

## Глава 2 МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОЧВЕННЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Существующие методы изучения оксидов железа можно разделить на две группы: химические и физические. Деление такое, конечно, условно. Например, такой физический метод, как дифференциальный рентгеноструктурный анализ оксидов железа, базируется на химической обработке почвы. Тем не менее разделение методов удобно для целей изложения.

### ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Химические методы анализа оксидов железа привлекают исследователей своей доступностью. Кроме того, они дают количественную оценку форм соединений железа.

Путем химических экстракций выделяют следующие формы соединений железа [35] : 1) сильно- и слабокристаллизованные соединения; 2) неорганические и железоорганические аморфные соединения.

Содержание железа в составе аморфных соединений определяют после обработки почвы оксалатом аммония по Тамму ( $Fe_0$ ). Количество железоорганических соединений железа определяют после обработки почвы пирофосфатом калия по Баскомбу. Разница дает содержание неорганических аморфных соединений.

Валовое содержание свободных несиликатных соединений железа определяют с применением дитионит-цитрат-бикарбоната по Мера-Джексоу ( $Fe_d$ ). Количество окристаллизованных соединений железа определяют по разнице  $Fe_d - Fe_0$ . Схема фракционирования соединений железа по С.В.Зонну показана на рис.7.

Интерес к химическому фракционированию соединения железа не уменьшается. Недавно появилась новая схема фракционирования соединений железа, предложенная Е.Жинро [104] .

Сопоставим схемы, предложенные С.В.Зонном (рис.7) и Е.Жинро (рис.8). Общим является признание того факта, что дитионит-цитрат-бикарбонат по Мера-Джексоу извлекает несиликатные, свободные соединения железа, а пирофосфат калия по Баскомбу - железо из органо-минеральных комплексов. Кроме того, в обеих схемах присутствует обработка оксалатом аммония. В интерпретации ее действия имеется разногласие. В соответствии с Зонном, оксалат аммония экстрагирует аморфные соединения железа, тогда как по Жинро - слабокристаллизованные соединения. Учитывая данные о сильной растворимости оксалатом аммония таких минералов, как ферригидрит или дисперсный гетит, характеризующихся крис-

таллическим строением, хотя и слабоупорядоченным, есть основание допустить, что трактование части оксалатнорастворимых соединений железа как слабоокристаллизованных предпочтительнее. Отметим также отсутствие в схеме Кинро дитионитовой обработки по Баскомбу, которая по схеме Зонна позволяет различать слабо- и сильноокристаллизованные формы.

сили-катные	свободные			
	сильноокристаллизованные	слабоокристаллизованные	аморфные	
			не связанные с гумусом	связанные с гумусом
		валовое		
	дитионит — цитрат — бикарбонат			
		дитионит — уксуснокислый		пирофосфат калия
				оксалат аммония

Рис.7. Группы и формы соединений железа по С.В.Зонну [35]

минеральные				органо-минеральные	органические		гумины	
сили-катные	оксиды		аморфные	комплексы				
	сильноокристаллизованные	слабоокристаллизованные		гидроксидные		хелаты		
				тип II	тип I	фульваты	гуматы	
						валовое		
аллофаны	$Fe_3O_4$			дитионит — цитрат — бикарбонат				
	$FeOOH$			оксалат аммония				
			ЭДТА					
						пирофосфат		
						тетраборат		

Рис.8. Группы и формы соединений железа по Е.Кинро [104]

Есть еще одно отличие. В схеме С.В.Зонна лишь одна из пяти форм характеризует соединения железа с органикой. В схеме Кинро железорганические хелаты и сорбционные комплексы составляют четыре из восьми форм соединений железа. Впрочем, из этих четырех форм практически дифференцируются только две: извлекаемые пирофосфатом и извлекаемые тетраборатом. Эти формы могут нести важную информацию о роли органического вещества в процессах преобразования железосодержащих минералов, о роли железа в связывании и накоплении гумуса, в агрегатобразовании и др.

Экстрагируемость свободного железа  
дитионит-цитрат-бикарбонатом

Рассмотрим вначале растворимость свободного железа с помощью дитионит-цитрат-бикарбонатной обработки (ДЦБ) по Мера-Джексону. В целом это воздействие сравнительно селективно по отношению к оксидам железа. Тем не менее, надо учитывать две особенности дитионитовой обработки.

Во-первых, происходит частичное разрушение богатых железом силикатов: железистых хлоритов, нонтронитов. Поэтому в почвах, где преобладают ожелезненные силикаты, обработка дитионит-цитрат-бикарбонатом дает погрешность в сторону завышения за счет извлечения силикатного Fe. С этой особенностью ничего сделать нельзя - реактива, более селективного к свободным соединениям железа, неизвестно. Поэтому приходится мириться с частичным разрушением ожелезненных силикатов.

Во-вторых, возможно неполное растворение дитионит-цитрат-бикарбонатом свободных соединений железа.

Рассмотрим подробнее действие дитионит-цитрат-бикарбоната на оксиды железа. Обнаружено, что ДЦБ плохо растворяет магнетит: по данным Ротона [123], растворялось не более 5% литогенного магнетита в почве.

В.Ф.Бабанин [3] исследовал изменение магнитной восприимчивости почв после воздействия ДЦБ (табл. 4).

Таблица 4

Изменение магнитной восприимчивости почв после обработки дитионит-цитрат-бикарбонатом по Мера-Джексону [3]

Почва	Глубина, см	Магнитная восприимчивость, $\% \cdot 10^{-6}$ СГСМ	
		Исходная почва	Почва после обработки
Краснозем на зеленовидной глине	0-20	260	74
	50-60	110	46
	150-160	19	17
Краснозем на галечнике	0-15	420	320
	50-60	360	290
	150-160	450	460
Чернозем Светло-каштановая	0-20	52	12
	10-34	45	11
	39-63	24	12
	130-190	13	12

Как видно из данных таблицы, отмечается снижение магнитной восприимчивости за счет растворения сильномагнитных минералов. Но в образце краснозема на галечнике, отобранном с глубины 150-160 см, име-

ется рост восприимчивости, несмотря на то, что из него извлечено 32 % железа (от валового). Это увеличение магнитной восприимчивости связано с новообразованием сильномагнитных оксидов железа после растворения слабомагнитных соединений. Рост восприимчивости после обработки дитионит-цитрат-бикарбонатом можно рассматривать как указание на то, что свободное железо удалено из почвы не полностью.

В некоторых горизонтах аллювиальных лугово-болотных почв отмечается превышение содержания железа, экстрагируемого по Баскомбу, над количеством Fe, экстрагируемого по Мера-Джексону. Так, по данным Л.Ф.Трухиной [65], в разрезе 26 в гор.А1 и  $V_g$  содержание  $Fe_2O_3$  по Баскомбу составляло 4,77 и 5,87 %, против 4,31 и 5,62 % по Мера-Джексону. В разрезе 33 в гор.А1 и  $V_g$  было 3,83 и 3,93 %  $Fe_2O_3$ , против 3,28 и 3,36 % по Мера-Джексону. Превышение Fe, извлеченного по Баскомбу, означает невозможность подразделения окристаллизованного железа: количество сильноокристаллизованных соединений железа становится величиной отрицательной. Видимо, вытяжка по Баскомбу извлекает железа больше, чем по Мера-Джексону в связи с большим содержанием в лугово-болотных почвах железоорганических комплексов, разрушаемых пирофосфатом калия, но слабо затрагиваемых дитионит-цитрат-бикарбонатом по Мера-Джексону. Таким образом, данные пойменные почвы представляют пример неполного растворения свободных соединений железа дитионит-цитрат-бикарбонатом по Мера-Джексону.

Аналогичные результаты получили Р.Тейлор и У.Швертман [139], изучая растворимость железистых конкреций, извлеченных из красноземных, подзолистых и латеритных почв Австралии. Эффективность дитионит-цитрат-бикарбонатной обработки была незначительна: из немагнитных конкреций удалено в среднем 18,4 %, из магнитных конкреций еще меньше: 15,1 % Fe. Выход железа был усилен при последующей обработке конкреций 5 N раствором соляной кислоты. Кислотная атака оказалась особенно успешной для разрушения магнитных конкреций: количество экстрагированного кислотой Fe превышало количество дитионитрастворимого Fe в среднем вдвое. Авторы [139] объясняют слабую растворимость дитионитом магнитных конкреций присутствием в них нестехиометрического магнетита, содержащего определенное количество  $Fe^{2+}$ .

Таким образом, в некоторых почвах и их фракциях свободные соединения железа не полностью извлекаются дитионит-цитрат-бикарбонатом по Мера-Джексону.

#### Растворимость железа оксалатом аммония

Рассмотрим растворимость неорганических соединений железа оксалатом аммония. Анализ показывает, что эти соединения явно неоднородны по своей минералогии.

## Растворимость оксидов железа

С одной стороны, оксид аммония растворяет оксиды железа. Так, практически полностью растворяется ферригидрит: для него отношение  $Fe_0/Fe_d$  очень высоко: 0,8-0,97 [35,84]. Хорошо растворяется оксид аммония дисперсный почвенный гетит. Исследования В.Ф.Бабанина [4] показали, что частицы гетита тоньше 15 нм в составе болотной руды более чем на 4/5 растворимы в оксиде аммония. С.Н.Белозерский с соавторами [10] отметил полное растворение гетита из подзолистой поверхностно-глеевой почвы.

Ф.Ротон с соавторами [123] анализировал растворимость в оксиде аммония литогенного магнетита в почвах и осадках из бассейна р.Майами, штат Огайо, США. Подсчеты показали, что растворяется до 20 % сравнительно крупнозернистого обломочного магнетита.

Магнитные измерения позволяют оценить действие оксидата аммония на растворимость магнетита. Ю.А.Смирнов [60] установил, что частицы магнетита менее 10 мкм значительно сильнее растворяются реактивом Тамма, чем реактивом Мера-Джексона. После обработки по Тамму магнитная восприимчивость магнетита снизилась с 0,06 до 0,025 СГСМ, тогда как после обработки по Мера-Джексона - только до 0,048 СГСМ. Ю.А.Смирнов подсчитал также коэффициенты корреляции между магнитной восприимчивостью почвы и содержанием железа - валового, а также извлекаемого реактивами Тамма и Мера-Джексона (табл.5).

Таблица 5

Коэффициенты корреляции между магнитной восприимчивостью почвы и содержанием железа: валового ( $Fe_B$ ), извлекаемого реактивом Мера-Джексона ( $Fe_d$ ) и реактивом Тамма ( $Fe_0$ ) [60]

Почва	$r(Fe_B)$	$r(Fe_d)$	$r(Fe_0)$
Мерзлотная лугово-лесная	-0,13	+0,06	+0,71
Мерзлотная дерново-таежная	-0,77	-0,02	+0,82*
Мерзлотный горный чернозем	-0,84	-0,27	+0,78
Дерново-палеоподзолистая	+0,25	+0,33	-0,32
Подзолисто-бурая лесная поверхностно-глеевая	-0,55	-0,13	+0,03
Серая лесная	+0,54	+0,60*	+0,16
Типичный чернозем	+0,23	+0,90*	+0,89*
" "	+0,20	+0,96*	+0,92*
Краснозем	-0,48	-0,42	+0,58*
Иловато-глеевая	-0,80	+0,04	+0,66

\* Достоверно с вероятностью 95 %.

Расчеты показали, что для изученных почв нет положительной значимой связи между магнитной восприимчивостью и валовым распределением железа по профилю. Таким образом, валовое железо, содержание которого определяется в основном слабомагнитными соединениями, включая Fe в составе силикатов, не связано с магнитной восприимчивостью почв. Отсутствует также прямая связь между  $\mathcal{X}$  и содержанием свободных соединений железа, где эти соединения представлены в основном слабомагнитными минералами.

При рассмотрении корреляции  $\mathcal{X}(\text{Fe}_0)$  обратим внимание на те случаи, когда наблюдается положительная связь между магнитной восприимчивостью и содержанием оксалаторастворимого железа. Это относится к магнетитсодержащим почвам: мерзлотной дерново-таежной, иловато-глеевой, мерзлотному горному и типичному черноземам и красноземам. Ю.А. Смирнов объясняет прямую связь между восприимчивостью и  $\text{Fe}_0$  растворением магнетита в оксалате аммония.

Нами исследовались изменения магнитной восприимчивости в результате воздействия на почвы оксалатом аммония по Тамму [72]. Опыты проводили на почвах Западной Грузии: бурой лесной, псевдоподзолистой, желто-псевдоподзолистой и гумус-карбонатной. На каждом типе почв образцы отбирали из двух разрезов, из 3-4 генетических горизонтов.

Результаты показали, что магнитная восприимчивость не меняется после обработки реактивом Тамма, если исходная магнитная восприимчивость меньше  $20 \cdot 10^{-6}$  СГСМ. В этом случае абсолютные изменения восприимчивости невелики и находятся в пределах точности измерения. Если же исходная магнитная восприимчивость выше  $20 \cdot 10^{-6}$  СГСМ, то обработка почвы реактивом Тамма заметно ее снижает. Максимальное снижение отмечено у бурой лесной почвы ( $\Delta\mathcal{X} = 40-75\%$ ), у остальных  $\Delta\mathcal{X} = 15-45\%$ . Эти данные говорят о том, что максимальная погрешность, видимо, имеется при определении содержания аморфного железа в бурой лесной почве.

Этот вывод можно проверить другим способом. Так, была изучена статистическая связь между количеством железа, определенным по Тамму, и исходной магнитной восприимчивостью почв. Существование положительной связи между извлекаемым железом и магнитной восприимчивостью может означать, что из данной почвы реактив Тамма извлекает тем больше железа, чем больше в почве магнетита. Для такой почвы определение количества аморфных соединений железа по Тамму будет иметь некоторую погрешность. Отрицательная корреляционная связь между извлекаемым железом и магнитной восприимчивостью, наоборот, дает основание полагать, что реактив извлекает тем больше железа, чем меньше в почве магнетита. Для этого случая определение аморфных соединений железа по Тамму, вероятно, не имеет погрешности.

Подсчет коэффициентов корреляции между количеством железа, определенным по Тамму, и магнитной восприимчивостью дал результаты, представленные в табл. 6.

Таблица 6

Связь между содержанием в почве железа, определенного по Тамму, и магнитной восприимчивостью почв\*

Почва	Fe, %	$\alpha \cdot 10^{-6}$ , СГСМ	r	r <sup>ЖЖ</sup>
Псевдоподзолистая	0,13 - 0,75	14 - 50	0,81	0,81
	0,40	25		
Желто-псевдоподзолистая	0,21 - 0,63	18 - 140	0,18	0,01
	0,44	69		
Буряя лесная	0,42 - 1,17	9 - 65	0,76	0,40
	0,80	24		
Гумус-карбонатная	0,07 - 0,52	6 - 170	-0,35	-0,21
	0,23	83		

\*В числителе - диапазон изменений величин, в знаменателе - среднее значение.

ЖЖ Частный коэффициент, исключаящий влияние органического углерода.

Судя по высоким положительным значениям коэффициентов корреляции, имеется прямая связь между содержанием железа, определенного по Тамму, и магнитной восприимчивостью в псевдоподзолистой и бурой лесной почвах. Однако этот вывод следует уточнить. При анализе корреляционных связей между двумя признаками необходимо учитывать возможность существования некоторого параметра, с которым тесно связаны эти признаки, что создает иллюзию связи их между собой. Таким ведущим параметром может быть гумус.

Известно, что органическое вещество способствует аморфному состоянию соединений железа в почве [186]. С другой стороны, гумус способствует сохранению дисперсного магнетита и маггемита. Именно влиянием гумуса объясняется высокая магнитная восприимчивость органогенных горизонтов автоморфных почв.

Чтобы исключить влияние гумуса, мы подсчитали частные коэффициенты корреляции (см. табл. 6). При исключении гумуса связи между изучаемыми признаками оказались слабее. Наиболее резко упал коэффициент корреляции для псевдоподзолистой почвы: с 0,81 до 0,01. Следовательно, в этой почве связь между содержанием железа, определенного по Тамму, и магнитной восприимчивостью оказалась не прямая, а косвенная - через посредство гумуса.

В бурой лесной почве коэффициент корреляции сохранился положительным и существенно отличался от нуля. В этой почве реактив Тамма извлекает тем больше железа, чем больше в почве магнетита. Эти данные находятся в соответствии с высоким снижением магнитной восприимчивости после обработки бурой лесной почвы реактивом Тамма.

Рассмотрим теперь влияние дисперсности магнетита на его растворимость оксалатом аммония. В связи с этим представляют интерес опыты С.С.Фаустова [66] по изучению автоморфных и гидроморфных погребенных почв. Как известно, в окислительных условиях формируются тонкие кристаллы магнетита, которые концентрируются в илистой фракции. Низкотемпературные исследования автоморфной почвы из разреза Новая Этулия (Молдавия) показали, что более 80 % кристаллов магнетита имеет диаметр менее 10 нм, а самые тонкие из них - всего 1,7 нм. Такое распределение по размерам кристаллов, как справедливо считают авторы [66], может возникнуть только в результате образования магнетита химическим путем при конденсации ионов железа, но не путем прямого превращения магнетита из других оксидов железа.

Обработка этой почвы оксалатом аммония привела к сильному снижению магнитной восприимчивости в погребенном гумусовом горизонте (рис.9). Дисперсные кристаллы почти полностью растворились оксалатом аммония.

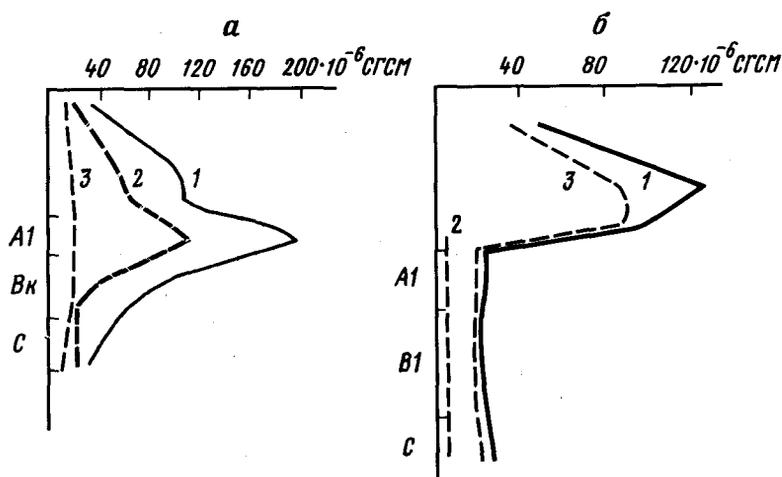


Рис.9. Распределение магнитной восприимчивости по профилю погребенных почв разреза Новая Этулия (а) и разреза Белово (б) [66]

1 - образец в целом; 2 - илистая фракция; 3 - образец после обработки реактивом Тамма

Иное положение отмечено в гидроморфной почве (разрез Белово, Приобское степное плато). Здесь магнитная восприимчивость погребенного гумусового горизонта низкая, менее  $40 - 10^{-6}$  СГСМ, она ниже, чем в вышележащем слое суглинка. У этой почвы магнитная восприимчивость ила гораздо меньше, чем у почвы в целом.

Низкие значения магнитной восприимчивости или характерны для горных пород и для почв, где синтез педогенных тонких кристаллов идет слабо, например, в гидроморфных условиях. Магнитные минералы погребенных почв из разреза Белово оказались значительно устойчивее к действию реактива Тамма: магнитная восприимчивость уменьшилась всего на 1/10. Эти, а также термомагнитные исследования подтвердили предположение о терригенной природе крупнозернистых минералов в почвах из разреза Белово. Крупные частицы магнетита слаборастворимы в оксалате аммония, возможно, за счет их лучшей окристаллизованности.

Оценивать степень растворимости кристаллов магнетита кислым оксалатом аммония удобно с помощью такого выражения:

$$\Delta \chi_{\text{окс}} = 100 \% (\chi_{\text{исх}} - \chi_{\text{окс}}) / \chi_{\text{исх}},$$

где  $\chi_{\text{исх}}$  и  $\chi_{\text{окс}}$  - удельная магнитная восприимчивость исходного образца и после воздействия оксалатом аммония, выраженная в СГСМ·см<sup>3</sup>/г.

С использованием данной характеристики были проанализированы несколько разрезов подзолисто-желтоземных почв влажных субтропиков Грузии<sup>1</sup> (рис. 10). Эти почвы характеризуются близким залеганием грунтовых вод. Благодаря слабой дренированности подзолисто-желтоземные почвы имеют разнообразные признаки оглеения, в том числе железистые конкреции в верхней и средней частях профиля.

Разрез ЧЗК на низкой новочерноморской террасе (с.Киндиги) вскрывает почвенный профиль с мощным орштейновым (плинтитовым) пластом, который подстилается пестроцветной глиной.

По магнитной восприимчивости плинтитовый слой не дифференцируется;  $\chi = (8+14) \cdot 10^{-6}$  СГСМ·см<sup>3</sup>/г. Но наблюдается различие в растворимости железистых минералов оксалатом аммония. В верхней части плинтита не было изменения магнитной восприимчивости после действия реактивом Тамма:  $\Delta \chi_{\text{окс}} = 0$ . В то же время в средней части плинтита, видимо, содержится некоторое количество дисперсного оксалаторастворимого магнетита:  $\Delta \chi_{\text{окс}} = 32 \%$ . Магнитные измерения показали высокую значимость педогенных признаков подплинтитового горизонта на глубине 75-85 см, где отмечен максимум  $\chi (70 \cdot 10^{-6}$  СГСМ·см<sup>3</sup>/г) и  $\Delta \chi_{\text{окс}} (60 \%)$ . Видимо, подплинтитовый горизонт формировался в условиях инфильтрации железосодержащего раствора. В этом горизонте происходило выпадение Fe на поверхности глинистых частиц, составляющих значительную долю среди минералов подстилающей породы. Таким образом можно объяснить формирование высокодисперсных сильномагнитных Fe - минералов, что нашло отражение в росте  $\chi$  и высокой оксалатной растворимости магнетиков.

Разрез I4M на второй террасе р.Мокви характеризует текстурно-дифференцированную почву с заметным оглеением, подстилаемую тяжелой глиной, над которой лежит твердый орштейновый плинтитовый слой. Профильное распределение магнитной восприимчивости в этом разрезе весь-

1 Исследования проводились совместно с Л.Г.Мачавариани.

ма неоднородно. Низким значением восприимчивости ( $20 \cdot 10^{-6}$ ) выделяется гумусовый горизонт, повышенные значения  $\chi = 50 \cdot 10^{-6}$  имеет плинти-  
 товый слой. С глубины 90 см удельная магнитная восприимчивость резко  
 возрастает до  $260 \cdot 10^{-6}$  СГСМ·см<sup>3</sup>/г. Данные магнитной восприимчивости  
 отражают литологическую неоднородность профиля. В то же время такие  
 формы железа как валовое, дитионитрастворимое и оксалаторстворимое  
 не показали существенных вариаций в этом профиле.

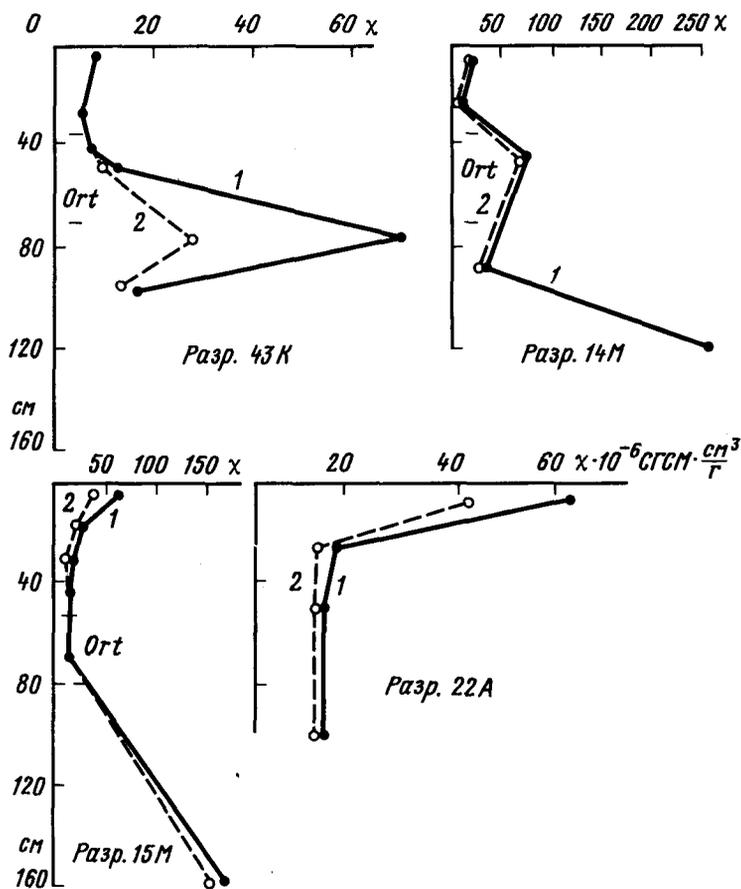


Рис.10. Изменение по профилю подзолисто-желто-  
 земных почв Западной Грузии значений исходной удельной  
 магнитной восприимчивости (1) и восприимчивости после  
 действия на почву реактива Тамма (2)

По всему разрезу магнитные соединения железа почти не растворимы оксалатом аммония, что отражает их высокую окристаллизованность, свойственную кристаллам, формирующимся в гидроморфных условиях.

Разрез I5, заложенный в пониженной части террасы, характеризуется повышенной влажностью и большим количеством конкреций (свыше 20 %) в гумусовом горизонте. Комплекс свойств (микроморфология, гранулометрия и др.) диагностируют смену наносов в этом разрезе на глубине 100 см.

Двулученность почвообразующего материала подтверждается распределением магнитной восприимчивости по профилю. С метрового слоя происходит возрастание восприимчивости с 20 до  $170 \cdot 10^{-6}$  ГСМ $\cdot$ см<sup>3</sup>/г. Характерно изменение восприимчивости после оксалатной обработки. В верхней части профиля сконцентрирован дисперсный оксалаторастворимый магнетит:  $\Delta \chi_{\text{окс}}$  достигает 40 %. В нижней части профиля магнетит крупнозернистый, слабо растворимый реактивом Тамма:  $\chi_{\text{окс}} = 6$  %.

Разрез 22А в пойме р.Кодори отличается небольшим оглеением: в гумусовом горизонте мало конкреций, орштейновый горизонт плохо выражен. По магнитной восприимчивости профиль разреза 22А характеризуется как автоморфный, с максимумом восприимчивости в верхнем горизонте, где  $\chi = 60 \cdot 10^{-6}$  ГСМ $\cdot$ см<sup>3</sup>/г. Однако снижение восприимчивости после действия на почву реактивом Тамма ( $\Delta \chi_{\text{окс}} = 32$  %) недостаточно велико, чтобы рассматривать данный профиль как чисто автоморфный. Не очень большое снижение восприимчивости после действия реактивом Тамма отражает вклад гидроморфизма в рост зерен оксидов железа, в том числе зерен магнетита.

В целом сравнительно слабое снижение магнитной восприимчивости после действия реактива Тамма ( $\Delta \chi_{\text{окс}} < 60$  %) говорит о гидроморфизме подзолисто-желтоземных почв Западной Грузии.

Подчеркнем, что повышенная растворимость магнетита в оксалате аммония явно обязана содержанию  $\text{Fe}^{2+}$ . Скорость растворения оксидов железа значительно повышается, когда в кислый раствор оксалата аммония до начала экстракции добавляют  $\text{Fe}^{2+}$ . У.Швертман установил, что гетит-содержащие зерна полностью растворялись данным реактивом, если в них присутствовал сидерит как источник  $\text{Fe}^{2+}$ . Р.Тейлор и У.Швертман [139] выявили высокую растворимость педогенного высокодисперсного магнетита в кислом оксалате аммония. Авторы объясняют повышенную растворимость каталитическим действием  $\text{Fe}^{2+}$ , содержащимся в магнетите.

#### Растворимость железосодержащих алюмокремнегелей

Оксалат аммония растворяет также алюмокремнегели [144], высвобождая железо, находящееся в этих полимерных аморфных образованиях. Алюмокремнегели распространены в тех почвах, где в результате химического и биохимического выветривания минералов высвобождаются одновременно атомы Si, Al и Fe. Алюмокремнегели захватывают атомы железа и по-

лимеризуются. Таким путем образуются протоимоголитовые аллофаны, обогащенные железом, в составе конкреций из подзолов [97]. Аллофаны и имоголиты характерны и для почв на вулканических пеплах.

Отметим также высокую растворимость в оксалате аммония железосиликатов - ферригизингеритов, имеющих формулу  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В минералах ферригизингеритовой серии молекулярное отношение  $\text{SiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$  переменное и высокое: от 2 до 4 [101]. Эти минералы иногда рассматривают как субстрат для монтмориллонита в черных слитых почвах. Минералы этой серии также можно отнести к кремнегелям, богатым железом.

В соответствии с законом кристаллохимии, гели формируются не любыми полиэдрами, а только теми, которые заполняют пространство определенным образом. В частности, координационные полиэдры в гелях соединяются общими вершинами, но не ребрами и не гранями. Пространственная структура геля образуется за счет того, что координационный полиэдр имеет по меньшей мере три общие вершины с соседними. Этим условиям удовлетворяют полиэдры на основе Si, Al, P, B, но не Fe [53]. Аморфное строение обусловлено в первую очередь расположением Si-тетраэдров, которые соединяются вершинами [53]. В то же время Fe - октаэдры в оксидах соединяются в основном гранями, обеспечивая плотную упаковку и кристаллическое строение оксида [27]. Поэтому оксиды железа образуют кристаллические тела, хотя и разной степени упорядоченности.

В почвах аморфное строение гелей обязано преимущественно участию полимеров кремнезема и глинозема в процессе роста частиц. Стабильные гели состава  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  обычно связаны с поверхностью минералов [138]. Прочная связь с глинистыми частицами обуславливает сохранность гелей в аморфном состоянии. Стабильности данных зольей и гелей препятствует содержание в них железа [96]. Начиная с некоторого уровня присутствие железа дестабилизирует алюмокремнегели. Поэтому содержание Fe в них не превышает определенного порога.

В алюмокремнегелях железо распределено не хаотично, а образует кластеры - зерна гидроксидов. Эти зерна отличаются высокой дисперсностью. Они сохраняются в почве также благодаря защите полимеров органической и неорганической природы. Поэтому трудно провести четкую границу между алюмокремнежелезогелями и дисперсными частицами оксидов железа, стабилизированными кремнеземом. Все же они должны различаться по величине отношения Si:Fe. В алюмокремнежелезогелях это отношение выше, чем в оксидах железа. Установление аналитических различий между этими двумя классами соединений железа представляется важным, так как физико-химическая активность железа в составе алюмокремнежелезогелей, которые относятся к классу алюмосиликатов, ниже, чем активность оксидов Fe с примесью кремнезема.

Поскольку аллофаны (кремнегели) хорошо растворимы в оксалате аммония, в аллофановых почвах наблюдается положительная связь между

содержанием  $Fe_0$  и  $Si_0$ . Нами подсчитаны коэффициенты корреляции для  $Fe_0$  и  $Si_0$  в аллофановых и неаллофановых почвах северо-востока Японии, исходные данные взяты из [137]. Для аллофановых почв  $r = 0,81$ , достоверно при вероятности 99%. В этих почвах, видимо, большое количество оксалаторастворимого железа входит в состав аллофанов. Напротив, в неаллофановых почвах содержание оксалаторастворимых железа и кремния не связано,  $r = -0,37$ .

Таким образом, в оксалате аммония растворяются не только аморфные соединения железа, но и кристаллические оксиды и аллофаны, что следует иметь в виду при рассмотрении результатов химического анализа.

### ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Из физических методов рассмотрим рентгеноструктурный анализ, мессбауэровскую спектроскопию, магнитные методы, электронную микроскопию и дифференциально-термический анализ. Первые два метода интенсивно развиваются и широко используются при анализе почвенных оксидов железа. Магнитные методы анализа меньше используются при анализе оксидов железа, возможно, потому, что их труднее интерпретировать.

Здесь необходимо сделать одно важное уточнение. Ни один из методов, ни химический, ни физический в отдельности не дает полной характеристики оксидов железа в почвах. Успех лежит только на пути комплексного использования методов. Наиболее важные результаты получены исследователями при совместном использовании двух, трех и более методов.

#### Рентгеноструктурный анализ

В основе анализа лежит явление дифракции рентгеновских лучей, возникающее при их рассеянии кристаллическим веществом.

Диагностика минералов и возможность проведения фазового анализа основывается на том, что каждый минерал характеризуется индивидуальной дифракционной картиной. Индивидуальность минерала отражается в определенном расположении рефлексов на дифрактограммах и в определенном соотношении интенсивностей отражений [69].

Основная проблема, которую необходимо решать при рентгендифрактометрии оксидов железа в почвах — низкая разрешающая способность метода. Из-за этого вместо полной серии рефлексов обычно фиксируется только несколько основных отражений. Это характерно даже для почвенных объектов, относительно богатых минералами железа.

Для выполнения количественного анализа готовят смеси оксидов железа с фторидом кальция, выполняющим роль внутреннего стандарта. В результате построены калибровочные графики, учитывающие отношение основного рефлекса оксидов железа к основному рефлексу  $CaF_2$ . По калибровочным графикам можно определять количество гетита и гема-

тита, если их содержание в образце выше 7 и 10 % соответственно [III].

Внутренний стандарт необходим при изучении изоморфных замещений в оксидах железа для точной оценки межплоскостных расстояний твердых растворов.

Содержание минералов железа во многих почвах недостаточно высоко, чтобы их надежно диагностировать рентгеноструктурным анализом. Рефлексы вторичных оксидов железа заметно усиливаются при дифрактометрии илистой фракции. Однако надо учитывать, что диспергация почвы может привести к нарушению состава и свойств оксидов железа. Так, окисление органического вещества пергидролом приводит к частичному растворению лепидокрокита. Пирофосфат натрия как диспергатор также влияет на состояние тонких оксидов железа.

Другой способ повышения концентрации минералов железа еще более жесткий и состоит в кипячении илистой фракции в 5М растворе NaOH [107, 134]. Щелочная обработка разрушает слоистые силикаты, гиббсит, а также ферригидрит и лепидокрокит. Рентгендифрактометрия фиксирует оставшиеся, наиболее устойчивые гидроксиды железа. В результате этой химической обработки возможна рекристаллизация гидроксидов.

Учитывая недостатки химического обогащения гидроксидами железа, Шульц [128] предложил способ дифференциального рентгеноструктурного анализа. При этом снимают дифрактограммы глинистой фракции до и после удаления гидроксидов железа по Мера-Джексону. Дифференциальную дифрактограмму получают путем вычитания конечной дифрактограммы из исходной; вычитание проводится с применением коэффициента, учитывающего количество экстрагированного железа. Построение дифференциальной дифрактограммы из-за сложности ведется с использованием ЭВМ. На дифференциальной дифрактограмме рефлексы гидроксидов железа получаются сильными, тогда как рефлексы кварца, глинистых и остальных минералов — слабыми (рис. II). В дальнейшем способ дифференциального рентгеноструктурного анализа получил развитие в работах Брауна и Вуда [81] и Брианта [82].

Наиболее важные данные по оксидам железа в почвах получены методом дифференциального рентгеноструктурного анализа. С помощью этого метода определено количество гетита, гематита, лепидокрокита во многих типах почв.

### Мессбауэровская спектроскопия

Перспективным методом анализа почвенных оксидов железа является ядерная гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия. Первым применил мессбауэровскую спектроскопию к анализу почвенных соединений железа В.Ф.Бабанин [5, 39]. В нашей стране он признанный лидер в этом виде исследований.

Данный метод анализа основан на изучении спектров, полученных при резонансном взаимодействии гамма-излучения с ядрами атомов изучаемого вещества. Анализ абсорбционного спектра дает возможность установить степень окисления ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ), электронную конфигурацию, координационное число, магнитное состояние и кристаллическую симметрию атомов железа в структуре вещества. Информация может быть распространена на определение размера частиц магнитных соединений железа [5].

Основные электронные параметры мессбауэровского спектра: изомерный сдвиг, квадрупольное расширение и эффективное магнитное поле, действующее на ядрах железа [10, 39].

Изомерный сдвиг спектра измеряют в миллиметрах в секунду по смещению его центра тяжести относительно эталона. Квадрупольное расщепление – расстояние между компонентами спектра, также измеряется в миллиметрах в секунду. Эффективное магнитное поле, действующее на ядра железа ( $H_{\text{эфф}}$ ) определяется в килоэрстедах или в теслах.

Известно, что важной характеристикой мессбауэровского спектра является температурная зависимость. Со снижением температуры съемки от комнатной до азотной (77–80 К) и до гелиевой (4 К) характер спектра для почвенных оксидов резко меняется. При понижении температуры ниже критической оксиды переходят в магнитно-упорядоченное состояние и в спектрах проявляется их магнитная структура (секстет).

Рассмотрим для примера спектры альфисоли из Альп, ФРГ (рис.12) [134]. При комнатной температуре они имеют дублетную форму с величиной изомерного сдвига 0,35 мм/с и квадрупольным расщеплением

0,61 мм/с. Дублет обусловлен абсорбцией  $\text{Fe}^{3+}$ , в основном в составе оксидов железа. Поскольку параметры большинства оксидов железа в суперпарамагнитном состоянии сходны, их трудно различать на основе высокотемпературного спектра, даже высокой степени разрешения. Но при 4 К все оксиды железа на мессбауэровском спектре обнаруживают магнитное расщепление. При этой температуре спектр образцов данной почвы содержит один или два секстета и обычно два дублета. Авторы [134] считают, что оба дублета могут быть обусловлены силикатным железом. Из секстетов внешний имеет величину сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{эфф}} = 53I_{\pm}I$  кЭ. Эта величина близка к значению, характерному для массивного гематита (518 кЭ).

Наблюдаемое квадрупольное расщепление 0,2 мм/с показывает, что гематит не прошел через переход Морина, при котором меняется знак величины квадрупольного расщепления. Переход Морина пропадает при размере частиц менее 30 нм или когда железо в оксидах в значительной мере замещено другими элементами.

Внутренний секстет имеет среднюю величину сверхтонкого поля на ядрах  $496 \pm 3$  кЭ и квадрупольное расщепление 0,23 мм/с. Эти параметры типичны для слабоокристаллизованного или замещенного гетита [134].

При изучении оксидов железа удобно характеризовать мессбауэровские спектры по величине эффективного магнитного поля на ядрах  $H_{\text{эфф}}$ .

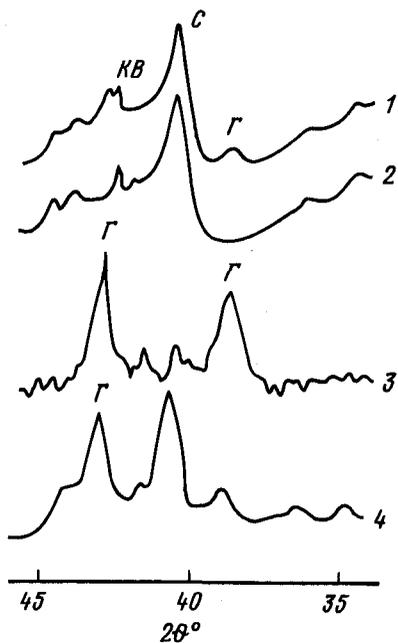


Рис.11. Рентгendifрактограммы иллитовой фракции альфисоли из Альп, ФРГ [134]

1 - исходный образец;  
 2 - после обработки по Мера-Джексоу; 3 - дифференциальная дифрактограмма; 4 - после обработки раствором NaOH

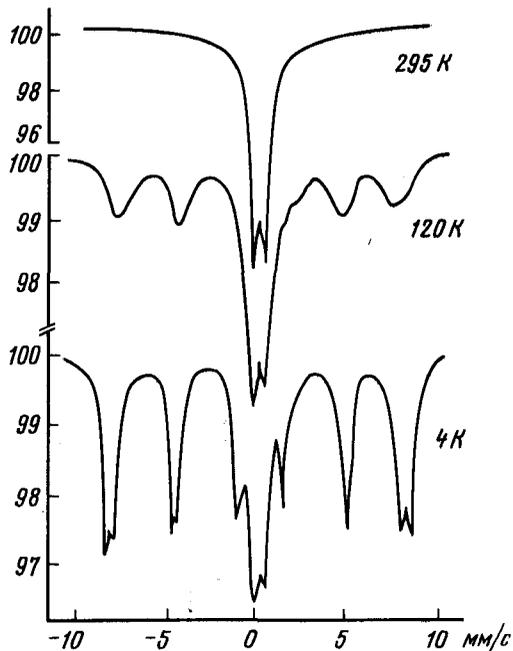


Рис.12. Мессбауэровские спектры образца альфисоли из Альп, ФРГ [134]

Закономерное изменение величины  $H_{\text{эфф}}$  значительно упрощает интерпретацию мессбауэровских спектров. Характер роста  $H_{\text{эфф}}$  при охлаждении отражает магнитную упорядоченность оксидов железа в естественном состоянии. Чтобы представить эту связь наглядно, нанесем на график  $H_{\text{эфф}}(T)$  данные, полученные как для синтетических, так и для почвенных оксидов железа (рис.13).

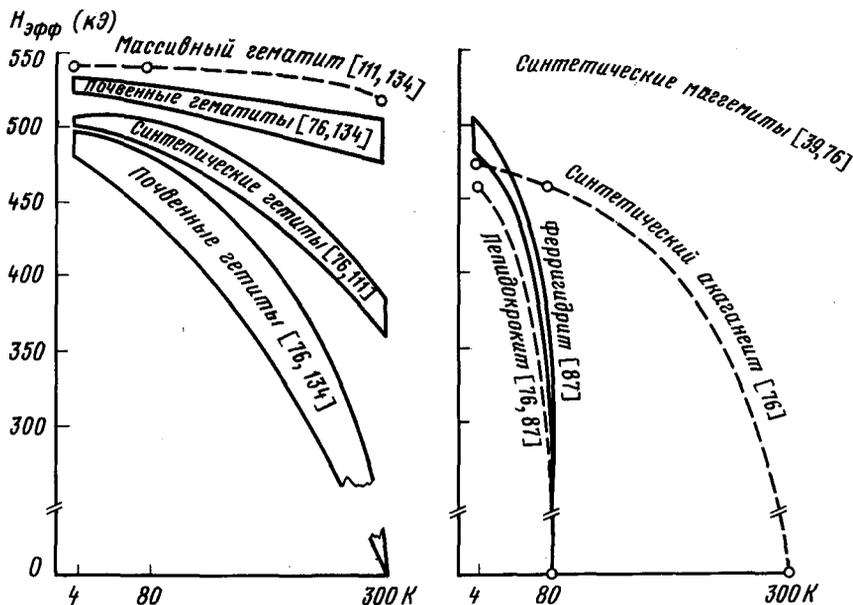


Рис.13. Зависимость эффективного магнитного поля  $H_{\text{эфф}}$  на ядрах железа синтетических и педогенных оксидов от температуры съемки мессбауэровского спектра. Кривые проведены условно через фиксированные точки при 4; 80 и 300 К

Из рисунка следует, что эффективные магнитные поля в синтетических оксидах выше, чем в почвенных. Это связано как с высокой дисперсностью последних, так и с наличием изоморфных замещений, что отражает пониженную магнитную упорядоченность педогенных оксидов железа. Например, частицы массивного гематита имеют при 300 К величину  $H_{\text{эфф}} = 518 \text{ кЭ}$  [111, 134]. Значения магнитного поля на ядрах гематита из ультисолей и оксисолей существенно ниже:  $H_{\text{эфф}} = 476-483 \text{ кЭ}$ . В ряде почвенных образцов  $H_{\text{эфф}}$  на ядрах гематита при комнатной температуре падает до нуля – сверхтонкое магнитное расщепление отсутствует.

Аналогичная картина с гетитом. Синтетические образцы гетита крупнее 20 нм уже при комнатной температуре дают на спектрах сверхтонкое расщепление с  $H_{\text{эфф}}$  от 360 до 384 кЭ. Природные образцы гетита при

комнатной температуре расщепления не обнаруживают. С понижением температуры до 80 К и ниже сверхтонкое расщепление появляется. Но величина магнитного поля на ядрах почвенного гетита остается ниже, чем для синтетических крупнозернистых образцов.

Повышение магнитной упорядоченности при охлаждении оксидов выражается также в снижении дисперсии  $N_{эфф}$  почвенных образцов. Это дает возможность более надежно диагностировать почвенные оксиды при низких температурах. Так, съемка при 4 К позволяет отличать лепидокрокит от ферригидрита [87]. При этой температуре у лепидокрокита  $N_{эфф}$  составляет 460 кЭ, тогда как у ферригидрита – 503–483 кЭ. К сожалению, гелиевая температура для ряда лабораторий пока не доступна.

Вернемся к рис. 12. Попытаемся проранжировать оксиды железа по способности к магнитному упорядочению. При комнатной температуре только почвенный гематит обнаруживает сверхтонкое расщепление. Очевидно, что его магнитная упорядоченность максимальна. При 80 К обнаруживают магнитное расщепление почвенный гетит. При 4 К дают магнитное расщепление ферригидрит и лепидокрокит, причем у первого значения  $N_{эфф}$  выше. На основании этих данных оксиды железа по степени магнитной упорядоченности можно расположить в такой последовательности: гематит > гетит > ферригидрит > лепидокрокит.

### Основные магнитные характеристики почв

Магнитные характеристики почв отражают количество и качество содержащихся в них оксидов железа. Обычно магнитные характеристики оксидов железа делят на три группы [42].

Первую группу составляют характеристики, функционально связанные с составом и с кристаллическим строением минералов и практически независимые от структуры. Их называют структурно нечувствительными характеристиками. Структурно нечувствительной характеристикой является температура Кюри.

Магнитные характеристики второй группы зависят не только от состава и кристаллического строения ферримангнетика, но и от других факторов. К ним относятся структура, размер зерен, их форма и другие структурно-чувствительные параметры. Эти магнитные характеристики иногда называют вторичными. К ним относятся различные виды магнитной восприимчивости, коэрцитивная сила, магнитная вязкость, остаточная намагниченность насыщения и другие.

В третью группу выделяются те магнитные характеристики, которые определяются магнитной предисторией вещества. Зарождение, рост и превращение минералов происходит в магнитном поле Земли. Это приводит к образованию и изменению естественной остаточной намагниченности, которая является типичной характеристикой третьей группы.

Магнитные характеристики первой группы не связаны с агрономическими параметрами почв. Многие магнитные характеристики второй и третьей

групп отзываются на изменение уровня плодородия почвы. Однако практически здесь не работает такой структурно-чувствительный параметр, как отношение остаточной намагниченности насыщения к полной:  $I_{rs}/I_s$ . Для почв разного генезиса этот параметр меняется в узких диапазонах и редко превышает 0,1 [34]. Другие структурно-чувствительные параметры отзываются на изменение свойств почв. В первую очередь это относится к началу магнитной восприимчивости  $\mathcal{K}$ . Она представляет собой коэффициент пропорциональности между намагниченностью вещества и напряженностью поля, близкого по величине к геомагнитному:

$$I = \mathcal{K} H.$$

Некоторые минералы: магнетит, гематит и особенно гетит, имеют широкий диапазон значений магнитной восприимчивости. В этом выражается структурная чувствительность данной магнитной характеристики. Магнитная восприимчивость чувствительна к гидратированности минералов, к форме частиц, их размеру и т.д.

Установлено, что для многих автоморфных почв магнитная восприимчивость верхний горизонтов (А) выше, чем материнской породы (С). Отношение  $\mathcal{K}_A/\mathcal{K}_C$  может служить показателем роли почвообразования в изменении магнитных свойств почвы [3]. Высокие величины  $\mathcal{K}_A/\mathcal{K}_C$  характерны для мерзлотного-таежных почв, каштановых почв, черноземов и некоторых красноземов.

Изменение магнитной восприимчивости и естественной остаточной намагниченности в профиле почв, по данным Ю.А.Смирнова [60], показано на рис.14.

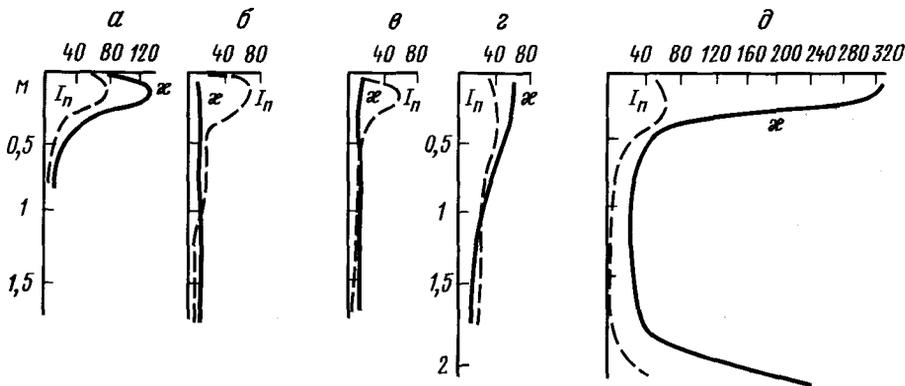


Рис.14. Распределение магнитной восприимчивости  $\mathcal{K} \cdot 10^{-6}$  СГСМ и естественной остаточной намагниченности  $I_n \cdot 10^{-6}$  Гс по профилю почв [60]:

а - мерзлотная дерново-таежная; б - дерново-палево-подзолистая; в - серая лесная; г - чернозем типичный; д - краснозем на зербовидной глине

Увеличение  $\chi$  в ходе почвообразования обусловлено новообразованными высокодисперсными железистыми минералами: магнетитом или маггемитом. Гумусовые соединения в хорошо аэрируемых почвах с кратковременным анаэробозисом стимулируют синтез высокомагнитных оксидов железа.

К характеристикам второй группы относятся также параметры кривых нормальной намагниченности  $I_r(H)$ . Мы определяли магнитную восприимчивость и строили кривые  $I_r(H)$  для дерново-подзолистых почв Подмоскovie [17, 22]. Ниже приводятся результаты анализа распределения  $\chi$  и  $I_r(H)$  в профиле подзолистых почв, отобранных в смешанном лесу (Мытищинский район Московской области) и распределения тех же магнитных характеристик во фракциях механических элементов супесчаной почвы из Шатурского района и суглинистой почвы из Ленинского района Московской области.

#### Распределение $\chi$ и $I_r(H)$ в профиле подзолистых почв

Поскольку поиск "типичных" разрезов в смешанном лесу малоперспективен (каждый разрез в чем-то уникален), то мы выбрали три парцеллы с резко различным покровом. В ельнике разрезы закладывали в местах с мощной (5-7 см) подстилкой, в дубрае - на участках с мощным (5 см) дерном, в березняке - на участках, заросших снытью, почти не имеющих ни подстилки, ни дерна. Мощная еловая подстилка и слабая листовая характерны для лесов гумидного ландшафта. Разрезы заложены на расстоянии 1 м от деревьев-эдификаторов.

Результаты измерения магнитной восприимчивости показали следующее. Максимальную восприимчивость имеют самые верхние слои: гумусированный гор. А<sub>I</sub>, дерн А<sub>д</sub> и труха подстилки А<sub>0</sub>. У трухи еловой подстилки  $\chi = 70 \cdot 10^{-6}$ ; это больше, чем у дерна из дубравы ( $\chi = 50 \cdot 10^{-6}$ ) и из гор. А<sub>I</sub> березовой парцеллы ( $\chi = 37 \cdot 10^{-6}$ ). Таким образом, больше всего магнитных минералов образуется и сохраняется в ельнике, там, где разрушение подстилки идет медленно.

В подзолистых горизонтах всех трех разрезов на глубине 10-30 см магнитная восприимчивость резко уменьшается: до  $(12-15) \cdot 10^{-6}$  и практически не зависит от типа парцеллы.

В иллювиальном горизонте на глубине 40-50 см магнитная восприимчивость растет, но по-разному. Меньше увеличивается  $\chi$  в дерново-подзолистой почве из дубравы, больше в подзолистой из березняка и ельника. У почвообразующей породы - тяжелого суглинка с глубины 2,5 м - магнитная восприимчивость равна  $18 \cdot 10^{-6}$  СГСМ.

На кривых нормального намагничивания легко выделить влияние магнитомягких и магнито жестких минералов. Магнитомягкие железистые минералы (это обычно магнетит  $Fe_3O_4$  и маггемит  $\gamma-Fe_2O_3$ ) имеют высокую магнитную восприимчивость и достигают насыщения в магнитных полях до 2000 Э. В отличие от них магнито жесткие железистые минералы (в подзолистых почвах это преимущественно гидрогетит) имеют низкую вос-

примчивость. На кривых нормального намагничивания  $I_r$  гидрогетитов не достигает насыщения в полях 7000 Э и более.

Кривые нормального намагничивания  $I_r(H)$  образцов из генетических горизонтов подзолистых почв отразили различия более существенные, чем по магнитной восприимчивости. Все образцы обнаружили присутствие двух фаз: мягкой, которая характеризуется стремительным ростом  $I_r$  в низких полях, и жесткой, с медленным ростом намагниченности в больших магнитных полях (рис.15).

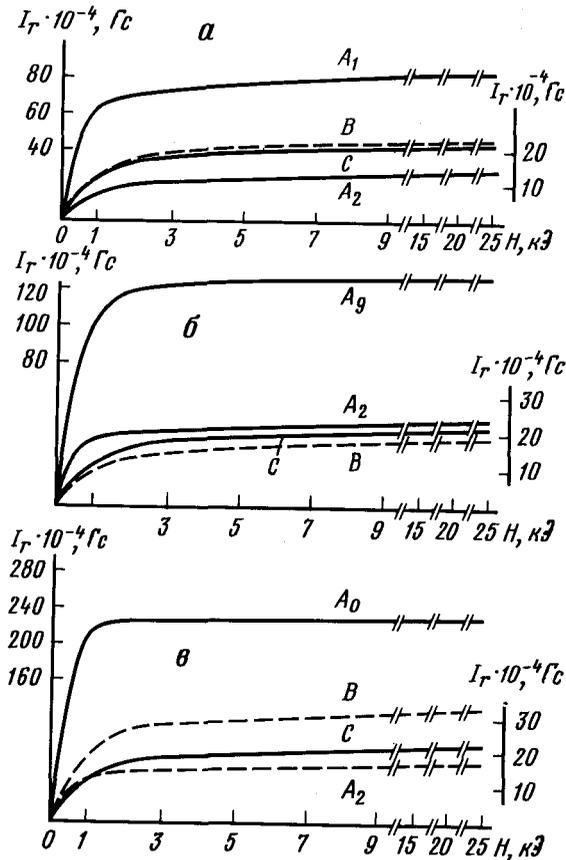


Рис.15. Кривые нормального намагничивания почв подзолистого ряда

а - березняк; б - дубрава, в - ельник

Общие особенности кривых  $I_r(H)$  для трех профилей следующие. Намагниченность образцов из верхних гор. А1, А<sub>д</sub> и А<sub>о</sub> гораздо выше, чем из нижележащих слоев. Остаточная намагниченность после воздействия полем 25 кЭ на почву из гумусового горизонта березово-снытевой парцеллы составляет  $I_{rs} = 83 \cdot 10^{-4}$  Гс; у почвы из дернового горизонта дубравы  $I_{rs} = 126 \cdot 10^{-4}$  Гс; у еловой трухи  $I_{rs} = 207 \cdot 10^{-4}$  Гс. По сравнению с этими значениями у образцов из гор. А2, В и С намагниченности настолько ниже, что на рис. 15 их значения  $I_r$  пришлось дать в более крупном масштабе.

В подзолистом горизонте во всех разрезах имеется мягкая фаза, которая насыщается в поле 1500–2000 Э. В иллювиальных горизонтах на глубине 45 см мягкая фаза оказалась жестче, чем в гор. А2: она насыщается в поле 3000 Э.

По зависимостям  $I_r(H)$  дерново-подзолистая почва из дубравы отличается от подзолистых почв. Во-первых, в гор. А2 дерново-подзолистой почвы  $I_r$  выше, чем в тех же горизонтах подзолистых почв из березняка и ельника. Это, видимо, связано с влиянием дернового процесса, который, ослабляя ход подзолообразования, тем самым сохраняет в слабо-выраженном гор. А2 больше ферримагнетиков. Во-вторых, в дерново-подзолистой почве из дубравы гор. А2 имеет остаточную намагниченность выше, чем гор. В, хотя магнитная восприимчивость, наоборот, выше у иллювиального горизонта. Указанную особенность можно объяснить тем, что в иллювиальном горизонте, видимо, концентрируются суперпарамагнетики, сохраняющие магнитную восприимчивость, но не обладающие остаточной намагниченностью. Отметим, что в почвах супермагнитное состояние широко распространено среди железистых минералов [39].

Поскольку магнитная восприимчивость суммирует вклад всех пара- и ферримагнетиков, а остаточная намагниченность — только ферримагнетиков, интересно сопоставить эти величины, чтобы выявить роль суперпарамагнетиков. Геологи широко используют отношение этих параметров, которое получило наименование "фактор Q". Фактор  $Q = I_r / \chi H$ , где H — напряженность геомагнитного поля ( $H = 0,5$  Э). В качестве I обычно применяют естественную остаточную намагниченность  $I_n$ . Но, как указывает Л.Е. Шолпо [73], для установления состава магнитных минералов целесообразно использовать не  $I_n$ , а физически определенную, искусственно созданную остаточную намагниченность  $I_r$ . Для получения сопоставимых результатов необходимо фиксировать условия образования намагниченности. Целесообразно использовать максимальную остаточную намагниченность, т.е. полученную в поле 25 кЭ.

Рассмотрим изменения фактора  $Q_r = I_r^{25} / \chi H$  для образцов почвы из разных генетических горизонтов. Для материнской породы  $Q_r = 240$ . В подзолистом горизонте  $Q_r$  не отличается от значения материнской породы. В иллювиальном горизонте березняка и дубравы  $Q_r$  снижается до 180–190. Увеличение фактора  $Q_r$  в гор. В означает, что в нем значительную роль

играют суперпарамагнетики, вносящие вклад в восприимчивость, но не фиксируемые при измерении остаточной намагниченности.

Таким образом, подтверждается, что в гор. В роль суперпарамагнетиков значительнее, чем в гор. А2. Это явление можно объяснить тем, что высокодисперсные суперпарамагнетики образуются на поверхности тонких частиц, которых больше в гор. В, чем в А2. Иными словами, концентрация ила в иллювиальном горизонте способствует суперпарамагнитному состоянию железистых минералов.

Это связано с тем, что глинистые минералы предотвращают рост и кристаллизацию оксидов железа [6]. Ферримангнетики, находящиеся на поверхности тонких глинистых частиц, настолько дисперсны, что способны существовать в суперпарамагнитном состоянии. Это состояние заключается в том, что высокодисперсная частица подвергается тепловым флуктуациям, вызывающим хаотическое вращение вектора намагниченности этой частицы. В суперпарамагнитном состоянии частицы, сохраняя магнитную восприимчивость, в то же время теряют способность обладать остаточной намагниченностью. Таким образом, в иллювиальном горизонте, где глинистых минералов больше, их влияние на ферримангнетики более заметно, чем в гор. А2.

#### Распределение ЭС и (Н) во фракциях механических элементов дерново-подзолистых почв

Исследовали образцы почвы из пахотного горизонта. Разделение почвы на механические фракции проводили по Н.А.Качинскому. Единственное изменение, внесенное в методику, состояло в том, что после отмучивания выделение твердой фазы проводили путем испарения воды при низкой температуре (40 °С), поскольку обычно принятое испарение при 105 °С может повлиять на магнитные свойства гидрогетитов, так как точка Кюри гидрогетитов весьма низкая (около 120 °С) [1].

Обе почвы разделили на 5 фракций. В супесной почве выделили физическую глину (<10 мкм), крупную пыль (10-50 мкм), мелкий (50-250 мкм), средний (250-500 мкм) и крупный песок (500-1000 мкм). В суглинистой почве выделили ил (< 1 мкм), мелкую пыль (1-5 мкм), среднюю (5-10 мкм) и крупную (10-50 мкм), а также мелкий песок (50-250 мкм). Намагничивание образцов проводили в магнитном поле электромагнита напряженностью до 25 000 Э.

Гистограммы магнитной восприимчивости фракций обеих почв существенно различны (рис.16). В супесчаной почве механические фракции очень контрастны по восприимчивости. У физической глины восприимчивость выше, чем у мелкого песка, почти в 5 раз. Имеется резкая граница (50 мкм), которая разделяет почву на две части: пылеватые фракции, у которых  $\chi$  значительно выше, чем у исходного образца, и песчаные фракции, у которых восприимчивость ниже исходного уровня. Следует отметить, что с уменьшением размера частиц восприимчивость увеличивается немонотонно:

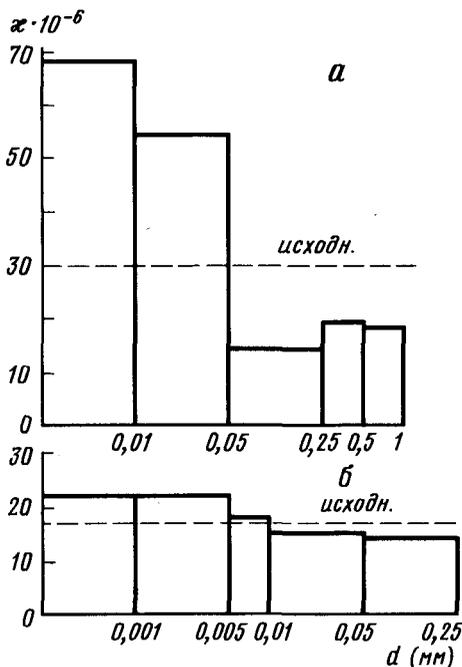


Рис. 16. Гистограммы магнитной восприимчивости механических фракций супесчаной (а) и суглинистой (б) дерново-подзолистых почв

минимум восприимчивости приходится на мелкий песок.

Для суглинистой почвы гистограмма  $\chi(d)$  сильно отличается от гистограммы супесчаной почвы. Магнитная восприимчивость фракций суглинистой почвы дифференцирована слабо. Максимальная  $\chi$  превышает минимальную всего в полтора раза. Повышение восприимчивости с ростом дисперсности частиц идет монотонно вплоть до илистой фракции, где рост  $\chi$  прекращается.

Анализ кривых нормального намагничивания  $I_r(H)$  механических фракций почв показал следующее. У исходной супесчаной почвы (рис. 17) фиксируется лишь магнитомягкая компонента с намагниченностью насыщения в поле 700 Э. Это характерно для магнетита. У физической глины и крупной пыли, выделенных из супеси, величина намагниченности насыщения выше, чем у исходного образца, соответственно в 2 и 1,3 раза. В этих фракциях также фиксируется одна магнитомягкая фаза с намагниченностью насыщения в поле 700 Э.

Магнито жесткая фаза зафиксирована только в песчаных фракциях супеси: намагниченность насыщения этой фазы наступает в магнитных полях напряженностью 7–10 кЭ.

В целом для супесчаной почвы зависимости  $\chi(a)$  и  $I_r(H)$  соответствуют одна другой. Дисперсные фракции менее 50 мкм с высокой восприимчивостью имеют и более высокую величину остаточной намагниченности насыщения.

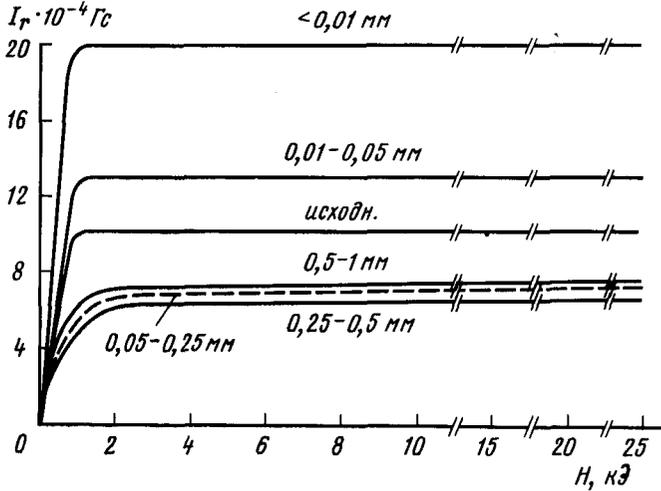


Рис.17. Кривые нормального намагничивания механических фракций супесчаной дерново-подзолистой почвы

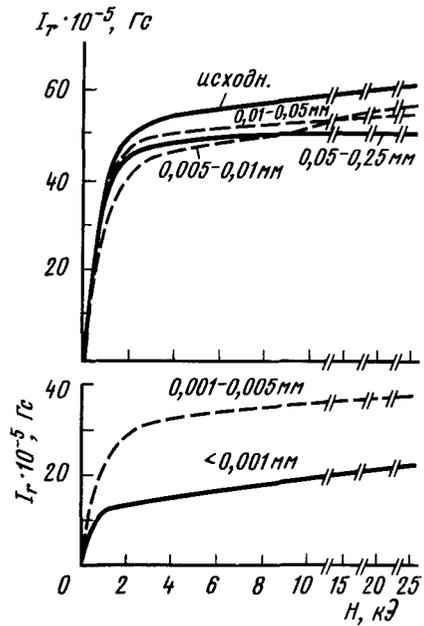


Рис.18. Кривые нормального намагничивания механических фракций суглинистой дерново-подзолистой почвы

У фракций суглинистой почвы наиболее важная особенность кривых нормального намагничивания (рис.18) – это резкое увеличение остаточной намагниченности высокодисперсных элементов: ила (<1 мкм) и мелкой пыли (1–5 мкм). Величины намагниченности этих фракций на два порядка выше, чем у исходной почвы и более крупных фракций. В крупных фракциях суглинка (более 5 мкм) значения остаточной намагниченности ниже исходного уровня. Таким образом, анализ кривых нормального намагничивания показал наличие резкой границы (5 мкм) между фракциями с намагниченностью выше и ниже исходного значения.

Во всех фракциях суглинка, кроме ила, процессы роста намагниченности мягкой фазы идут медленно, вплоть до  $H = 3\ 000$  Э. По сравнению с мелкой пылью у илистой фракции величина намагниченности ниже (в поле  $3\ 000$  Э в 2,2 раза), а рост намагниченности за счет мягкой фазы заканчивается гораздо быстрее – в поле  $1\ 000$  Э. Это характерно для магнетита как для более мягкого минерала.

Кривые нормального намагничивания механических фракций суглинистой почвы показывают присутствие двух фаз: мягкой, которая характеризуется стремительным ростом  $I_r$  в низких полях, и жесткой, с медленным ростом намагниченности в больших магнитных полях. Мягкую и жесткую фазы разделяют, исходя из их особенностей: после насыщения мягкая фаза перестает играть существенную роль в увеличении намагниченности и все дальнейшее приращение  $I_r$  приходится на жесткую фазу, которая растет линейно. Граница между фазами – точка, где заканчивается криволинейный участок и начинается медленный прямолинейный рост намагниченности. Для всех образцов суглинистой почвы, кроме ила, эта точка  $H$  равна  $3\ 000$  Э; для илистой фракции граница около  $1\ 000$  Э. На основании этих данных были подсчитаны отношение мягких и жестких компонент остаточной намагниченности механических фракций к соответствующим компонентам исходной суглинистой почвы:  $K_M = I_M^{ФР} / I_M^{ИСК}$  и  $K_Ж = I_Ж^{ФР} / I_Ж^{ИСК}$  (табл.7).

Таблица 7

Отношение остаточной намагниченности магнитомягких и магнитожестких фаз механических фракций к соответствующим фазам исходной суглинистой почвы

Фракция, мкм	$K_M = I_M^{ФР} / I_M^{ИСК}$	$K_Ж = I_Ж^{ФР} / I_Ж^{ИСК}$
<1	22	127
1-5	58	93
5-10	0,8	1,6
10-50	0,9	0,7
50-250	0,9	0,4

Как следует из данных таблицы, увеличение остаточной намагниченности высокодисперсных фракций ( $<5$  мкм) обязано как мягкой, так и жесткой фазе. В этих фракциях относительное приращение жесткой фазы выше, чем мягкой. Наибольший прирост жесткой фазы происходит в иле ( $K_{ж} = 127$ ), а прирост мягкой фазы — в мелкой пыли ( $K_{м} = 58$ ).

Таким образом, высокая степень концентрации дисперсных ферримангнетиков характеризует их ярко выраженную педогенную природу в данном образце. В литогенных объектах ферримангнетики собираются в грубых фракциях.

Из магнитных характеристик третьей группы наибольшее значение представляет естественная остаточная намагниченность почвы  $I_n$ . Она имеет сложное происхождение. Основные формы естественной намагниченности почвы: ориентационная  $I_{го}$ , вязкая  $I_{гв}$  и химическая  $I_{гс}$ .

Ориентационная намагниченность образуется вследствие упорядочения магнитных моментов мелких частиц при осаждении в присутствии магнитного поля. Очевидно, что в пахотных горизонтах и верхних горизонтах почв под лесом, подвергающихся механическим перемещениям, ориентационная намагниченность выражена слабо.

Вязкая намагниченность обладает всеобщим характером и не требует никаких внешних воздействий к ферримангнетиту, кроме геомагнитного поля и фактора времени. Намагниченность вещества возрастает при увеличении времени выдержки его в поле. Остаточная намагниченность, возникающая после выдержки в магнитном поле, называется вязкой остаточной намагниченностью.

Проявления магнитной вязкости наиболее существенны в малых полях, каким является магнитное поле Земли. В области малых полей процесс намагничивания обусловлен в основном сдвигом границ между доменами. С увеличением времени действия поля возрастает вероятность того, что доменная граница получит дополнительный сдвиг. При этом увеличивается объем доменов, намагниченность которых направлена вдоль намагничивающего поля.

Большое значение в почвах имеет химическая намагниченность. Она образуется в присутствии магнитного поля в следующих случаях: при образовании нового ферримангнетика, при переходе вещества из парамагнитного (суперпарамагнитного) в ферримангнитное, при изменении кристаллической структуры ферримангнетика. Установлено образование химической намагниченности при переходе гематита в магнетит, магнетита в маггемит, маггемита в гематит.

В почвах важное значение имеет образование ферримангнетиков при деструкции органо-железистых комплексов. В подзолистых и глеевых почвах гумидных районов распространены железистые конкреции. Их образование, видимо, также связано с разрушением органо-железистых комплексов.

Здесь следует сделать существенное уточнение. Деструкция органо-

металлических комплексов носит во многом биологический характер. В почвах биота определяет течение разнообразных превращений соединений железа. В качестве примера отметим роль бактерий *Gallionella*, *Leptothrix*, резко ускоряющих окисление  $Fe^{2+}$ , что ведет к образованию ферригидрита [27]. Частицы ферригидрита и гематита часто представляют реликты железобактерий. Все сказанное позволяет предположить, что в почвах наряду с химическим намагничиванием происходит также биохимическое намагничивание.

Экспериментально установить факт биохимического намагничивания можно на моделях с превращением железистых соединений в стерилизованной и в обычной почвах.

Таким образом, в почвах (по крайней мере в верхних горизонтах, подвергаемых механическим перемещениям) доминируют два вида намагниченности: вязкая и химическая, включающая биохимическую. Кроме величины естественной намагниченности  $I_n$  чувствителен к изменению свойств почв другой показатель, принадлежащий к третьей группе: фактор  $Q_n = I_n / 0,5\alpha$ . Фактор  $Q_n$  является характеристикой, мало зависящей от состава и концентрации ферримагнетиков. Установлено, что этот фактор отражает доминирующий вклад вида намагниченности. При  $Q_n < 1$  преобладает вязкая намагниченность, при  $Q_n > 1$  - химическая намагниченность почвы [73].

Это различие в значениях фактора  $Q_n$  было использовано при установлении основного типа намагниченности ферримагнетиков в зависимости от окислительного режима почв. Исследования, совместно с сотрудниками физического факультета МГУ, проводили под руководством В.И. Трухина на бурой почве северо-восточной части Литвы, в Зарасайском районе, на территории совхоза Зарасай. Магнитные измерения образцов пахотного горизонта были выполнены по сетке 25\*25 м на площади 9,4 га. Опытный участок охватывает плоский холм (5 га) круто переходящий в низину (4,4 га). Разница отметок достигает 20 м.

Почвы сформировались на глинистой красно-бурой карбонатной морене. Опытный участок очень пестрый. По механическому составу почвы изменяются от супесей до средней глины, карбонаты распределены по площади крайне неравномерно. Почвы находятся на разной стадии выщелачивания карбонатов - процесс, характерный для бурых почв Литвы в условиях промывного режима.

В полевых условиях измеряли начальную магнитную восприимчивость с помощью измерителя магнитной восприимчивости ИМВ-2. Естественную остаточную намагниченность почвы  $I_n$  измеряли на полевом магнитометре. Затем подсчитывали фактор  $Q_n$ .

Чтобы установить влияние водно-воздушного режима почвы на синтез оксидов железа, рассматривали распределение магнитных параметров отдельно на холме и в понижении рельефа. При этом из рассмотрения были исключены образцы почв легкого механического состава, находящиеся в основном на крутом склоне холма.

Изучение магнитных свойств почв пахотного горизонта показало следующее. Более 95 % образцов имеют магнитную восприимчивость ниже  $20 \cdot 10^{-6}$  СГСМ. Невысокая магнитная восприимчивость отражает низкое содержание окристаллизованных сильномагнитных минералов.

Распределение магнитных характеристик почв на возвышенной и в низинной частях участка показано на рис.19.

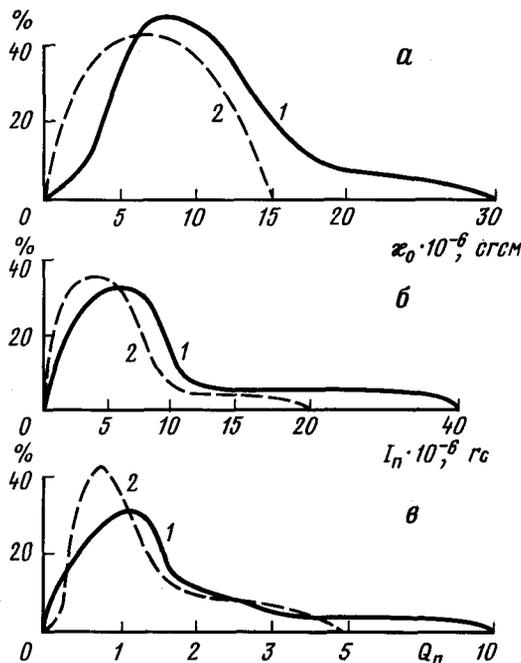


Рис.19. Статистическое распределение магнитной восприимчивости (а), естественной остаточной намагниченности (б) и фактора  $Q_n$  (в) бурой почвы северо-востока Литвы.

1 - на холме, 2 - в низине

Среднее значение магнитной восприимчивости в низине составляет  $7,8 \cdot 10^{-6}$  СГСМ - это ниже, чем на холме, где  $\bar{\chi} = 11,0 \cdot 10^{-6}$  СГСМ; различие достоверно при вероятности 99 %. На холме распределение восприимчивости отличается большей дисперсией, чем в низине. Также ниже в низине средняя величина естественной остаточной намагниченности -  $3,3 \cdot 10^{-6}$  Гс, тогда как на холме -  $5 \cdot 10^{-6}$  Гс. Аналогично в низине среднее значение фактора  $Q_n$  ниже, чем на холме, где распределение фактора  $Q_n$  отличается большими дисперсией, ассиметрией и эксцессом, чем в низине.

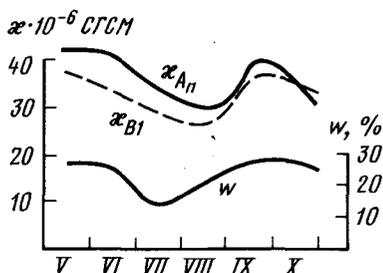
Анализ распределений начальной магнитной восприимчивости и фактора  $Q_n$  позволяет сделать два вывода. Во-первых, почвы на холме характеризуются более высокими средними значениями магнитных параметров, чем почвы в низине. Таким образом, в бурой почве Литвы синтез и превращение магнитных соединений железа идет успешнее на возвышенных, хорошо аэрируемых участках рельефа, чем в дисперсии. Во-вторых, распределение фактора  $Q_n$  на холме имеет значительную асимметрию и эксцесс  $A = -3,3$ ;  $E = 10,9$ , в отличие от более однородного распределения  $Q_n$  в низине, где  $A = 1,8$ ;  $E = 1,1$ . Возможно, что асимметричное и эксцессивное распределение фактора  $Q_n$  в почве на холме представляет смесь подсовокупностей. Известно, что магнитные характеристики зависят не только от условий аэрации, которые различны на холме и в понижении, но и от других факторов: содержания ила, гумуса, pH и т.д. [57]. Частные распределения магнитных параметров для разных почвенных условий (гумусированности, кислотности и т.д.) различаются объемом совокупности средними значениями, дисперсией и т.д. Значительная асимметрия и эксцесс отражает высокую зависимость  $Q_n$  от других почвенных характеристик в условиях хорошей аэрации. Напротив, в низине интервал значений фактора  $Q_n$  лимитируется полугидроморфным режимом.

Высокое среднее значение фактора  $Q_n$  (1,4) в почвах на холме объясняется образованием химической намагниченности оксидов железа при хорошей аэрации. В пониженном участке чаще встречаются значения фактора  $Q_n < 1$  (57 % случаев), здесь содержится больше дисперсных магнитовязких частиц оксидов железа.

Периодическое, сезонное изменение окислительного потенциала влечет за собой сезонное изменение в минеральном составе оксидов железа. Эту циклическую зависимость изучали К.И. Лукашев и В.А. Ковалев [45] в торфяниках Белоруссии. Они установили, что под влиянием цикличности газового, гидрологического и биохимического режимов в торфянике происходит контрастная перестройка всей минеральной системы. Летом минеральные прослойки сложены в основном сидеритом  $FeCO_3$ . Зимой, с прекращением микробиологической активности и со снижением биохимических процессов разложения органического вещества, грунтовые воды обогащаются кислородом и окислительный потенциал систем растет. В окислительной среде сидерит неустойчив и железо переходит в оксиды: магнетит, маггемит и гематит. Весной, при понижении Eh, что связано с усилением анаэробных процессов, система возвращается к исходному состоянию и в конце лета можно наблюдать желваки карбоната железа.

А.А. Лукшин с соавторами [46] обнаружил периодичность изменения магнитной восприимчивости почв Удмуртии: дерново-подзолистых, дерново-карбонатных и серых лесных. Особенно заметные сезонные колебания претерпевает магнитная восприимчивость верхних гумусовых горизонтов. Снижение магнитной восприимчивости совпадает с периодами, когда почва имеет минимальную влажность. Авторы связывают изменение магнитной восприимчивости с содержанием бесспорных бактерий (рис.20).

Рис. 20. Сезонные изменения магнитной восприимчивости  $\chi$  и влажности  $w$  дерново-карбонатной почвы [46]



Явление сезонного изменения магнитной восприимчивости отмечено нами на дерново-подзолистых почвах Мещеры. Зимой магнитная восприимчивость пахотного горизонта в 1,5–2 раза превышала летнюю.

### Магнитные методы идентификации оксидов железа

Магнитные методы анализа, как и другие методы, имеют свои достоинства и недостатки. Достоинством является возможность идентификации ферримагнитных минералов, находящихся в самых незначительных количествах. Преимущества магнитных методов в диагностике таких минералов, как магнетит, маггемит, лепидокрокит, вполне ощутимы. По сравнению с другими методами анализа магнитная идентификация этих соединений проще, так как не нуждается в обогащении образца железом, как того требует рентгеноструктурный анализ и мессбауэровская спектроскопия.

Однако магнитные методы имеют недостатки. Практически не разработаны методы количественного анализа оксидов железа. В этом отношении магнитные методы уступают как рентгеноструктурному анализу, так и мессбауэровской спектроскопии. Вместе с тем, усовершенствование магнитных методик не встречает непреодолимых преград. Задача состоит только в том, чтобы затратить на это усилия, равные затраченным на развитие рентгеновских и мессбауэровских анализов.

#### Магнетит

Этот минерал в почвах фиксируется на кривых термомагнитного анализа по температуре Кюри  $\theta = 575^{\circ}\text{C}$ . Данный переход минерала из ферримагнитного состояния в парамагнитное относится к фазовым переходам II рода и является обратимым.

Идентифицируют магнетит тремя магнитными способами: а) по температурным зависимостям намагниченности в слабых магнитных полях  $I/I_{\max}$  — фактически это зависимости  $\chi(T)$ ; б) по зависимости  $I_s(T)$  в магнитных полях насыщения; в) по терморазмагничиванию остаточной намагниченности насыщения  $I_{rs}$  [64].

На термомагнитных кривых  $I/I_{\max}(T)$ , полученных в слабых магнитных полях — от долей эрстеда до нескольких десятков эрстед, наблюдается возрастание намагниченности при приближении к точке магнитного превращения — температуре Кюри, после чего намагниченность резко падает до нуля. Магнитное превращение при этом выражено очень отчетливо.

Кривые зависимостей  $I_s(T)$  имеют монотонно-нисходящий вид. На таких кривых труднее установить температуру Кюри, если содержание магнетита мало или если в образце присутствуют высокотемпературные ферромагнитные фазы с близкими значениями температуры Кюри.

Кривые зависимостей  $I_{rg}(T)$  также имеют монотонно-нисходящий характер, что затрудняет выделение температуры Кюри магнетита в почвах. Кроме того, необходимо иметь в виду, что по зависимости остаточной намагниченности от температуры можно определить лишь блокирующую температуру. Область блокирующих температур достигает  $50^\circ\text{C}$  ниже точки Кюри, поэтому использование зависимости  $I_{rg}(T)$  может привести к значительному занижению этой температуры [52].

Известна теоретическая температурная зависимость намагниченности насыщения суперпарамагнитных частиц магнетита в области низких температур [66]. На рисунке 2I видно, что чем тоньше размеры кристаллов, тем сильнее вогнутость термомагнитных кривых в области отрицательных температур. Поэтому характер роста намагниченности при охлаждении почвы является весьма диагностичным.

Низкотемпературный анализ  $I_s(T)$  образцов бурой почвы северо-востока Литвы показан на рис. 22. Как явствует из рисунка, наиболее вогнутые кривые относятся к образцам из горизонтов АВ и В, где, видимо, концентрируются наиболее тонкие кристаллы магнетиков. В гор. ВС на глубине 100–110 см эти кристаллы более крупные.

Таким образом, метод съемки термомагнитных кривых  $I_s(T)$  позволяет идентифицировать магнетит, а по характеру низкотемпературной ветви — оценивать размеры его кристаллов.

### Маггемит

Основные диагностические признаки маггемита следующие: при нагреве в диапазоне температур  $250\text{--}500^\circ\text{C}$  происходит необратимое превращение маггемита в гематит; при этом резко изменяются магнитные свойства образца: увеличивается коэрцитивная сила и уменьшается остаточная намагниченность. При нагреве в вакууме маггемит восстанавливается до магнетита [11].

К сожалению, при анализе образцов из гумусированных горизонтов первый, основной диагностический признак использовать не удается. Снижения остаточной намагниченности после нагрева гумусированных образцов нельзя зафиксировать. Дело в том, что сгорание гумуса приводит к восстановлению гематита до магнетита, а это ведет к значительно-

Рис.21. Теоретическое изменение намагниченности в области низких температур суперпарамагнитных кристаллов магнетита различного объема [66]

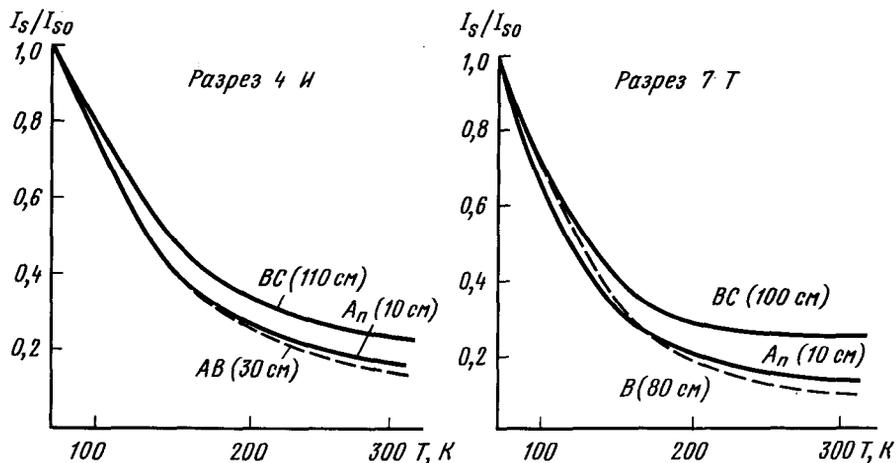
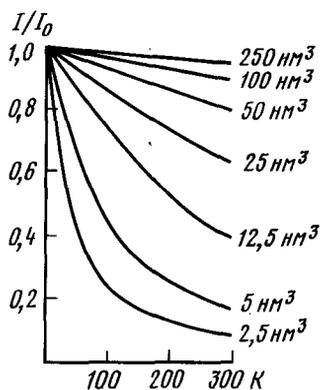


Рис.22. Низкотемпературные ветви термомангнитных кривых для образцов бурой почвы Литвы из разрезов 4-И и 7-Т

му росту остаточной намагниченности, превышающему возможное снижение ее при превращении магнетита в гематит. То же относится к изменению коэрцитивных характеристик почв после нагрева почвы.

Использование первого признака становится возможным при анализе почвенных объектов с низким содержанием органического вещества.

Примером может служить исследование пленки на поверхности частиц ортзанда в дерново-подзолистой глубокооглеенной почве Подмосквья [15]. Было установлено, что магнитная восприимчивость образцов ортзанда слабо зависит от валового содержания  $Fe_2O_3$ . Видимо, в составе железистого цемента содержится небольшое количество сильномагнитного минерала, который влияет на величину восприимчивости ортзанда.

Магнитную восприимчивость ортзанда можно представить как сумму восприимчивостей основных компонентов - кварца и оксидов железа, умноженных на их процентное содержание. Ввиду незначительного количества и малой магнитной восприимчивости глинистых минералов их роль в магнитной восприимчивости ортзанда в первом приближении не учитывали. Тогда восприимчивость ортзанда равна:

$$100 \alpha_{ор} = n_o \alpha_o + n_k \alpha_k ,$$

где:  $\alpha_{ор}$  - магнитная восприимчивость ортзанда;  $\alpha_k$  - магнитная восприимчивость кварца (табличное значение:  $- 1,3 \cdot 10^{-6}$ );  $n_k$  - содержание кварца в ортзане, %;  $n_o$  - содержание оксидов железа в ортзане, %.

Рассчитаем восприимчивость оксидов железа в пленке ортзанда:

$$\alpha_o = (100 \alpha_{ор} - n_k \alpha_k) / n_o .$$

В пленке ортзанов магнитная восприимчивость оксидов железа колеблется от  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $10 \cdot 10^{-4}$  СГСМ. Эти величины на порядок выше восприимчивости наиболее распространенных слабомагнитных оксидов железа - гематита, гетита и лепидокрокита. Следовательно, в составе ортзанда кроме слабомагнитных оксидов железа содержится какой-то сильномагнитный минерал. Для идентификации этого минерала был выполнен терромагнитный анализ пленки, снятой с частиц ортзанда (рис.23). Изменение

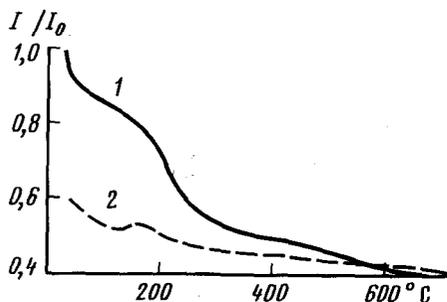


Рис.23. Терромагнитные кривые для пленки, снятой с поверхности частиц ортзанда

1 - нагрев;  
2 - охлаждение

намагниченности пленки определяли в магнитном поле при нагревании до 700 °С и при последующем охлаждении до комнатной температуры.

Кривая нагрева пленки с частиц ортзанда имела перегиб при 225–250 °С, невоспроизводимый при охлаждении. Этот перегиб может означать переход беспримесного маггемита в гематит. После охлаждения намагниченность пленки уменьшилась на 40 % по сравнению с исходной намагниченностью. Снижение намагниченности служит основным подтверждением перехода маггемита в гематит.

#### Лепидокрокит

Магнитная идентификация лепидокрокита основывается на его превращениях. При термической диссоциации лепидокрокита в интервале 200–400 °С образуется маггемит. При этом отмечается падение коэрцитивности и резкий рост намагниченности относительно исходного состояния образца почвы. В температурном интервале 400–500 °С идет преобразование маггемита в гематит.

Температурные точки стадийности реакций дегидратации лепидокрокита зависят от многих факторов: от дисперсности, от изоморфных замещений в минерале, от содержания гумуса в почве, что определяет окислительно-восстановительную среду нагрева, и от других факторов. Так как переходы лепидокрокит → маггемит → гематит необратимы, то на кривой охлаждения и на кривой повторного нагрева они не отражаются.

Рассмотрим данные термомагнитного анализа бурых карбонатных почв северо-востока Литвы. Изучали образцы почв и отсепарированные магнитные фракции. Высокоградиентную магнитную сепарацию проводили при силе тока в катушках 36А.

Образцы почвы, которые фракционировали на магнитном сепараторе, были отобраны из пахотного горизонта. Их характеристики приведены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8

Некоторые химические свойства образцов бурой почвы северо-востока Литвы

№ образца	Гумус, %	pH <sub>сол</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/100г	K <sub>2</sub> O, мг/100г	Fe <sub>о</sub> , %	Fe <sub>д</sub> , %	Fe <sub>о</sub> /Fe <sub>д</sub>
5-И	2,1	5,0	1,5	22,3	0,38	1,09	0,35
5-К	3,5	6,4	147,6	69,3	0,47	1,42	0,33
6-Л	2,7	6,0	2,5	24,0	0,31	2,10	0,15

По механическому составу образцы бурой почвы относятся к среднеглинистым (5-И) и тяжелоглинистым (5-К и 6-Л). Образец 5-К выделяется высокой обеспеченностью доступными формами фосфора (по Кирсанову)

Таблица 9

Механический состав и магнитная восприимчивость образцов бурой почвы северо-востока Литвы

№ образца	Содержание фракций, %					Магнитная восприимчивость, $10^{-6}$ СГСМ	
	250-50 МКМ	50-10 МКМ	10-5 МКМ	5-1 МКМ	<1 МКМ	Почва	Концентрат
	5-И	-	21,6	16,7	8,2		
5-К	0,7	17,5	9,4	23,0	49,4	20	100
6-Л	-	19,0	14,0	16,0	51,0	27	97

и калия (по Масловой). Образец 6-Л отличается более низким относительным содержанием слабоокристаллизованных соединений железа: отношение оксалорастворимого железа к дитионитрастворимому железу низкое: 0,15.

Бурая почва относится к слабомагнитным объектам: магнитная восприимчивость не превышает  $30 \cdot 10^{-6}$  СГСМ. В результате сепарации магнитная восприимчивость концентрата возрастает в 4-5 раз. Исходные образцы почв и их магнитные концентраты анализировали термомагнитным методом, фиксируя изменение намагниченности насыщения в диапазоне от -200 до +600 °С.

На кривых  $I_s(T)$  выделяется пик с максимумом в районе 300 °С (рис. 24-26). Появление этого пика обусловлено дегидратацией слабомагнитного лепидокрокита  $\gamma\text{FeOOH}$  и переходом в сильномагнитный маггемит  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рост намагниченности насыщения) и последующим переходом маггемита в слабомагнитный гематит  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  (спад  $I_s$ ). Фазовое превращение происходит в диапазоне от 250 до 350 °С в зависимости от дисперсности кристаллов, от дефектности и других особенностей структуры лепидокрокита.

На кривых термомагнитного анализа имеется и другой пик с максимумом в районе 450-500 °С. Этот температурный интервал характерен для перехода слабомагнитного сидерита в сильномагнитный магнетит [8]. Данный пик фиксируется как в исходной почве, так и в магнитном концентрате. Как подчёркивает Ф.В. Чухров [27], наличие сидерита в бурой почве создает благоприятные условия для синтеза лепидокрокита, когда железо переходит в раствор в форме  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ .

Рассмотрим подробнее особенности лепидокрокита в данной почве. В магнитном концентрате температура максимума дегидратации лепидокрокита составляет 285-295 °С. Это ниже, чем у исходных образцов почвы, у которых эта температура заключена в интервале 300-320 °С. Снижение температуры дегидратации говорит о том, что магнитный концентрат обо-

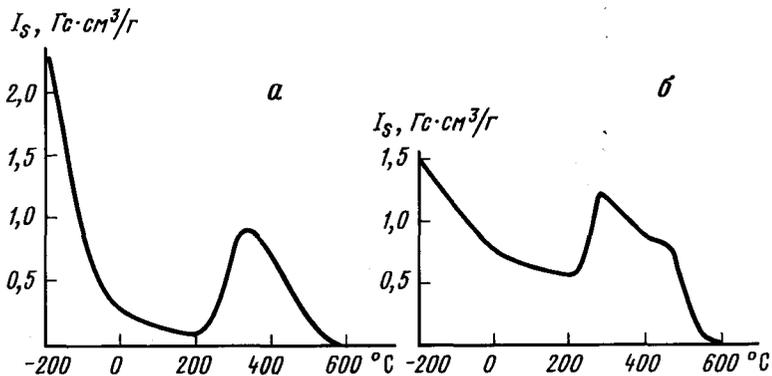


Рис.24. Термомагнитные кривые для исходной почвы (а) и магнитного концентрата (б). Образец бурой почвы 5-И

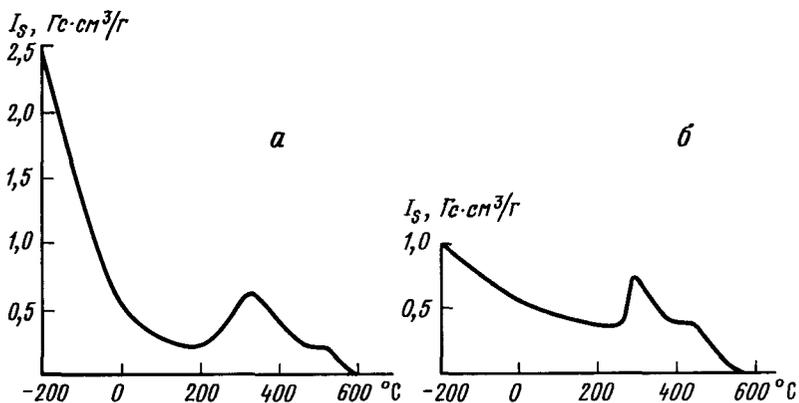


Рис.25. Термомагнитные кривые для исходной почвы (а) и магнитного концентрата (б). Образец бурой почвы 5-И

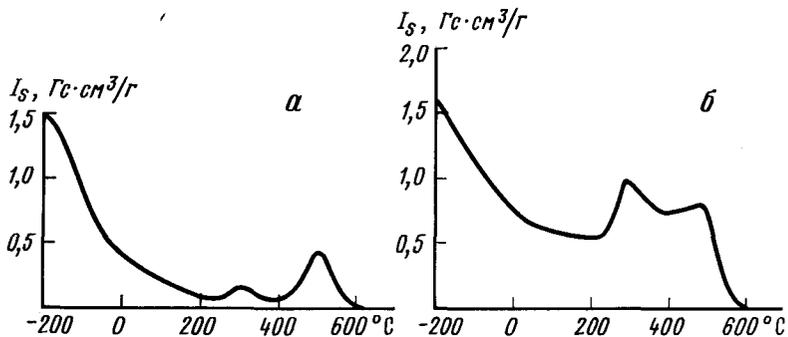


Рис.26. Термомагнитные кривые для исходной почвы (а) и магнитного концентрата (б). Образец бурой почвы 6-И

гащен более тонкими кристаллами лепидокрокита. Как известно, дисперсные частицы дегидратируются при меньшей температуре, чем крупные.

О наличии в исследуемой почве кристаллов лепидокрокита разной дисперсности свидетельствуют также результаты другого опыта. Был проведен прогрев почвы при 300 °С в течение 1, 2, 3, 4 и 5 ч. Через каждый час определяли приращение магнитной восприимчивости почвы по сравнению с исходным состоянием:  $\Delta\chi$ . Зависимость изменения  $\Delta\chi$  от продолжительности прогрева показана на рис. 27. Как видно, кривые имеют разную форму. В образце 10-С с высоким содержанием гумуса (8,0 %) за 1 ч прогрева почти все частицы лепидокрокита дегидратировались до маггемита. Увеличение времени прогрева до 5 ч привело даже к снижению магнитной восприимчивости по сравнению с 3-часовым прогревом, что объясняется частичным переходом маггемита в слабомагнитный гематит. В то же время в образце 6-Л, где содержится 2,7 % гумуса, выполаживания кривой не наблюдалось вплоть до 5-часового нагрева. В слабогумусированном образце 5-И (2,1 % гумуса) за 1 ч нагрева дегидратировалась только 1/3 от количества кристаллов, испытавших превращение за 5 ч. По форме кривой на рис. 27 видно, что даже 5-часового нагрева было недостаточно, чтобы перевести все кристаллы лепидокрокита в маггемит. Для наиболее крупных частиц требуется еще более длительная выдержка в муфельной печи.

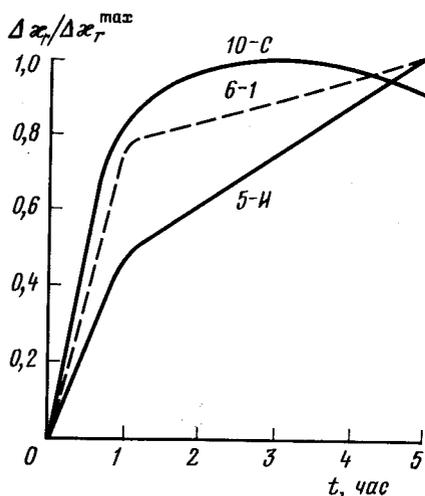


Рис. 27. Относительное приращение необратимой магнитной восприимчивости образцов бурой почвы в зависимости от времени прогрева при температуре 300 °С

Из этого опыта следует, что кристаллы лепидокрокита в почве полидисперсны. Крупных кристаллов, требующих длительного прогрева, больше в малогумусированных образцах бурой почвы.

Заканчивая рассмотрение термомагнитных кривых  $I_s(T)$ , отметим, что на кривых для магнитного концентрата пики лепидокрокита острее, чем

на кривых, относящихся к исходной почве. То есть с магнетитом ассоциированы более тонкие кристаллы лепидокрокита, чем в почве в среднем.

Подведем итоги анализа лепидокрокита в бурой карбонатной почве. Его педогенная природа в данной почве не вызывает сомнения, так как этот гидроксид железа найден преимущественно в гумусовых горизонтах. Важно отметить, что тонких кристаллов лепидокрокита больше в сильногумусированных образцах. При потере гумуса в верхнем горизонте, возможно, происходит раскристаллизация и укрупнение частиц лепидокрокита.

Отметим, что наиболее чувствительный метод диагностики лепидокрокита - с помощью термомагнитного анализа, выполняемого в слабых магнитных полях.

Количество лепидокрокита в почвах можно определить с использованием магнитометра. Для этого определяется необратимая магнитная восприимчивость  $\chi_r$  почвы в фиксированном магнитном поле в интервале напряженности от 5 до 50 Э. В этом интервале (зоне Релея) необратимая магнитная восприимчивость пропорциональна содержанию в почве ферримагнетиков. Необратимую восприимчивость определяют до и после нагрева почвы при температуре 300-350 °С, в результате чего слабомагнитный лепидокрокит переходит в сильномагнитный магнетит.

Приращение величины необратимой магнитной восприимчивости в результате прогрева пропорционально содержанию лепидокрокита. Для калибровки приращения необратимой магнитной восприимчивости были проанализированы модели с известным содержанием лепидокрокита. В результате получили формулу для определения содержания лепидокрокита в почве:

$$a = 10^{-3} \Delta \chi_r,$$

где  $a$  - содержание лепидокрокита в массовых процентах,  $\Delta \chi_r$  - приращение необратимой восприимчивости в СГСМ. Формула верна при  $\Delta \chi_r > 50^{-6}$  СГСМ.

Данный способ позволяет определять наличие лепидокрокита начиная от содержания 0,05 %, тогда как при рентгенофазовом анализе определяют лепидокрокит при содержании его в илистой фракции свыше 4 %, т.е. при содержании в почве свыше 0,2-0,3 % [74].

### Электронная микроскопия

Микроскопические методы составляют основу микроморфологии. Эти методы эффективны при изучении ожелезненных объектов, когда особенно заметны различия в микростроении образцов.

Нами изучались слабо- и сильноожезненные рудяки, сформировавшиеся в песчаных почвах Подмосковья (район г.Лыткарино и г.Люберцы).

Химический состав образцов приведен к табл.10. В люберецком рудяке и желто-буром лыткаринском (разр.5) содержание оксидов железа низкое (16,6 и 10,0 %), в несколько раз меньше, чем  $SiO_2$ . Эти рудяки можно отнести к слабоожезненным. В темно-сером лыткаринском рудяке (разр. 6), наоборот, количество  $Fe_2O_3$  составляет 45,4 %, больше, чем  $SiO_2$ .

Компоненты	Рудяк		
	люберецкий	лыткаринский желто-бурый (разрез 5)	лыткаринский темно-серый (разрез 6)
Потеря при прокаливании	3,2	2,3	8,2
SiO <sub>2</sub>	75,1	84,0	40,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,6	10,0	45,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8	2,2	3,9
TiO <sub>2</sub>	0,13	0,21	0,10
MnO	0,01	0,01	0,01
CaO	0,17	0,17	0,23
MgO	0,04	0,08	0,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,52	0,12	0,24

Этот рудяк является сильноожелезненным. В целом же исследованные подмосковные рудяки менее ожелезнены, чем мещерские, изученные Зайделеманом [32]. Отметим, что в наименее ожелезненном рудяке все же оксидов железа в несколько раз больше, чем в ортзандах из Люберецкого района Московской области и Мещеры.

Строение рудяковых отделы-гостей изучали макроскопически - визуально с помощью лупы и микроскопически - на электронном сканирующем микроскопе. Изучение микростроения рудяков проводили на сколах, которые предоставляют исследователю максимум информации. В соответствии с принципами микроморфологического исследования почвенных объектов [51], при микроскопическом анализе изучали скелет, плазму, элементарное микростроение, порозность.

Визуальный осмотр слабжелезистых рудяковых отдельностей и их сколов показал в общем однородную микроструктуру. Скелет представлен песком желто-бурого цвета. Имеются темно-коричневые железистые горизонтальные прослойки, а также линзы.

Микростроение слабжелезненных люберецкого и лыткаринского рудяков оказалось сходным: скелет в них сложен кварцевыми зернами, элементарное микростроение - песчаного типа; преобладают поры неправильной формы; количество плазмы незначительное. Ввиду принципиального сходства структур на рисунке приведены снимки только лыткаринского образца. Различия в строении слабжелезистых рудяков скорее количественные. В люберецких рудяках скелет сложен в основном зернами песка средней крупности, тогда как в лыткаринских - зернами мелкого песка. Соответственно размер пор в люберецких рудяках больше, чем в лыткаринских.

При небольшом увеличении (рис.28а) определили размер и форму час-



*a*



*б*



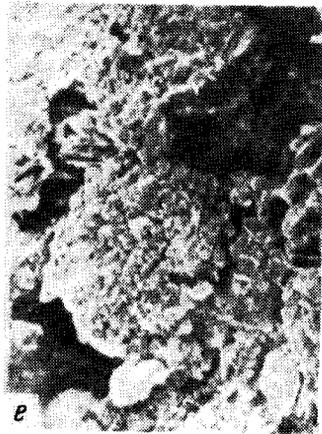
*в*



*г*



*д*



*е*

Рис.28. Электронно-микроскопические фотографии лытка-ринских рудяков (Московская обл.)

*a* - слабожелезненный рудяк,  $\times 100$ ; *б* - то же,  $\times 1500$ ;  
*в* - зона плазменного микростроения сильножелезненного рудяка,  $\times 1500$ ; *г* - то же,  $\times 10\ 000$ ; *д* - зона песчано-плазменного микростроения сильножелезненного рудяка,  $\times 100$ ;  
*е* - то же,  $\times 1500$

тиц скелета слабожелезненного лыткаршского рудяка. Исследования показали, что преобладают частицы кварца размером 0,1-0,2 мм угловатой и округлой формы. Поры имеют размеры 0,04-0,10, иногда 0,15 мм.

Частицы по-разному контактируют друг с другом. Доминируют "точечные" контакты, представляющие собой мостик из плазмы длиной 1/20-1/30 периметра частиц скелета. Реже встречаются "линейные" контакты, достигающие в максимуме половины периметра частиц скелета. На рис.286 видны и "точечные" и "линейные" контакты между зернами скелета.

На той же микрофотографии видно, что зерна частиц скелета покрыты кутанами. Обычно различают два вида кутан: рыхлые покровы и пленки. Судя по острогранности поверхности зерен слабожелезненного рудяка, на них кутаны пленочного типа, так как рыхлый покров сгладил бы острые неровности зерна.

Элементарное микростроение слабожелезненных рудяков относится к песчаному типу, характерному для сложения песков. В результате слабого оруднения песка его строение не изменилось.

Обратимся теперь к сильножелезненным рудякам. Визуальный осмотр сколов выявил два типа макроструктуры. Преобладает железистая плазма темно-серого цвета, среди которой хаотично расположены зоны площадью до 1-2 см с песчаным скелетом желтого цвета. Железистая темно-серая плазма рассечена горизонтальными трещинами длиной 10-20 мм и шириной около 1 мм. В железистой плазме отмечены вкрапления отдельных зерен кварца среднепесчаной крупности. При раскалывании образцов многие зерна выпадают, оставляя на поверхности плазмы гнезда диаметром 0,2-0,5 мм,

Микроскопический анализ сильножелезненных лыткаринских рудяков подтвердил их сложную организацию, выявленную при визуальном осмотре. В данных Рудаковых отдельностях четко различаются два типа элементарного микростроения: плазменное и песчано-плазменное. В зонах с плазменным микростроением скелет почти отсутствует. Зерна, образующие слабовыраженный скелет, при расколе образцов выпали, что свидетельствует о слабом сцеплении между кварцевым зерном и железистой плазмой.

При небольшом увеличении морфологические особенности рельефа железистой плазмы не видны. Даже при 1500-кратном увеличении поверхность плазмы представляется весьма однородной и гладкой, с редкими каналовидными порами диаметром 2-10 мкм (рис.28в). При сильном увеличении (рис.28г) плазма не столь однообразна; оказывается, что микрорельеф сложен преимущественно уплощенными частицами размером 1-2 мкм. Частицы обшзуют агрегаты неправильной формы. Видны микропоры диаметром 0,5-1 мкм.

Совершенно иная картина в зонах с песчано-плазменным микростроением

<sup>1</sup>Конечно, такие названия контактов условны, потому что все контакты между частицами имеют три измерения. Однако разделение контактов все-таки имеет смысл, так как позволяет уточнить тип элементарного микростроения образцов.

ем. Скелетная часть здесь представлена частицами мелкопесчаного размера, которые покрыты мощными кутанами (см.рис.28д, е). При увеличении в 1500 раз видно, что кутаны, покрывающие поверхность кварцевых частиц, состоят преимущественно из глинистых минералов. Непосредственного контакта между зернами нет; зерна покоятся в железо-глинистой плазме. Поры упаковки скелета имеют небольшие размеры: 0,01 - 0,05 мм.

Таким образом, важнейшее свойство сильножелезистых подмосковных рудяков - наличие зон с различным микростроением. Зоны с плазменным строением имеют слабовыраженный скелет из среднезернистых частиц песка; в зонах с песчано-плазменным строением имеется явно выраженный скелет из мелкозернистых частиц песка. Наличие двух принципиально различных структур в пределах одного куска рудяка говорит о том, что в процессе оруднения нарушилось исходное строение почвы, и произошла сегрегация ее частиц. Более крупные зерна оказались вкраплены в железистую плазму, а мелкие частицы сформировали зону с песчано-плазменным строением.

Разрушение первоначального сложения частиц почвы и их расслоение - важная генетическая особенность сильножелезистых подмосковных рудяков. Если образование слабожелезистых рудяков, сохраняющих исходную структуру почвы, происходило просто за счет пропитки ее железом с последующей его коагуляцией, то механизм образования сильножелезистых рудяков более сложный.

При каких условиях возможно нарушение исходной структуры легкой почвы? При наличии у песчаной почвы пльвунных свойств. Тогда разрушение структуры почвы под влиянием гидродинамического напора воды резко облегчается. Для пльвунов характерно почти полное отсутствие структурных связей между частицами. Частицы пльвунных песков покрыты коллоидной гидрофильной пленкой, которая препятствует их контакту, благодаря чему частицы легко скользят одна по другой.

И.М.Горькова, которая долгое время изучала песчано-коллоидные пльвуны, выявила, что они образуются в восстановительной среде, характерной для гидроморфных почв [29]. По Горьковой, восстановительная среда препятствует возникновению коагуляционных и кристаллизационных связей между частицами пльвуна. В пльвунных песках находится повышенное количество (до 12 %) гидрофильных илистых частиц менее 1 мкм. Эта высокодисперсная фаза обеспечивает легкое разжижение песка под влиянием гидродинамического воздействия.

Благодаря коллоидным частицам  $j$  пльвунов более высокая гидрофильность, чем у непльвунных разновидностей песка. Содержание углерода в пльвунных песках менее 1 %, но роль органического вещества велика, поскольку высокомолекулярные органические кислоты и органо-минеральные комплексы обладают даже более высокой гидрофильностью, чем глинистые минералы. У пльвунов емкость обмена выше, чем у непльвунных разновидностей, что обусловлено повышенным содержанием органических

и минеральных коллоидов. В пылунах повышено содержание одновалентных катионов, которые защищают частицы от коагуляции.

В результате изменения физико-химической обстановки пылуны необратимо теряют способность к разжижению. Однако можно установить, обладали ли пески пылуными свойствами до оруднения, изучив гранулометрический состав и физико-химические свойства материала, слагающего песчаный компонент ожелезненных новообразований.

Благодаря низкой прочности (прочность на растяжение менее 30-40 кг/см<sup>2</sup>) слабоожезненные люберецкие и лыткаринские рудяки легко дробятся. После кратковременного (менее 1 мин) дробления этих рудяков был получен песчаный материал, пригодный для анализов. Из зоны плазменного строения сильноожезненных рудяков не удалось получить песок в количестве, достаточном для анализов. Но из зоны песчано-плазменного строения сильноожезненных рудяков пинцетом извлекали достаточное количество песчаного материала.

Таблица II

Гранулометрический состав песчаного материала в составе рудяков, %

Рудяк	Размер частиц, мм						
	1-0,5	0,5-0,25	0,25-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001
Люберецкий	10,0	51,8	32,6	0,2	0,5	0,2	4,7
Лыткаринский слабоожезненный	-	6,6	81,7	4,5	0,4	1,5	5,3
Лыткаринский сильноожезненный (зона песчано-плазменного строения)	-	11,3	57,8	10,0	3,5	5,5	11,9

Гранулометрический состав подтвердил микроскопические данные о различии в крупности скелета слабоожезненных рудяков (табл.11). В песке люберецкого рудяка преобладает среднеспесчаная фракция (0,5-0,25 мм), а в слабоожезненном лыткаринском - мелкospесчаная фракция (0,25-0,05 мм). Количество илистых частиц в сильноожезненных рудяках больше, чем в слабоожезненном лыткаринском, в 2,2 раза, а пылеватых частиц (0,05 - 0,001 мм) - в 3 раза. По механическому составу песок из сильноожезненных рудяков соответствует типичным пылунам.

Рассмотрим, насколько отвечают пылуным свойствам физико-химические характеристики исследованных песков (табл.12).

Судя по гигроскопической влажности, гидрофильность песка из сильноожезненных рудяков выше, чем песка из слабоожезненных рудяков.

Физико-химические свойства песчаного  
материала в составе рудяков

Рудяк	pH <sub>сол.</sub>	Гигро- скопиче- ская вода, %	C <sub>орг.</sub> %	Обменные ка- тионы, мг·экв/100 г		Емкость поглоте- ния, мг·экв/100г	Водорастворимые, мг/100 г	
				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Люберецкий	4,5	0,4	0,07	1,5	0,3	2,8	1,6	1,2
Лыткаринский слабожелез- ненный	5,0	0,34	0,11	1,7	0,4	3,1	1,2	2,2
Лыткаринский сильножелез- ненный (зона песчано-плаз- менного строе- ния)	5,1	1,1	0,22	3,4	0,8	7,4	6,6	4,6

Песок из сильножелезненных рудяков содержит в 2-3 раза больше органического углерода, а его емкость поглощения выше в 2,5 раза, чем емкость поглощения слабожелезненных образцов. В песке из сильножелезненных рудяков значительно больше одновалентных катионов в подвижной форме, особенно Na.

Все эти данные говорят о том, что шпывунность, т.е. способность к разжижению песка в месте образования сильножелезненных рудяков, была больше, чем в местах, где сформировалась слабожелезненные разновидности.

Плывунность песка может объяснить нарушение его исходной структуры при оруднении и хаотичное, сложное строение рудяков, образовавшихся на основе плывунного песка.

Сильножелезненные подмосковные рудяки образовались, видимо, на месте плывунов в зоне действия высокожелезистых грунтовых вод, тогда как слабожелезненные - в местах, где находились нешпывунные разновидности, а грунтовые воды отличались более низким содержанием железа. Таким образом, изучение строения рудяков, отобранных из осушенных почв, позволяет сделать некоторые выводы о свойствах этих специфических образований таежной зоны.

При проведении дифференциального термического анализа (ДТА) образец почвы помещают в печь и нагревают по заданной программе. В процессе нагревания непрерывно фиксируют температуру образца. Если при нагревании образца происходит экзотермическая реакция, то температура образца увеличивается по отношению к обогреваемому пространству - кривая ДТА располагается выше нулевой линии. В случае эндотермической

реакции температура почвы уменьшится по отношению к обогреваемому пространству и кривая ДТА лежит ниже нулевой линии.

Кривые ДТА некоторых гидроксидов железа изображены на рис.29. Термографические эффекты, по которым можно идентифицировать оксиды железа, проявляются только в слабогумусированных образцах почв. Напротив,

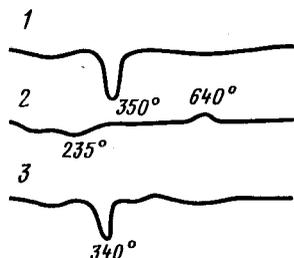


Рис.29. Кривые дифференциального термического анализа некоторых гидроксидов железа [111]

1 - гетит, 2 - акагансит, 3 - лепидокрокит

в образцах с высоким содержанием гумуса основной термографический эффект - это выделение энергии при окислении органики. Этот мощный экзотермический эффект обычно маскирует эффекты от минеральной фазы. Между тем именно высокогумусированные образцы наиболее привлекают почвоведов. Поэтому рассмотрим экзотермические эффекты и влияние на них железа.

В модельных экспериментах установлено, что взаимодействие гумусовых веществ с ионами железа ведет к изменению температуры экзотермических эффектов на термограммах [127]. Опыты с фульвокислотами и гуминовыми кислотами показали, что комплексобразование с железом приводит к значительному снижению температуры экзотермического эффекта.

Рассмотрим подробнее результаты опытов М.Ш.Шаймухаметова и Е.А.Шурыгиной по взаимодействию гуминовых кислот с гидроокисью Fe [71]. Как видно из рис.30, взаимодействие гуминовых кислот с гидроокисью

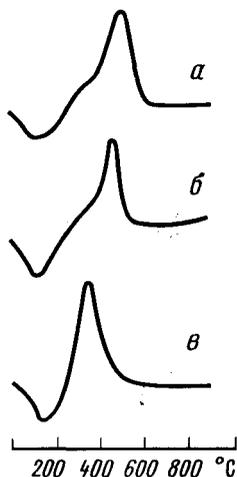


Рис.30. Кривые дифференциального термического анализа гумусовой кислоты чернозема (а), ее механической смеси с гидроокисью железа (б) и продуктов ее совместного осаждения с гидроокисью железа (в) [91]

Fe смещает основной пик в сторону низких температур. В виде механической примеси при смешении сухих порошков гидроокись железа способствует малому снижению температуры основного пика: всего на  $40^{\circ}$ . В случае же тесного взаимодействия ионов железа с гуминовой кислотой в составе комплексно-гетерополярных солей, полученных при совместном осаждении, смещение пика намного сильнее. Так, при взаимодействии Fe с гуминовой кислотой пик смещается с  $520$  до  $370^{\circ}\text{C}$ , т.е. на  $150^{\circ}$ .

Для продуктов взаимодействия гуминовых кислот с гидроокисью Al также характерно смещение основного экзотермического эффекта в низкотемпературную область. Однако в отличие от комплексных солей Fe, это смещение выражено гораздо слабее и не превышает  $30-50^{\circ}\text{C}$ . М.Ш.Шаймухаметов и Е.А.Шурыгина исследовали также сложные трехкомпонентные продукты взаимодействия, состоящие из гидроокисей Fe и Al и гуминовой кислоты. Было установлено следующее. Местоположение экзотермического эффекта зависит от количественного соотношения гелей железа и алюминия. Чем больше содержание железа в сложном комплексе, тем сильнее сдвинут экзотермический эффект в низкотемпературную область.

В свете изложенного следует сказать о возможности изучения естественных железогумусовых соединений на основе данных ДТА. Сдвиг экзотермического эффекта в сторону низких температур может свидетельствовать о значительном содержании железогумусовых солей среди продуктов органо-минерального взаимодействия. Однако форма экзотермического эффекта для многих гумусированных образцов характеризуется серией пиков, что затрудняет процедуру сопоставления. Подчеркнем, что при анализе термограмм эффекты оценивают по температуре максимумов, которые часто бывают расплывчатыми. Это вносит погрешность. Поэтому предложено оценивать экзотермический эффект по средней температуре  $T_{\text{ср}}$ . Определение ее достигается нахождением центра тяжести фигуры, сверху ограниченной кривой экзотермического эффекта, а снизу — нулевой линией. Проекция центра тяжести на температурную ось и дает среднюю температуру экзотермического эффекта.

Представляет интерес размер площади экзотермического эффекта. Эта площадь отражает теплоту фазовых превращений: теплоту сгорания  $Q$  органических компонентов почвы.

Для подсчета теплоты сгорания была откалибрована термографическая установка путем определения площадей экзотермического эффекта при сжигании различных доз глюкозы — углевода с известной величиной  $Q$ . Была построена зависимость площади экзотермического эффекта от теплоты сгорания. При этом на калибровочном графике учитывалась также средняя температура экзотермического эффекта.

Проверка калибровочного графика с помощью другого эталонного вещества — бензойной кислоты — показала совпадение опытных точек, но только до появления пиролитического эндотермического эффекта при температуре около  $220^{\circ}\text{C}$ , наблюдаемого при высоких дозах бензойной кислоты. Появление этого эффекта, очевидно, связано с недостатком кислорода

для полного сгорания кислоты. Для устранения данного пиролитического эндоэффекта почву следует смешать с термостойким веществом. При достаточном разбавлении почвы пиролитический эффект исчезает, а снижение массы почвы учитывается при подсчете теплоты сгорания, которая выражается в джоулях на грамм.

Проверка методики определения теплоты сгорания почвы и средней температуры экзотермического эффекта была выполнена на образцах почв с полей Долгопрудной агрохимической опытной станции<sup>1</sup>. На этой станции с 1937 г. ведутся опыты по применению 200, 300 и 600 кг действующего вещества **НРК** на 1 га на фоне навоза (40 т/га за ротацию) и без него.

Образцы отбирали из пахотного слоя. Микроструктура территории почвенного покрова проявляется в наличии почв с разным содержанием ила. Четыре деланки с пониженным содержанием ила (15–17 %) были исключены из рассмотрения. Всего проанализировано шесть неунавоженных и четыре унавоженные деланки с содержанием ила 19–24 %.

Проводили термографический анализ не самих почв, а только их илистой фракции. В иле сконцентрированы высокодисперсные минералы, а также органические и органо-минеральные вещества, в значительной мере определяющие водно-физические и агрохимические свойства почвы. Благодаря этому ил наиболее ярко отражает свойства почвы.

Теплота сгорания илов неунавоженной почвы оказалась около 400 Дж/г (рис. 31), что примерно в два раза ниже, чем у илов унавоженной почвы. В неунавоженной почве теплота сгорания ила несколько повысилась от действия минерального удобрения.

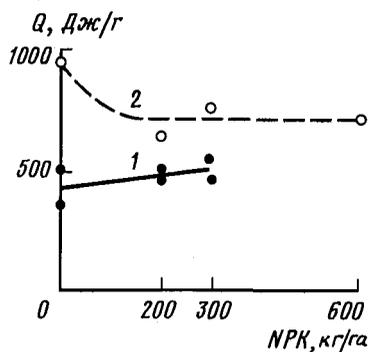


Рис. 31. Изменение теплоты сгорания  $Q$  илистой фракции дерново-подзолистых почв в зависимости от дозы **НРК**

1 — неунавоженная почва,  
2 — унавоженная почва

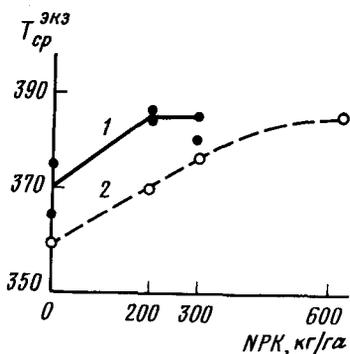
Иная зависимость получена на унавоженной почве. На фоне навоза минеральные удобрения снижали теплоту сгорания ила с 900 до 620–750 Дж/г, т.е. значительно снижали энергетический потенциал почвы.

Обратимся теперь к анализу изменения средней температуры экзотермического эффекта  $T_{\text{ср}}$  (рис. 32). В унавоженной почве  $T_{\text{ср}}$  была на 20° ниже, чем в

<sup>1</sup>Работа была выполнена совместно с Б.П.Градусовым и А.Д.Хлыстовским.

Рис.32. Изменение средней температуры экзотермического эффекта  $T_{ср}$  в зависимости от дозы NPK

1 - неунавоженная почва,  
2 - унавоженная почва



почве без навоза. Таким образом, в унавоженной почве, видимо, содержится больше железогумусовых соединений среди органических соединений. Максимальное образование комшюксно-гетерополярных солей железа происходит в унавоженной почве без применения минеральных удобрений. Минеральные удобрения повышают роль высокотемпературных фракций продуктов органико-минерального взаимодействия.

#### Выводы

1. Метода химического фракционирования соединений железа, обладая доступностью и простотой исполнения, в то же время страдают неопределенностью результатов. Так, оксалат аммония растворяет различные формы железосодержащих соединений: не только аморфные, но и дисперсные слабокристаллизованные частицы оксидов железа и частицы хорошо окристаллизованного магнетита; он также растворяет железосодержащие алшюкреннегели. Дитионит-цитрат-бикарбонатная вытяжка в некоторых почвах не полностью удаляет свободные соединения железа.

2. Среди физических методов анализа получили распространение дифференциальный рентгеноструктурный анализ и мессбауэровская спектроскопия. Эти физические методы сложнее в выполнении, чем химические методы анализа, но дают минералогически более однозначные результаты. Дифференциальный рентгеноструктурный анализ позволяет определить количество гетита, лепидокрокита, гематита. Мессбауэровская спектроскопия позволяет определить количество и размеры кристаллов основных оксидов железа.

3. К магнитным параметрам, чувствительно отзывающимся на изменение среды, относятся магнитная восприимчивость, зависимость  $I_F(H)$ , естественная остаточная намагниченность  $I_n$ , фактор  $Q_n$ , фактор  $Q_T$ .

В иллювиальных горизонтах почв подзолистого ряда отмечена концент-

рация суперпарамагнетиков. Это, видимо, связано с защитной ролью алюмосиликатов, концентрирующихся в горизонте В, по отношению к дисперсным кристаллам оксидов железа.

Найдено, что в пахотном горизонте дерново-подзолистой суглинистой почвы ферримангетики концентрируются в механических фракциях менее 5 мкм. Магнитомягкие ферримангетики (магнетит-маггемит) собраны в мелкой пыли (1-5 мкм), магнито жесткие ферримангетики (гетит) собраны в иле (менее 1 мкм). Преобладание дисперсных ферримангетиков отражает их педогенную природу. В литогенных объектах ферримангетики собираются в грубых фракциях.

На примере бурых почв северо-востока Литвы выявлено, что синтез и превращение магнитных соединений железа идет успешнее на возвышенных, хорошо аэрируемых участках рельефа, чем в депрессии.

4. Магнитные методы анализа позволяют определить количество лепидокрокита, наличие магнетита, а в слабогумусированных образцах - идентифицировать маггемит.

Лепидокрокит найден в гумусовых горизонтах бурой карбонатной почвы северо-востока Литвы, его дисперсность выше в сильногумусированных образцах. Маггемит найден в составе железистого цемента песчаного ортзанда в почвах Московской области. Магнетит установлен в дерново-подзолистых почвах, бурых почвах Литвы, в почвах Западной Грузии.

5. Электронная микроскопия эффективна при изучении ояелезненных объектов, когда особенно заметны различия в микростроении образцов. Микроморфологические исследования показали существенное различие в строении слабо- и сильноожезленных рудяков в песчаных почвах Подмосковья. По элементарному микростроению слабоожезленные рудяки относятся к песчаному типу, сохранившемуся от исходного сложения, тогда как в сильноожезленных рудяках различаются два других типа элементарного строения: плазменное и песчано-шгазменное.

В сильноожезленных рудяках наличие двух различных структур свидетельствует о том, что в процессе оруднения нарушилось исходное строение почвы и произошла агрегация ее частиц.

6. Для сильногумусированных образцов почв использование дифференциального термического анализа целесообразно при изучении экзотермических эффектов, обусловленных сгоранием органического вещества в составе металлоорганических комплексов. Определение теплоты сгорания и средней температуры экзотермического эффекта особенно эффективно при анализе не самих почв, а их илистых фракций. По результатам длительного полевого опыта было установлено, что теплота сгорания илов неунавоженной почвы примерно в два раза ниже, чем у илов унавоженной почвы.

Уменьшение средней температуры экзотермического эффекта можно объяснить участием железо-гумусовых соединений. Их максимальное количество, видимо, формируется в унавоженной почве без применения минеральных удобрений.