокому содержанию высокодисперсных, суперпарамагнитных кристаллов. Разница в намагниченности почвы при комнатной температуре (300 K) и при температуре жидкого азота (80 K) характеризует усредненный рост намагниченности при охлаждении образца, который пропорционален содержанию суперпарамагнетиков в почве; этот параметр можно представить как "показатель суперпарамагнетизма".

Мы определяли показатель суперпарамагнетизма как для исходных, так и для окисленных образцов. Изменение показателя суперпарамагнетизма под действием пергидроля выражается следующим образом:

$$K_{спм} = 100(I_s^{80} - I_s^{300})_{H_2O_2} / (I_s^{80} - I_s^{300})_{исх}.$$

Чем сильнее снижение показателя суперпарамагнетизма, тем меньше осталось в почве дисперсных суперпарамагнетиков после действия перекиси водорода.

В результате действия перекиси водорода обнаружены заметные изменения магнитных характеристик почв Западной Грузии (табл.15). Отмечен рост начальной магнитной восприимчивости, рост полной I_s , остаточной I_{rs} намагниченности насыщения и снижение показателя суперпарамагнетизма $K_{спм}$. Такое изменение магнитных характеристик свидетельствует об укрупнении кристаллов и переходе их из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное.

Процесс раскристаллизации оксидов железа неодинаков в почвах разного генезиса и разного уровня плодородия. В гумус-карбонатной почве с высоким содержанием гумуса (11,5 %) фиксируется значительное превращение суперпарамагнитных слабоокристаллизованных соединений железа. После окисления гумуса раскристаллизация соединений железа обеспечивает сильные магнитные эффекты: прирост изотермических параметров на 41-88 % и существенное снижение показателя суперпарамагнетизма - до 45 %. Одновременно возрастает температура Кюри магнетита с 480 до 540 °C (рис.40). Пероксидация повлияла также на магнит-

Таблица 15

Магнитные показатели почв Западной Грузии до и после окисления гумуса пергидролем

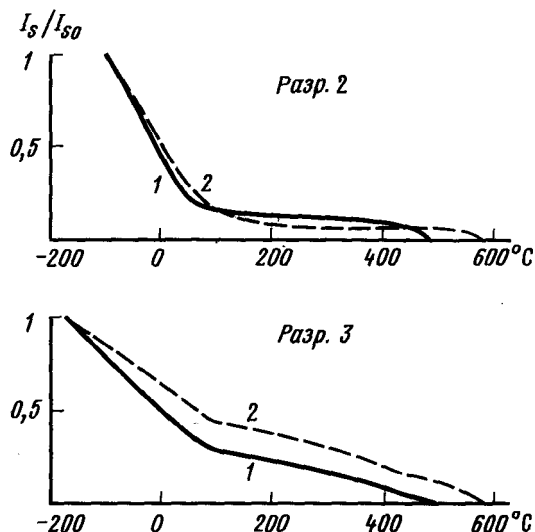
№ разреза, почва, горизонт	Магнитная восприимчивость		Полная намагниченность насыщения		Остаточная намагниченность насыщения		Постоянная магнитной вязкости S_v , э	Изменение показателя суперпарамагнетизма $K_{спм}$, %
	$\chi \cdot 10^{-6}$, CGSM	$\Delta \chi$, %	$I_s \cdot 10^{-3}$, Гс	ΔI_s , %	$I_{rs} \cdot 10^{-3}$, Гс	ΔI_{rs} , %		
2. Гумус-карбонатная, A_{II}	<u>39</u> 25	56	<u>64</u> 34	88	<u>2.4</u> 1.7	41	<u>1.4</u> 3.0	45
3. Гумус-карбонатная, A_{II}	<u>71</u> 59	-	<u>149</u> 129	15	<u>5</u> 3	67	<u>0.6</u> 0.9	90
3. Гумус-карбонатная, В	<u>96</u> 79	21	<u>176</u> 186	-	<u>6.1</u> 5.8	-	Не опр.	90
16. Желтая псевдоподзолистая, A_{II}	<u>122</u> 119	-	<u>162</u> 155	-	<u>8.7</u> 9.7	11	Не опр.	35
17. Желтая псевдоподзолистая, A_{II}	<u>40</u> 36	11	<u>85</u> 72	15	<u>5.3</u> 4.6	15	Не опр.	80
31. Краснозем, A_{II}	<u>436</u> 413	-	<u>1080</u> 920	17	<u>40</u> 38	-	<u>1.9</u> 1.2	43
34. Краснозем, A_{II}	<u>333</u> 120	177	<u>338</u> 153	120	<u>31</u> 10	210	<u>4.1</u> 3.7	18

Примечание. В числителе магнитные параметры почвы после обработки пергидролем, в знаменателе — до обработки.

Прочерки в таблице означают, что разница < 10 %.

Рис. 40. Термомагнитные кривые гумус-карбонатных почв

1 - до действия пергидроля, 2 - после действия пергидроля



ную вязкость: она снизилась наполовину. Все эти факты показывают, что в гумус-карбонатной почве с высоким содержанием гумуса существенно изменился минеральный состав оксидов железа. Произошла раскристаллизация супермагнитных кристаллов оксидов железа (снижение показателя суперпарамагнетизма), в том числе и раскристаллизация частиц магнетита (рост температуры Кюри, рост изотермических магнитных параметров и снижение постоянной магнитной вязкости).

В эродированной гумус-карбонатной почве из разреза 3 с низким содержанием гумуса (1,5-2,9 %) превращение соединений железа под действием пергидроля было слабее. В то же время надо отметить возрастание температуры Кюри (см. рис. 40) и снижение на треть магнитной вязкости. Оба эти факта можно объяснить укрупнением кристаллов магнетита.

В желтых псевдоподзолистых почвах влияние пергидроля на соединения железа также зависило от уровня гумусированности. В почва из разреза 16, где гумуса больше (1,8 %), эти изменения были значительнее, в частности, произошло сильное снижение показателя супермагнетизма - до 1/3 от исходного значения.

В красноземных почвах состав и свойства соединений железа изменились сильно. Укрупнение слабоокристаллизованных соединений железа нашло отражение в снижении показателя супермагнетизма на 18-43 %.

В образце краснозема из пахотного горизонта разреза 31 после перекисидации фиксируется новообразованный магнетит с более высокой точкой Кюри - 550 °C против 480 °C в контроле (рис. 41). Магнитная вязкость возросла в полтора раза; новообразованные кристаллы оказа-

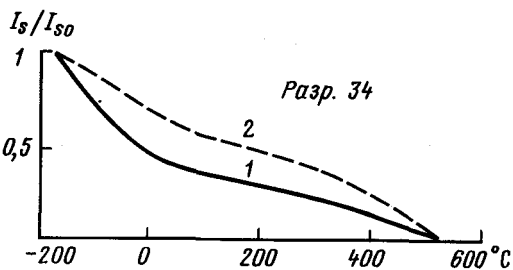


Рис.41. Термомагнитные кривые красноземных почв

1 - до действия пергидроля, 2 - после действия пергидроля

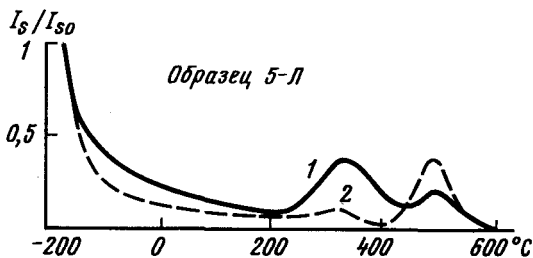
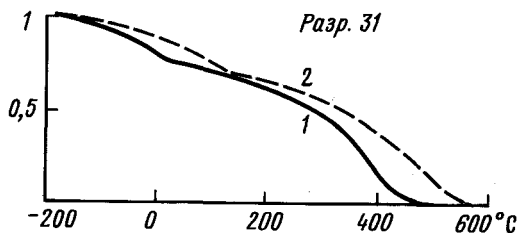
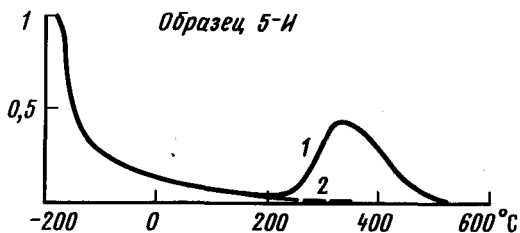
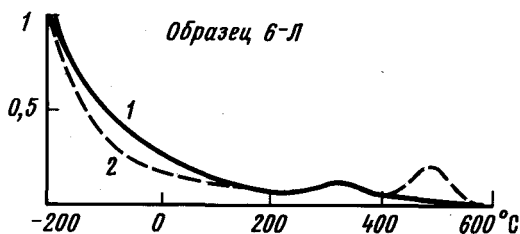


Рис.42. Термомагнитные кривые бурых почв

1 - до действия пергидроля, 2 - после действия пергидроля



лись более дисперсными [64] .

Пероксидация образца из краснозема разреза 34 привела к сильному, двух-трехкратному росту изотермических магнитных параметров: магнитной восприимчивости, полной и остаточной намагниченности насыщения. Это можно объяснить новообразованием частиц магнетита. При этом температура Кюри не изменилась, т.е. новообразованный магнетит по термомангнитным свойствам не отличается от исходного магнетита.

Рассмотрим теперь результаты действия окисления гумуса на оксиды железа в бурой лесной почве Литвы. На магнитотермограммах бурой лесной почвы из пахотного горизонта видны один или два пика намагниченности (рис.42). Первый пик фиксируется в диапазоне 330–360 °С, второй – в диапазоне 480–500 °С. Температура первого пика характерна для фазовых переходов лепидокрокит-маггемит-гематит [42] . Температура второго пика характерна для фазовых переходов сидерит-магнетит [8] .

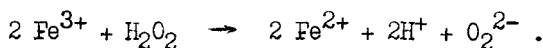
Магнитотермограммы бурой почвы, снятые до и после окисления гумуса, существенно различаются. Так, у образца 5-Л (см.рис.42) отмечено после окисления гумуса снижение первого пика намагниченности и рост второго, высокотемпературного пика, который отсутствовал у исходного образца. Видимо, ионы Fe^{3+} , входившие в состав лепидокрокита, благодаря восстанавливающему действию органических компонентов редуцировались до Fe^{2+} и на основе их синтезировался сидерит $FeCO_3$. Следует указать, что бурая лесная почва Литвы сформировалась на карбонатной морене и содержит карбонаты, необходимые для синтеза сидерита.

На образец 5-И бурой почвы пероксидация повлияла несколько по-иному. На термомангнитограмме исчез пик в районе 350 °С, относящийся к лепидокрокиту. При этом образование второго пика намагниченности не зафиксировано. Таким образом, из ионов Fe^{3+} , входивших в состав лепидокрокита, образовался не сидерит, как в других образцах бурой лесной почвы, а неидентифицированное парамагнитное соединение железа. О слабых магнитных свойствах новообразованного соединения свидетельствует снижение на треть величины магнитной восприимчивости, а также снижение полной и остаточной намагниченности насыщения после пероксидации образца 5-И. Таким образом, в бурой лесной почве из продукта растворения лепидокрокита в присутствии органических восстановителей образуется либо сидерит, либо какое-то неустоявшееся соединение железа.

Общим для всех исследованных почв является образование соединений, содержащих двухвалентное железо: сидерита $FeCO_3$ или магнетита Fe_3O_4 . Следовательно, деструкция гумуса ведет к редукции железа и к синтезу двухвалентных соединений, в том числе сильномагнитного магнетита. За счет чего происходит редукция железа? Восстановителем, очевидно, является углерод, который при окислении органического вещества меня-

ет валентность.

Кроме того, имеет значение восстанавливающее действие пергидроля на трехвалентное железо. Ранее установлено, что на определенном этапе разложение перекиси водорода сопровождается восстановлением ионов железа. Реакцию схематически можно записать следующим образом [47]:



Как видно, обработка перекисью водорода влияет на различные почвенные компоненты. Прежде всего отметим хорошо известный факт разрушения пергидролем свободных органических веществ и некоторых продуктов их взаимодействия с минеральной частью, в том числе деструкцию легкоокисляемых комплексно-гетерополярных солей железа. Благодаря этому пероксидация почвы моделирует происходящий в природных условиях процесс деструкции органических солей железа. Но полностью отнести этот эффект за счет процесса распада органических солей и последующей конденсации атомов железа в новые соединения нельзя.

Дело в том, что одновременно в обрабатываемой перекисью почве возможно протекание другого процесса: растворение дисперсных слабоокристаллизованных оксидов, в том числе лепидокрокита, с последующей перекристаллизацией соединений железа. Разделить оба процесса трудно. Поэтому опыт по пероксидации почв нельзя рассматривать как безупречную модель синтеза новых соединений железа в результате распада продуктов органо-минерального взаимодействия: для этого необходимо учесть попутный эффект растворяющего действия пергидроля на тонкие кристаллы оксидов железа. Проведенные опыты с перекисью водорода показали, что действие ее на соединения железа очень сильно и это позволяет сделать определенный методический вывод. Он состоит в том, что использование пергидроля при подготовке к минералогическому анализу приводит к существенному изменению исходного состояния и содержания оксидов железа и поэтому такая подготовка должна быть в каждом случае мотивирована.

Для разрушения органических веществ при подготовке или к рентгеноструктурному анализу применяют также обработку почвы сильными щелочами [108]. Мы провели модельные опыты, чтобы исследовать последствия щелочной атаки на почвенные оксиды железа.

В свободном состоянии в почве находится лишь небольшая часть гумусовых веществ, в основном органическое вещество связано с минеральной частью почвы. Для выделения и активизации органических веществ необходимо нерастворимые соединения превратить в растворимые. Обычно для этой цели применяют щелочную обработку растворами KOH, NaOH, NH₄OH. В наших опытах применяли 0,1 N KOH.

В первой серии опытов изучали, как деструкция органического вещества в условиях переувлажнения почвы сказывается на разрушении ис-

ходных магнетиков; во второй серии опытов - как деструкция органического вещества влияет на синтез ферримагнетиков в условиях кратковременного увлажнения и последующего иссушения почвы.

Все опыты проводили с почвами подзолистого ряда из еловой и дубовой парцелл. В первой серии опытов образцы почвы насыщали раствором щелочи до полной влагоемкости, а затем по мере испарения влаги добавляли воду, чтобы сохранить почву полностью водонасыщенной. Прибором ИМБ-2 ежедневно измеряли магнитную восприимчивость почвы. Измерения вели в течение трех недель.

В условиях переувлажнения Fe-органические соединения, разрушаемые щелочью, заметно снизили магнитную восприимчивость почвы (рис.43). Эффект снижения χ прямо зависел от исходного содержания в почве органического вещества. В подстилке из ельника, наиболее богатой органическим веществом, восприимчивость к концу опыта снизилась сильно - на $28 \cdot 10^{-6}$ CGSM. За тот же срок восприимчивость почвы из горизонта A1A2 уменьшилась на $8 \cdot 10^{-6}$, а из подзолистого горизонта - всего на

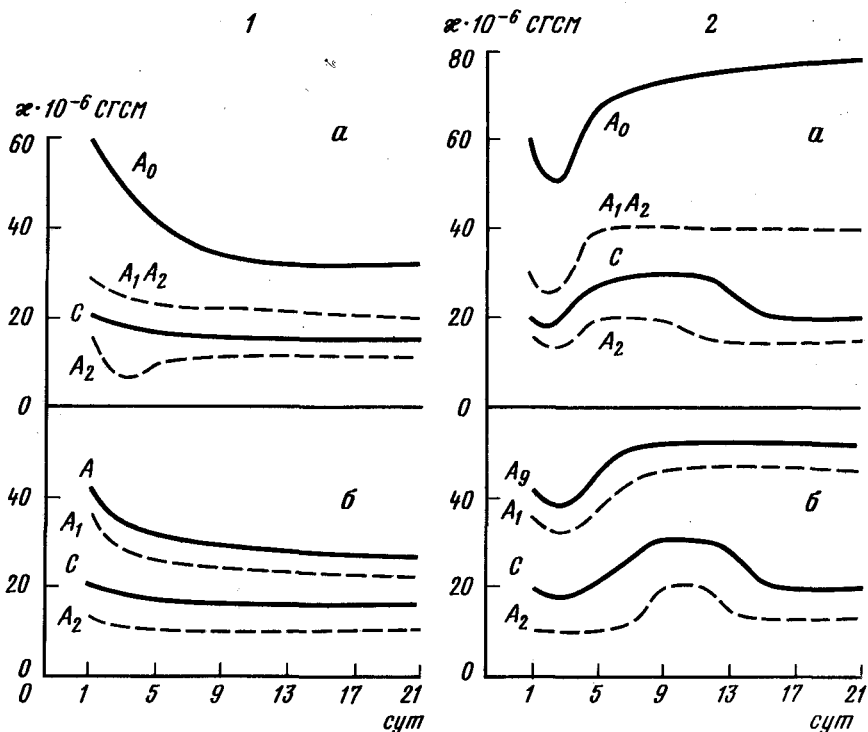


Рис.43. Кинетика магнитной восприимчивости почвы, обработанной щелочью

1 - переувлажнение, 2 - высыхание после увлажнения;
а - ельник, б - дубрава

$2 \cdot 10^{-6}$ СГСМ. В подстиляющем тяжелом суглинке с содержанием углерода 0,2 % магнитная восприимчивость снизилась незначительно – на $3 \cdot 10^{-6}$.

Аналогичная зависимость отмечена для почвы из дубравы. Здесь сильное снижение восприимчивости произошло в гумусированных горизонтах А и А1, соответственно на $14 \cdot 10^{-6}$ и $11 \cdot 10^{-6}$. В подзолистом горизонте Э уменьшилась на $4 \cdot 10^{-6}$. Подсчет показал, что между исходным содержанием углерода и абсолютным снижением восприимчивости обеих почв к концу опыта имеется высокий положительный коэффициент корреляции ($r = 0,84$).

По окончании опыта определили оставшееся количество углерода в почве. Во всех образцах почвы содержание углерода упало по сравнению с исходным: на 1–2 % в почве из ельника; на 0,5–1 % в почве из дубравы. В подстиляющем суглинке содержание углерода уменьшилось всего на 0,03 %.

Первая серия опытов показала, что в водонасыщенном состоянии реакция синтеза ферримagnetитов в почве не идет. Больше того: идет разрушение носителей магнетизма почвы.

Во второй серии в начале опыта почвы увлажняли 0,1 N раствором КОН до полной влагоемкости, после чего почва высыхала при комнатной температуре. В начале опыта при высокой влажности происходило разрушение ферримagnetитов. На вторые сутки восприимчивость еловой подстилки снизилась на $10 \cdot 10^{-6}$. По мере подсыхания подстилки ее восприимчивость начала расти, через четверо суток достигла исходного значения и продолжала рост до 18 сут. После этого восприимчивость еловой подстилки стабилизировалась: приращение χ по сравнению с начальной величиной составило $18 \cdot 10^{-6}$. В почве из горизонта А1А2 в начале опыта также отмечено снижение χ , но небольшое – на $3 \cdot 10^{-6}$. Затем начался синтез ферримagnetитов, восприимчивость почвы стала расти и достигла максимального приращения на $10 \cdot 10^{-6}$ по сравнению с исходным значением. Магнитная восприимчивость почвы из подзолистого горизонта в начале опыта уменьшилась, затем ненадолго возросла и через 10 сут упала до исходного уровня. Сильное возрастание восприимчивости отмечено у подстиляющего суглинка (на $10 \cdot 10^{-6}$). Но синтезированные ферримagnetиты оказались неустойчивыми к дальнейшему окислению. Через 15 сут восприимчивость подстиляющей породы снизилась до начального значения.

Синтез ферримagnetитов, хотя в меньшей степени, произошел и в почве из дубравы. Так же как в почве из еловой парцеллы, здесь рост восприимчивости начался через 2–3 сут после начала опыта. Восприимчивость гумусированных горизонтов почвы из дубравы через 9 сут увеличилась по сравнению с начальным значением на $(9+11) \cdot 10^{-6}$. Синтезированные ферримagnetиты оказались стабильными: магнитная восприимчивость сохранялась на достигнутом уровне до конца наблюдений. В почве из подзолистого горизонта отмечено вначале небольшое снижение вос-

приимчивости. По мере подсыхания α росла и достигла максимального приращения, равного $6 \cdot 10^{-6}$. После этого новообразованные ферримангнетики стали окисляться – началось снижение восприимчивости вплоть до исходного уровня.

По окончании второй серии опытов определили содержание углерода в почве. Количество углерода уменьшилось примерно на 1–2 % в почве из ельника и на 0,5–1 % в почве из дубравы.

Вторая серия опытов позволяет сделать следующие выводы. Образование ферримангнетиков идет в короткий период – при переходе от увлажнения к иссушению. Этап образования ферримангнетиков протекает быстрее в почвах из подзолистого горизонта и медленнее в гумусированных горизонтах.

В период иссушения синтез ферримангнетиков прекращается. Это соответствует предполагаемой роли ионов Fe^{2+} в синтезе ферримангнетиков: закисные соединения железа способны принимать участие в реакциях образования магнетита до тех пор, пока в почве сохраняется высокая влажность. О таком механизме синтеза магнетита указывал Ф.В.Чухров с соавторами: "... при медленном течении окисления закисного железа образуется магнетит (преимущественно в щелочной среде)" [27].

Выводы

1. В накоплении гумуса роль оксидов железа проявляется при формировании продуктов органо-минерального взаимодействия. Образование этих продуктов способствует сохранению гумуса и является неотъемлемой частью высокопродуктивных почв.

В накоплении гумуса участвуют комплексно-гетерополярные соли, содержащие ионы железа, и высокомолекулярные кислоты гуматного типа. Такую же роль исполняют сорбционные комплексы, в которых минеральная часть представлена гидроксидами железа. Они менее подвижны, чем комплексно-гетерополярные соли. Наименее подвижную форму представляют глино-железо-гумусовые комплексы, в которых органическое вещество (гумин) прочно связано с минеральной частью.

2. Количество гумуса в почве определяется соотношением двух противоположно направленных процессов: образования и распада гумусовых кислот и продуктов их взаимодействия с минеральной частью почвы. Возможно, что при распаде комплексно-гетерополярных солей ионы железа освобождаются и из них формируются высокодисперсные оксиды, в том числе сильномагнитные: магнетит и маггемит.

В плодородных высокогумусированных почвах Западной Грузии наблюдается значительный рост магнитных параметров в гумусовых горизонтах. По сути дела профильные кривые магнитной восприимчивости и намагниченности насыщения повторяют кривые содержания гумуса. В неплодородных слабогумусированных почвах отмечено снижение одного или обоих

магнитных изотермических параметров в гумусовом горизонте, что обусловлено, видимо, слабой интенсивностью распада Fe-органических комплексов вследствие их дефицита.

3. Медленное окисление гумуса с помощью перекиси водорода приводит к существенному изменению в составе и свойствах оксидов железа. Опыты, поставленные с бурными лесными почвами северо-востока Литвы и различными почвами Западной Грузии, показали полное или частичное растворение лепидокрокита и синтез соединений, содержащих двухвалентное железо: сидерита (FeCO_3) и магнетита (Fe_3O_4).

Разрушение металлоорганических соединений щелочью в условиях переувлажнения приводит к разрушению сильномагнитных минералов. В условиях увлажнения и последующего высыхания почвы происходит синтез сильномагнитных соединений, которые сохраняются под защитой органического вещества. В образцах с низким содержанием органики новообразованные ферримангетики оказались нестабильными.

Таким образом, химическое воздействие, которому подвергаются почвенные образцы при подготовке к минералогическим исследованиям, приводит к серьезным изменениям в составе и свойствах оксидов железа. Поэтому целесообразно использовать такие физические методы, которые не требуют химической подготовки.