

Глава 1

СВОЙСТВА И ОБРАЗОВАНИЕ ПОЧВЕННЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

В почвах содержатся оксиды железа, как унаследованные от материнской породы, так и образовавшиеся в процессе педогенеза. На плодородие большее влияние оказывают педогенные оксиды железа, как более дисперсные и активные, чем крупные зерна минералов породы. Поэтому в настоящей главе рассматриваются условия образования педогенных оксидов железа.

ФЕРРИГИДРИТ

Теоретический состав ферригидрита $2,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$; иногда его формулу пишут иначе: $\text{HFe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Соотношение между количеством химически связанной и не связанной воды непостоянно вследствие различия в степени упорядоченности структуры, величине кристаллов и характере их агрегатов [27].

Свободная энергия образования ферригидрита $\Delta G = -695,8 \text{ кДж/моль}$. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_0 = 1,06 \text{ В}$. Плотность $3,96 \text{ г/см}^3$. Цвет красно-бурый $5YR - 7,5YR$. Минерал при комнатной температуре парамагнитен [136].

Ферригидрит имеет ромбоэдричную, гематитоподобную кристаллическую структуру. Но в отличие от гематита в ферригидрите позиции железа частично свободны, а период повторяемости охватывает не 6, а 4 слоя анионной упаковки. Гексагональный мотив образуется с помощью Fe-октаэдров. Параметры элементарной ячейки: $a_0 = 0,508 \text{ нм}$; $c_0 = 0,940 \text{ нм}$. Обычная форма частиц ферригидрита сферическая, но бывает и неправильная, размер кристаллов часто около 2–5 нм [106]. Кристаллы образуют агрегаты размером 100–300 нм [84, 101]. Благодаря высокой дисперсности кристаллов природные ферригидриты дают на рентгенодифрактограммах только сильные рефлексы. Мессбауэровские параметры ферригидрита наиболее выразительны при охлаждении образца до 4 К. При охлаждении на спектре появляется сверхтонкое магнитное расщепление с $H_{\text{эфф}} = 483 \div 500 \text{ кЭ}$. Квадрупольное расщепление 0,02–0,12 мм/с; изомерный сдвиг 0,32–0,57 мм/с.

Применяя инфракрасную спектроскопию для анализа структуры ферригидрита, Рассел [125] обнаружил в нем структурные гидроксильные группы. В связи с этим он предложил иную формулу для ферригидрита: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$.

Ферригидрит хорошо растворяется в оксалате аммония. Природные образцы из Финляндии содержат от 30 до 43 % Fe_2O_3 [84]. Отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ очень высоко и составляет 0,8–0,9, т.е. растворимость в оксалате и дитионите практически одинакова. Удельная поверхность ферригидрита очень высокая: от 220 до 560 $\text{м}^2/\text{г}$.

Все природные ферригидриты на ИК-спектрах дают дополнительную полосу в области 1000 см^{-1} , которую приписывают колебаниям $\text{Si}-\text{O}$ [88]. Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением количества примеси SiO_2 в ферригидрите. Отметим, что структура ферригидрита образована октаэдрами железа, в нем тетраэдры кремнезема представляют именно примесь, а не изоморфное замещение.

В умеренно кислых (до умеренно щелочных) водных растворах при старении ферригидрит превращается в гематит. В лаборатории при 80°C такой переход происходит за несколько часов. Превращение ферригидрита в гематит замедляется, если содержится примесь аморфного кремнезема. Например, в опытах В.Ф.Чухрова синтетический ферригидрит при 60°C за 15 сут полностью перешел в гематит, а природный ферригидрит, содержащий 6 % SiO_2 , сохранился без изменений [27]. Таким образом, примесь кремнезема повышает стабильность ферригидрита. Это объясняет противоречие между низкой термодинамической стабильностью (высокой свободной энергией образования) и весьма широкой распространенностью ферригидрита в природе.

Присутствие примеси кремнезема объясняется следующим обстоятельством. Ферригидрит образуется при быстром окислении иона Fe^{2+} . Неорганическое окисление Fe^{2+} ускоряется при существенном содержании в почвенном растворе кремнезема. В модельных опытах оптимальное соотношение в растворе $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ равно 0,7 [27].

Однако роль кремния не сводится только к каталитическому окислению ионов Fe^{2+} . Кремний входит в качестве примеси в состав ферригидрита и влияет на его свойства. В опытах Салеха и Джонса [126] с ростом содержания кремния величина удельной поверхности и растворимость в оксалатной вытяжке сначала уменьшались, а затем вновь увеличивались. При критическом соотношении в минерале $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, равном 0,02, синтетический ферригидрит образовывал более упорядоченную структуру, его частицы были крупнее, а стабильность выше.

Известно также защитное действие адсорбированного фосфат-иона на ферригидрит. В лабораторных опытах добавление фосфатов к ферригидриту понижало его растворимость в восстановительной среде [146].

Вследствие наличия гидроксидов на поверхности оксидов железа их поверхностный заряд определяется концентрацией H^+ и OH^- ионов в растворе. Величина pH, при которой адсорбируются равные количества H^+ и OH^- ионов, называется точкой нулевого заряда. Поверхностный заряд потенциалоопределяющего слоя компенсируется эквивалентным количеством анионов или катионов на внешней части двойного электрического слоя.

Величина поверхностного заряда также зависит от концентрации и валентности электролита в равновесном растворе.

Величина поверхностного заряда определяет важные физико-химические, в частности сорбционные, свойства оксидов железа. Точка нулевого заряда для ферригидрита высока: pH 8,1 [136]. Ниже этого значения ферригидрит имеет положительный заряд и способен активно сорбировать анионы.

Большое внимание образованию ферригидрита уделил его первооткрыватель Ф.В.Чухров [27]. При неорганическом окислении Fe^{2+} ферригидрит возникает в кислых и щелочных растворах с pH от 3 до 9,5. При этом большую роль играет наличие в растворе существенного количества SiO_2 , который катализирует окисление железа [109]. При пониженном содержании кремнезема в растворе образуется гетит или лепидокрокит. В слабощелочных растворах образование ферригидрита стимулирует байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$; по характеру упаковки и ориентировке октаэдров существует структурное подобие ферригидрита с байеритом.

Ферригидрит образуется при быстром окислении ионов Fe^{2+} . В почвах окисление ускоряют железобактерии, преимущественно *Gallionella*, *Leptothrix*. Установлено, что при абиогенном окислении закисное железо переходит в окисное за несколько суток, тогда как с участием бактерий *Gallionella* — за несколько минут. Часто частицы ферригидрита представляют собой реликты железобактерий. Рост этих бактерий происходит при температуре от 4 до 25 °C, для рода *Gallionella* оптимальная температура 8–10 °C. Наиболее благоприятные значения pH — около 7, но не ниже 5,4. При повышенных температурах, когда железобактерии не активны, усиливается значение химического окисления железа в присутствии кремнезема, а также в присутствии алюминия (в щелочных растворах) [27].

Типично образование ферригидрита на окислительном барьере, где происходит выпадение охристых осадков из почвенных вод, богатых двухвалентным железом. В чистом виде его находят в ручьях умеренно холодного климата [84, 88]. В почвах ферригидрит концентрируется в глинистой фракции [89].

ГЕТИТ

Формула $\alpha\text{-FeOOH}$. Стандартная свободная энергия образования $\Delta G = -489,6$ кДж/моль. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_0 = 0,71$ В. Плотность 4,37 г/см³. Цвет желто-бурый 7,5YR — 10YR [136]. Минерал при комнатной температуре антиферромагнитен. Температура Нееля равна 120 °C, при изоморфном замещении железа алюминием эта температура снижается.

Гетит имеет орторомбическое кристаллическое строение. Ионы Fe^{3+} заполняют половину октаэдрических пустот, образованных ионами кислорода в гексагональной упаковке. Каждый ион O^{2-} имеет 1/2 ненасыщен-

ной валентности, компенсирующей вхождением H^+ с образованием прочной связи $H-O-H$. Параметры элементарной ячейки: $a_0 = 0,460 \text{ нм}$; $b_0 = 1,00 \text{ нм}$; $c_0 = 0,302 \text{ нм}$. Высокое значение параметра b_0 предопределяет волосовидную, игольчатую форму кристаллов [42].

Точка нулевого заряда гетитов от pH 7,6 до 8,9. Плотность поверхностного заряда гетитов при pH 4 в IM NaCl 1,8–4,9 мг-экв/м² [136].

Удельная магнитная восприимчивость гетитов изменяется в широком диапазоне: от 10 до $100 \cdot 10^{-6}$ CGSM, что обусловлено изменчивостью их состава. У игольчатых частиц гетита остаточная коэрцитивная сила $H_{cr} = 0,2 \pm 0,5 \text{ кЭ}$; у коллоидных почковидных агрегатов H_{cr} достигает 3,5 кЭ. Для окристаллизованных частиц гетита величина внутреннего эффективного магнитного поля на ядрах Fe, измеренная методом мессбауэровской спектроскопии, при комнатной температуре составляет 384–400 кЭ. Это значительно ниже, чем у гематита, магнетита и маггемита. Отношение остаточной намагниченности к полной I_{rs}/I_s обычно низкое (0,02–0,05, редко достигает 0,1) [42] и свидетельствует о преимущественно суперпарамагнитном состоянии кристаллов.

Для гетитов характерно чрезвычайное разнообразие свойств. Имеются данные, что в зависимости от условий синтеза удельная поверхность гетитов возрастает в семь раз. В такой же степени возрастает адсорбция или фосфатов [78]. В пересчете на поверхность гетитов сорбция фосфатов составляет около 2 мкмоль $10^4/\text{см}^2$.

Поскольку гетиты являются наиболее распространенными в почвах оксидами железа, коснемся здесь вопроса об их сорбционных свойствах.

Сорбционный процесс, как известно, обусловлен действием поверхностных сил. Они могут быть силы вандерваальсовы, тогда адсорбция называется физической, или неспецифической. Если между поверхностью твердого тела и адсорбированными молекулами формируются химические связи, то этот тип связи называется химической сорбцией, или специфической. Оба вида сорбции различаются по энергии связи. Для физической адсорбции она ниже 20 кДж/моль. Физически адсорбированные молекулы сравнительно легкой удаляются, тогда как десорбция хемсорбированных молекул происходит гораздо труднее.

Исследования [136] показывают, что адсорбция фосфатов оксидами железа, и в том числе гетитами, носит в основном специфический характер. При этом ионы фосфора проникают в координационную сферу атома железа и замещают его лиганды OH и OH_2 . Фосфат-ионы связываются ковалентными связями через O и OH группы с катионом железа. Таким путем происходит прочное связывание фосфора частицами оксидов железа.

Некоторые опыты свидетельствуют о диффузионном вкладе в механизм сорбции. Об этом говорит влияние фактора времени на процесс сорбции гидроксидами железа, когда закрепление фосфора растет во времени. Предполагается, что рост закрепления объясняется диффузным перераспределением сорбированного фосфора внутри частиц гидроксидов железа.

Роль оксидов железа очень существенна в сорбции фосфатов в ферралитных красноземных, желтоземных и других почвах.

Подчеркнем, что диапазон изменения химических и физических свойств гетитов очень широк.

У.Швертман [131] на основании модельных опытов пришел к выводу, что существует два вида гетитов: низкотемпературные и высокотемпературные. С увеличением температуры синтеза кристаллы гетита увеличиваются в размерах, удельная поверхность уменьшается от 153 до $9 \text{ м}^2/\text{г}$, уменьшается число доменов, приходящихся на один кристалл. У низкотемпературного гетита a_0 -параметр кристаллической решетки больше, чем у высокотемпературного гетита. Переход одного вида гетита в другой идет при температуре 40–50 °С. Следует, однако, отметить, что существование двух видов гетитов не может еще считаться установленным фактом.

Природное разнообразие гетитов выражается в различной степени гидратированности и замещенности. Когда гетиты имеют избыточную сверхмоногидрата воду, их называют гидрогетитами ($\alpha \text{ FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Избыток воды может колебаться от 1–2 до 25–30 мол.%. По влиянию, которое избыточная вода оказывает на свойства гидрогетитов, их можно разделить на две группы: до 9 мол.% H_2O и выше [1]. Слабогидратированные частицы имеют текстурированное, волокнисто-игольчатое строение, частицы сильно анизотропны, максимальный размер кристаллов до 150 нм. Сильно гидратированные гетиты, напротив, обычно изотропны, размер кристаллов меньше: не более 40–70 нм. Плотность слабогидратированных гетитов $3,9 \text{ г/см}^3$ – это выше, чем у сильногидратированных частиц ($3,6 \text{ г/см}^3$).

Различие в гидратированности минералов ярко проявляется в различии их физических свойств. Так, по кривым нормального намагничивания видно, (рис. 1), что слабогидратированные гетиты имеют слабую магнитную фазу и

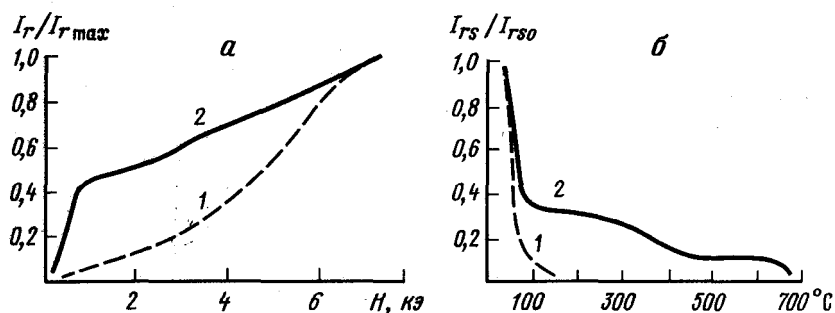


Рис. 1. Типичные кривые нормального намагничивания (а) и термомагнитного анализа (б).

1 – слабогидратированные гетиты, 2 – сильногидратированные гетиты [1]

сильную магнитожесткую фазу. У сильногидратированных гетитов преобладает магнитомягкая фаза.

Температура, при которой исчезает антиферромагнитное упорядочение (температура Нееля) зависит от гидратированности минерала и может быть установлена по температурной зависимости $I_s(T)$. Температура Нееля у гидрогетитов уменьшается с ПГО до 60 °С при увеличении молекулярной воды от 8,7 до 24,7 мол.%.

Слабые ферромагнитные свойства, в частности температуру разблокирования остаточной намагниченности, определяют по температурной зависимости $I_{rs}(T)$. У слабогидратированных гетитов $T_c = 190 + 120^\circ\text{C}$, у сильногидратированных минералов T_c падает до 50 °С.

Резко различны мессбауэровские спектры гетитов разной степени гидратированности. Слабогидратированный минерал имеет узкий шестикомпонентный спектр, сильногидратированный — уширенный, релаксационный. По данным Г.В. Лосевой, у гидрогетитов наличие двух неравноценных позиций Fe^{3+} дает два набора сверхтонкого магнитного расщепления: для одного секстет с $H_{\text{эфф}} = 350 + 363$ кЗ; для другого секстет с $H_{\text{эфф}} = 300 + 323$ кЗ. У гетитов наблюдается единственный секстет.

В гетитах возможно замещение части железа алюминием — образование алюмогетитов. Замещающий алюминий оказывает влияние на свойства гетитов. Обычно количество алюминия выше в дисперсных кристаллах гетита. Сильное влияние Al на свойства гетитов происходит за счет препятствия росту кристаллов и уменьшения размеров частиц. Это отражается на свойствах гетитов: изменяется их цвет, химическая стабильность, способность к агрегации глинистых частиц и адсорбции фосфатов.

Рассмотрим данные о содержании Al-замещенных гетитов в почвах. Бигхам [76] на основе рентгеноструктурного анализа обнаружил значительную замещенность алюминием в гетитах из оксисолей Центрального плато Бразилии и из ультисолей Северной Каролины (США). Содержание AlOON колеблется от 14 до 40 мол.%. Предел растворимости AlOON в гетите всего 33 мол.%, поэтому высокое содержание Al отражает наличие диаспора как продукта распада твердого раствора. Установлено, что алюминий сильно влияет на свойства почвенных гетитов: уменьшается размер частиц и магнитная упорядоченность минерала.

Бриант [82] сопоставлял алюмогетиты в альфисолях из штата Индиана (США) и в оксисолях из штата Гояс (Бразилия). В гетитах из альфисолей содержание алюминия ниже (13–20 мол.%), чем в оксисолях (24–32 мол.%). В почвах одного генезиса размер кристаллов гетита уменьшается с ростом замещенности алюминием, что подтверждает наблюдения Норша и Тейлора [118].

Наконец, отметим опыты Швертмана и Тейлора [135] по синтезу гетита в IM растворе KOH с добавкой кремния. Незначительная добавка кремния: $(0,1-0,2) \cdot 10^{-3}$ моля адсорбируется и включается в структуру гетита в качестве примеси. Вследствие медленного роста минерала образуются более крупные кристаллы гетита, часто сдвоенные. Удельная поверх-

вость гетита с примесью s_1 снижается в 1,5-2 раза по сравнению с чистым гетитом (табл.1). Следовательно, примесь кремния существенно влияет на свойства гетитов и, при анализе гетита следует обращать внимание на содержание в нем кремния.

Таблица I

Влияние кремния на удельную поверхность гетитов [135]

Концентрация s_1 (10^{-3}), моль	Температура, °C	Удельная поверхность гетита, m^2/g
0	80	17
0,246	80	14
0	80	23
0,266	80	12
0	80	25
0,266	80	23
0	20	53
0,266	20	34
0	20	127
0,123	20	89
0,246	20	70

На начальной стадии выветривания породы образование гетита идет непосредственно по железистым силикатам. Этот процесс характерен для тропиков, где при обильном поступлении осадков железо выделяется из решетки силикатов. При этом строение исходной породы сохраняется. Так, на серпентинитах Кубы образовалась кора выветривания, представляющая собой сильнопористую мономинеральную гетитовую охру, образованную частично в результате гидролиза нонтронитов. В Гвинее на породах, богатых глиноземом, гетит формируется по бокситам. Гетитовые охры образуются также на продуктах выветривания базальтов. Под влиянием почвообразовательного процесса бактериальное разложение органического вещества ведет к образованию углекислоты, которая переводит железо гетита в раствор. Благодаря этому в тропиках гетита больше в почвах на молодых корях выветривания, чем на древних [27].

Кроме того, гетиты образуются при окислении фосфатов железа. Образование гетита из фосфата железа-вивианита идет при осушении торфяников в окислительных условиях.

При окислении пирита гетит является единственно возможным продуктом реакции благодаря очень кислой среде ($pH < 3$), в которой невозможно образование ни ферригидрата, ни протолепидокрокита - минералов - предшественников гематита и лепидокрокита. В экстра-кислой сфере у гетита конкурентов нет [27]. В почвах таежной зоны гетит - главный минерал рудяков.

Прямое образование гетита по ферригидриту затруднено. Этот вариант возможен только в двух случаях. Во-первых, в результате полного растворения ферригидрита и кристаллизации минерала заново из раствора. Формирование гетита из ферригидрита прямо связано с концентрацией ионов $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ в растворе, которая достигает максимума при pH 4 [130]. С уменьшением кислотности количество этих ионов падает, что ухудшает условия для синтеза гетита. Во-вторых, образование гетита возможно за счет внедрения Fe^{2+} в структуру ферригидрита. При этом происходит перераспределение Fe^{3+} и образование двоянных лент октаэдров, характерных для структуры гетитов.

Возможно образование гетита из раствора $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. В широком диапазоне pH при низком содержании Fe^{2+} образуется лепидокрокит, но при высоком содержании Fe^{2+} образуется гетит.

Обсудим возможность замещения железа алюминием. Этому замещению способствует близость их ионных радиусов: для Fe^{3+} он равен 0,067 нм, для Al^{3+} равен 0,0578 нм. В то же время эти элементы имеют существенно отличное строение электронных оболочек: для железа $3d^6 4s^2$, а для алюминия $3p^1$. Это различие затрудняет образование твердых растворов.

Было установлено [118], что в синтетических образцах размеры ячейки уменьшаются с ростом содержания алюминия в решетке гетита, так как радиус Al^{3+} меньше радиуса Fe^{3+} . Под влиянием этих опытов снижение параметров ячейки гетитов в почвенных образцах, установленное методом рентгендифрактометрии, объясняли исключительно замещением железа алюминием. В качестве примера приведем работу Фитцпатрика и Швертмана [99]. Авторы с помощью рентгеноструктурного анализа изучили около 200 гетитсодержащих образцов почвы из Южной Африки. Было обнаружено, что линейные размеры ячейки гетитов уменьшаются пропорционально степени кислотности почвы. На этом основании был сделан вывод, что Al легче встраивается в решетку гетита, поскольку в кислой среде он более подвижен.

Однако уменьшение линейных размеров ячейки минерала может происходить и по другой причине, например в силу разупорядоченности высокодисперсных кристаллов. Тогда данные Фитцпатрика и Швертмана можно рассматривать как указание на то, что в кислой среде возрастает дисперсность кристаллов гетита, что хорошо согласуется с фактом растворимости оксидов железа в кислой среде.

Литл и Джиллес [114] также на основе рентгеноструктурных данных связывают уменьшение параметров ячейки гетитов со степенью их замещения алюминием, а ее, в свою очередь – с возрастом аллювиальных почв (штат Виктория, Австралия). Оказалось, что в более древних почвах, имеющих возраст 760 тыс. лет, содержание Al_{2}O_3 в гетитах было высоким: 18–26 мол.%. В более молодых почвах (с возрастом около 40 тыс. лет) количество Al_{2}O_3 в гетитах составляло 8–13 мол.%. По мнению авторов, со временем происходит обогащение гетитов структурным алюминием. Эти результаты противоречат другим данным, по которым с течением времени

образуются более свободные от изоморфных замещений и более стабильные минеральные фазы. Такое "очищение" имеет место при частичной перекристаллизации минералов в условиях эпигенеза. В результате, например, древние бокситы почти не содержат алумогетит, тогда как в миоценовых бокситах о.Ямайки он является типичным минералом [52] .

Аналогичной неоднозначностью в толковании результатов страдает не только рентгеноструктурный анализ, но и массбауэровская спектроскопия. Уменьшение значений магнитных сверхтонких полей у оксидов железа нельзя связывать только со степенью замещения железа алюминием. Недавно Е.Мирад и У.Швертман [117] на примере алумогематитов показали, что значения магнитных сверхтонких полей уменьшается как с ростом степени замещения железа алюминием, так и с уменьшением размера кристаллов. Наличие этих двух зависимостей, пишут авторы, свидетельствует о том, что изменения значений сверхтонких полей нельзя связывать лишь с замещением железа алюминием.

ЛЕПИДОКРОКИТ

Формула γ -FeOОН. Расчетная стандартная свободная энергия образования ΔG составляет 477 кДж/моль. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал E_0 равен 0,86 В; плотность 4,09 г/см³; цвет оранжевый 5YR-7,5 YR [136] .

Лепидокрокит при комнатной температуре слабо антиферромагнитен. Его слабая намагниченность носит в основном магнитожегкий характер: остаточнo-коэрцитивная сила достигает 2 кЭ [9] . Удельная магнитная восприимчивость $40-60 \cdot 10^{-6}$ сгсм.

Кристаллическое строение орторомбическое, как у гетита. Сдвоенные ленты Fe-октаэдров чередуются со сдвоенными лентами пустых семивершинников, каждый из которых представляет собой комбинацию тригональной призмы и пирамиды. Параметры элементов ячейки $a_0 = 0,388$, $b_0 = 1,284$, $c_0 = 0,307$ нм. Ленты слабо связаны между собой, что обуславливает слоистую структуру минерала и пластинчатый габитус кристаллов.

Характерная кристаллохимическая особенность реального лепидокрокита - дефицит атомов железа, благодаря чему часть Fe-октаэдров имеет меньше шести общих ребер с другими октаэдрами.

Точка нулевого заряда для лепидокрокитов меняется от pH 5,4 до 7,3, это ниже, чем у гетита [136] . В нейтральной среде способность сорбировать анионы у лепидокрокита ниже, чем у гетита.

Образованный из соединений двухвалентного железа, лепидокрокит часто сохраняет Fe²⁺ в своем составе. По данным Ф.В.Чухрова [27] , количество FeO в лепидокроките достигает 1,5-2,0 % и выше.

Наличие двухвалентного железа сильно понижает устойчивость лепидокрокита к растворению оксалатом аммония. Известно, что небольшое количество Fe²⁺ катализирует растворение оксидов и гидроксидов железа

в кислом растворе оксалата аммония. Лепидокрокит в почвах распространен гораздо меньше, чем гетит (α FeOOH).

Ф.В.Чухров [27] указывает, что наиболее благоприятные условия для образования лепидокрокита создаются при растворении сидерита, когда железо переходит в растворы в виде $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Из таких растворов с невысоким содержанием Fe^{2+} , как правило, выделяется лепидокрокит. Ингибитором образования лепидокрокита является кремний. Карим и Нильсен [110] установили, что количество γ FeOOH в разных горизонтах британских почв уменьшилось с увеличением содержания $\text{Si}(\text{OH})_4$ в почвенном растворе. Содержание гидроксида железа отрицательно коррелировало с атомным отношением Si/Fe в цитрат-дитионитовых вытяжках (коэффициент корреляции $r = -0,78$). Лепидокрокита нет в глеевых почвах Бангладеш, где найдено большое количество $\text{Si}(\text{OH})_4$ в почвенном растворе: от 0,7 до 1,0 мкМ. В почвах, где содержание дитионитрастворимого кремния достигает максимума, оксиды железа рентгеноаморфны. Ингибирующее действие кремния на синтез лепидокрокита установлено также в опытах по нейтрализации и окислению растворов FeC_2O_4 . Присутствие в растворе кремния ведет к образованию ферригидрита, а не лепидокрокита [109].

Тейлор и Швертман [140] обнаружили, что алюминий препятствует синтезу лепидокрокита из растворов хлоридов, сульфатов и карбонатов Fe^{2+} . В опытах при соотношении $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}) = 0,09/0,30$ алюминий препятствовал синтезу γ -фаз (лепидокрокита и маггемита), в то же время способствуя синтезу α -фазы (гетита). В отсутствие алюминия γ -фазы синтезировались.

Препятствуют синтезу лепидокрокита также окисляющие железо бактерии.

Видимо, лепидокрокит кристаллизуется в условиях, где почвенные растворы, содержащие железо, мало "загрязнены" кремнием и алюминием. В противном случае образуются ферригидриты и гетиты.

Как отмечалось, энергия кристаллической решетки у лепидокрокита выше, чем у гетита, и поэтому термодинамически лепидокрокит менее стабилен.

В почвенной литературе имеются предположения о спонтанном переходе лепидокрокита в гетит. Сопоставляя структуры этих минералов, легко увидеть их сходство: наличие лент Fe-октаэдров, соединенных друг с другом. Переход лепидокрокита в гетит может произойти в результате простого структурного преобразования за счет сдвига лент, после чего плоскость 041 лепидокрокита становится плоскостью 100 гетита. Однако Ф.В.Чухров подчеркивает [27]: "хотя идеальная структура лепидокрокита менее выгодна, чем структура гетита, и возможно параморфное превращение первого во второй, этот процесс, по-видимому, протекает крайне медленно. Поэтому лепидокрокит существует многие миллионы лет".

Лепидокрокит распространен в глеевых почвах областей умеренного и холодного климата. Вследствие восстановления железа образуются зеленые закисно-окисные комплексы, обеспечивающие соответствующую

окраску глеевых горизонтов. Эти комплексы близки к протолепидокрокитам, у которых соотношение $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ меняется от 2:1 до 1:1. При медленном окислении протолепидокрокита образуется лепидокрокит топотактическим путем [27] .

Т.С.Зверева [33] обнаружила лепидокрокит практически во всех тундровых почвах Севера и Северо-Востока СССР, что говорит о его широкой распространенности в этих регионах. Лепидокрокит диагностировали рентгеноструктурным методом по рефлексу 0,624 - 0,621 нм. Удаление бемита раствором лимоннокислого натрия не повлияло на данный пик. В то же время прогрев при 800 °C устранял рефлекс 0,624 нм. Это свидетельствует о том, что данный рефлекс принадлежал действительно лепидокрокиту, который при нагреве дегидратируется.

Исследования показали, что лепидокрокит устойчив к контрастным окислительно-восстановительным условиям рисовников Японии. Минерал встречается в разных горизонтах.

Швертман и Фиттипатрик [133] нашли лепидокрокит в гидроморфных почвах в горах провинции Наталь (ЮАР). Минерал образуется в слабодренируемых понижениях рельефа. Восстановленное железо в анаэробных условиях превращается здесь в лепидокрокит. С ним тесно ассоциирован гетит, который доминирует в более азрированных микроразонах, таких как корневые ходы и стяжения, где гетит образует корочки. Окристаллизованность лепидокрокита, оцененная по широте рефлексов на рентгенодифрактограммах, уменьшается вблизи корневых ходов, что авторы связывают со снижением pH.

Адамс и Кассим [74] идентифицировали лепидокрокит в бурых и в глеевых почвах Среднего Уэльса (Англия). Лепидокрокит господствовал в горизонтах В на глубине 15-40 см, составляя 60-80 % от всех оксидов железа глинистой фракции.

Лепидокрокит обнаружен в хорошо дренированных карбонатных почвах Канады [124] . Мы нашли лепидокрокит в пахотном горизонте бурой карбонатной почвы на северо-востоке Литвы [21] .

С расширением возможностей инструментальной техники выясняется, что ареал распространения лепидокрокита шире, чем представлялось раньше. Лепидокрокит следует считать типичным педогенным гидроксидом железа.

ГЕМАТИТ

Формула $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$. Стандартная энергия образования $\Delta G = -743,6$ кДж/моль. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_0 = 0,73$ В. Плотность 5,26 г/см³, гораздо выше, чем у гидроксидов железа; цвет ярко-красный 5R - 2,5YR [136] .

Минерал при комнатной температуре антиферромагнитен. Температура Кюри $T_C = 680$ °C. Магнитная восприимчивость $\chi = 20-40 \cdot 10^{-6}$ сГСм. Температура Морина, при которой неколлинеарность спинов равна нулю (изот-
2. Зак. II44

ропная точка), равна -20°C . Тонкие частицы гематита (менее 20 нм) не обнаруживают изотропной точки. Намагниченность насыщения около $0,36 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$.

Гематит имеет ромбоэдриальное кристаллическое строение. Ионы кислорода образуют тесно скатую гексагональную структуру. Ионы Fe^{3+} занимают $2/3$ октаэдров. Параметры элементарной ячейки $a_0 = 0,504$; $c_0 = 1,377 \text{ нм}$. Обычная форма частиц - гексагональные пластинки. Критический размер зерна при переходе от суперпарамагнитного состояния к однодоменному около $0,5 \text{ мкм}$.

У гематита очень высока остаточно-корривная сила (до 10 кЭ). Предполагается, что высокая коэрцитивность гематита связана с анизотропией, которая обусловлена внутренними напряжениями [42].

На мессбауэровском спектре присутствие почвенного гематита характеризуется определенной величиной эффективного магнитного поля на ядрах $\text{H}_{\text{эфф}}$. При комнатной температуре $\text{H}_{\text{эфф}} = 476 - 505 \text{ кЭ}$, при температуре жидкого азота $\text{H}_{\text{эфф}}$ возрастает до $512 - 526 \text{ кЭ}$, а при температуре жидкого гелия - до $522 - 532 \text{ кЭ}$ [76, 134].

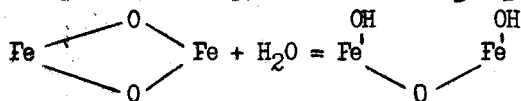
В гематитах распространены изоморфные замещения железа титаном и алюминием. Замещение титаном характерно для литогенных гематитов, а замещение алюминием - для педогенных гематитов.

Минералы образуют изоморфный ряд гематит-ильменит. Крайние члены этого ряда - гематит Fe_2O_3 и ильменит FeTiO_3 - относятся к одному структурному ряду. При комнатной температуре твердые растворы минералов этой серии существуют в ограниченном масштабе: в гематите растворяется до $10 \text{ мол.}\%$ ильменита, а в ильмените - до $10 \text{ мол.}\%$ гематита. Область встречающихся продуктов распада данной серии шире: в ильмените было обнаружено до $14 \text{ мол.}\%$ гематита, а в гематите до $27 \text{ мол.}\%$ ильменита. В промежуточных членах ряда $x \text{ FeTiO}_3 - (1-x) \text{ Fe}_2\text{O}_3$ с увеличением x от 0 до 1 температура Кюри снижается линейно с 680 до -222°C . Следовательно, по температуре Кюри можно определить состав гемоильменитов.

С помощью термомангнитного анализа были найдены гемоильмениты в почвах сухих субтропиков Восточной Грузии и Азербайджана, а также в почвах на вулканических пеплах Камчатки [34].

Образование из ферригидрита определяет другую важную особенность гематита. Ферригидрит, содержащий примеси кремнезема, при кристаллизации превращается в гематито-кварцевые тонкодисперсные агрегаты [27].

Почвенные гематиты характеризуются наличием поверхностной "хемосорбированной" воды. Поверхностные атомы железа в водной среде координируются с гидроксильными группами по схеме [136]:



На поверхности гематита может находиться от 4,5 до 9 гидроксильных групп, приходящихся на 1 нм².

Для синтетического гематита величины точки нулевого заряда относительно высокие: pH 7,5–9,3. Для природных образцов гематита точка нулевого заряда ниже.

Педогенный гематит в широких масштабах образуется из ферригидрита [27, 134]. Этой трансформации способствует идентичность их кристаллографического строения.

У.Швертман с соавторами [134] выделяет среди факторов, благоприятствующих переходу ферригидрит–гематит, повышенную температуру. При высокой температуре образование гематита идет вследствие двух причин. Во-первых, усиливается дегидратация ферригидрита. Во-вторых, ускоряется деструкция органических компонентов, благодаря чему из железо-органических комплексов образуется высокодисперсные кристаллы ферригидрата. Это характерно для областей жаркого и сухого климата, где идет процесс рубификации, характеризующийся образованием дисперсного гематита, придающего яркую красную окраску почве.

Г.Кодама и М.Шнитцер [112] рассмотрели кристаллизацию ферригидрита в гематит под другим углом зрения. Они изучали влияние фульвокислот на превращение ферригидрит–гематит. Было установлено, что при низком содержании фульвокислот в растворе кристаллизация ферригидрита в гематит идет успешно (рис.2). При росте концентрации фульвокислот кристаллизация полностью останавливается. Адсорбция большого количества органических кислот на поверхности ферригидрита затрудняет его кристаллизацию в гематит.

Очень распространен гематит в карбонатных почвах. Несмотря на низкое содержание гематита (обычно до 1 %), он определяет красную окраску карбонатных почв.

В терра-россе на известняках и доломитах железистые оксиды глинистой фракции представлены гематитом. Имеется много данных о гематитовых корках выветривания в областях тропиков и субтропиков с чередованием сухих и влажных периодов. Мощность гематитовых кор достигает там 10 м.

В гематитах возможно замещение железа алюминием. Характерно присутствие алюмогематитов в оксисолях [76].

Рассмотрим сложный вопрос о переходе гетита в гематит. Д.Ленгмюр [113] показал, что возможность этого перехода зависит от размеров кристаллов соединений железа. Так, частицы гетита мельче 100 нм термодинамически менее стабильны, чем частицы того же размера гематита. Для тонких кристаллов гематита и гетита Д.Ленгмюр [113] получил отрицательные значения потенциала Гиббса для реакции перехода гетита в гематит. На рис.3 показана кривая снижения значений ΔG реакции при уменьшении размеров кристаллов гетита, начиная с 1 мкм. В связи с этим Ленгмюр подчеркивает, что "в то время как гетит может дегидратироваться в гематит, регидратация гематита кинетически неблагоприятна".

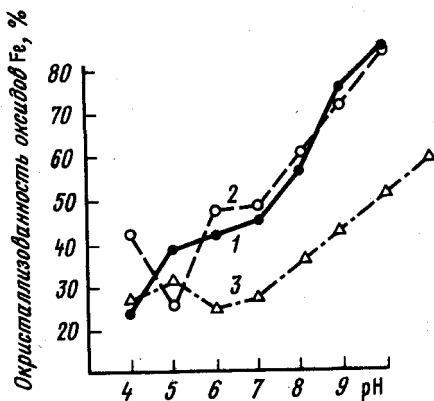


Рис. 2. Влияние фульвокислот на кристаллизацию ферригидрита после двухсуточного прогрева при 80 °С [II2]
 1 - без фульвокислот; 2 $\frac{F}{Fe^{3+}} = 1,7$; 3 - молярное отношение $F/Fe^{3+} = 17,7$

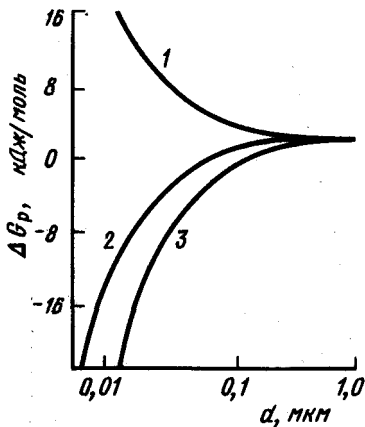


Рис. 3. Зависимость потенциала Гиббса для реакции $2FeOOH = Fe_2O_3 + H_2O$ от размера частиц гетита и гематита [II3]
 1 - частицы гематита <1 мкм, гетита >1 мкм; 2 - частицы гематита и гетита <1 мкм; 3 - частицы гематита >1 мкм, гетита <1 мкм

Таким образом, термодинамическая оценка возможности протекания реакции гетит-гематит в том или ином направлении зависит от дисперсности кристаллов. Для полвдисперсной системы, какой является совокупность частиц почвенных оксидов железа, термодинамическая оценка является неопределенной.

Иную точку зрения на переход гетит-гематит высказывает Ф.Влукхов [27]. Обобщив большое количество экспериментальных данных, он пришел к выводу, что "образование гематита в зоне гипергенеза путем дегидратации гетита исключено, как и образование гетита непосредственно по гематиту". Универсальный механизм, при котором в зоне гипергенеза (а следовательно, и в почвах) один оксид железа превращается в другой - это переход Fe в раствор с последующим формированием из ионов нового соединения.

Нам точка зрения Ф.В.Чухрова представляется наиболее правильной, потому что он учитывает ограничения, налагаемые на твердофазные реакции кристаллохимическим различием оксидов железа. Путь превращения минералов, включающий фазу растворения, типичен для оксидов с различным кристаллохимическим строением, например для гетита, который имеет орторомбическое строение, и для гематита, у которого ромбоэдрическое кристаллическое строение. К тому же у этих минералов сильно различаются: размеры элементарной ячейки.

Экспериментальные данные говорят о сосуществовании гетита и гематита в почвах самого разного генезиса. Их сосуществование установлено в ферритных, ферралитных и бурых почвах Бразилии [108], в ферралитных почвах Северной Каролины (США) [76], в лессивированных почвах Восточной Баварии (ФРГ) [1343], в подзолах Канады [III], в почвах подзолистого ряда Северо-Запада Европейской части СССР [10].

Количественному соотношению между этими оксидами железа уделяют внимание многие авторы. Корреляционные расчеты показывают, что отношение гематит/гетит зависит от многих факторов: от pH раствора, от окислительных условий почвы, от содержания гумуса, а также от средней температуры и влажности в регионе [108]. Так, в ферритных, ферралитных и бурых почвах Ювной Бразилии количество гематита по сравнению с гетитом увеличивается при увеличении среднегодовой температуры (рхсп) и снижении влажности в регионе [108].

МАГНЕТИТ И МАГГЕШТ

Эти минералы целесообразно рассматривать вместе ввиду сходства их физико-химических и изотермических магнитных параметров.

Оба минерала имеют изометрическое кристаллическое строение. Параметры элементарной кубической решетки для обоих минералов близки: для магнетита $a_0 = 0,839$ нм, для маггешта $a_0 = 0,834$ нм. Это затрудняет их различение методом рентгеноструктурного анализа [42].

Стандартная энергия образования магнетита $\Delta G = -1016,1$ кДж/моль, а маггемита $-683,8$ кДж/моль [136]. Оба минерала при комнатной температуре ферримagnetны. Оба имеют высокую магнитную восприимчивость: у тонкодисперсного магнетита $(3-8) \cdot 10^{-2}$ СГСМ, у тонкодисперсного маггемита $3 \cdot 10^{-2}$ СГСМ. Удельная намагниченность насыщения также высокая: у крупнокристаллических магнетита 500 Гс·см³/г; у маггемита 400 Гс·см³/г. Оба минерала магнитомягкие: намагниченность насыщения достигается в магнитном поле до 1 кЭ.

Терромагнитные характеристики этих минералов различны. Магнетит имеет точку Кюри, равную 575°C : при этой температуре он переходит в парамагнитное состояние. Это переход второго рода, он является обратимым. В случае изоморфных замещений железа другими элементами: титаном, марганцем, алюминием температура точки Кюри снижается [42].

Маггемит термически неустойчив. При температурах выше 300°C маггемит переходит в гематит. Этот переход относится к фазовым переходам первого рода и является необратимым. В маггемите, как и в магнетите, часто имеются изоморфные замещения железа на титан, алюминий и др. Присутствие этих элементов отражается на температуре перехода маггемита в гематит.

В принципе диагностика минералов ряда магнетит-маггемит возможна с помощью терромагнитного анализа. Температура точки Кюри промежуточных членов ряда магнетит-маггемит лежит в интервале $575-675^{\circ}\text{C}$ (рис.5). В то же время изоморфные замещения железа другими элементами изменяют эту температуру минералов. Л.И.Злобина [34] на основании терромагнитного анализа обнаружила титаномagnetит и титаномagгемит в почвах Восточной Грузии и Азербайджана.

При изучении минералов ряда магнетит-маггемит очень важно применение нескольких независимых методов анализа.

Синтезированные магнетиты и маггемиты содержат до 1% воды [27]. Существует представление о связи устойчивости дефектной структуры маггемита с содержанием водорода — один ион H^+ приходится на $10-20$ ионов Fe^{3+} .

Отличить литогенный магнетит-маггемит от педогенного можно путем анализа магнитных свойств механических элементов почвы. Благодаря высокой дисперсности педогенные магнитные оксиды концентрируются в илистой и предылистой фракциях почв. Литогенные обломочные магнетит и маггемит, как правило, крупнозернистые; их находят в песчаных и пылеватых фракциях. В связи с этим наблюдается различие в магнитных свойствах механических элементов горных пород и почв.

Образцы габбро и латерита имеют резкий максимум магнитной восприимчивости во фракции физического песка (>10 мкм). Напротив, в почве из Пломелье максимум восприимчивости отмечен в иле. Образование педогенных ферримagnetитов отчетливо проявляется в красномземе на галечнике (табл.2). Если на глубине $150-160$ см отношение восприимчивости ила равно 30 , то на поверхности почвы это отношение снижается

Рис. 4. Статистическая связь отношения: гематит/(гетит + гематит) со среднегодовой температурой воздуха в горизонте А1 ферритных, ферраллитных и бурых почв Южной Бразилии [108]

1 - ферритные и ферраллитные почвы; 2 - бурые почвы

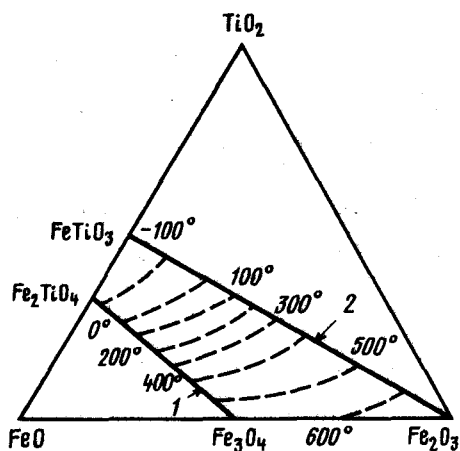
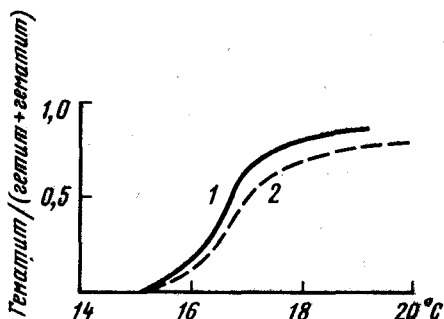


Рис. 5. Фазовые соотношения в системе $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ [42]

1 - титаномagnetитовая серия; 2 - гемоильменитовая серия

до 5. Это объясняется появлением дисперсных сильномагнитных ферримagnetитов в поверхностном гумусовом горизонте.

Аналогичные данные получены нами при измерении остаточной намагниченности насыщения механических фракций дерново-подзолистых почв из Подмосковья (табл. 3). Особенно заметно возрастание I_{rs} в предылистой и в илистой фракциях суглинистой почвы. Это возрастание намагниченности, очевидно, отражает концентрацию высокодисперсных сильномагнитных ферримagnetитов в тонких фракциях.

Таблица 2

Магнитная восприимчивость фракций механических элементов горных пород и некоторых почв

Образец	Глубина, см	Магнитная восприимчивость, 10 ⁻⁶ СГСМ			Источник
		< I мкм	10-I мкм	> 10 мкм	
Габбро, Гвиана		6	188	2036	[79]
Латерит, Мадагаскар		16	16	714	[79]
Почва из Плимелъе, Франция		7250	928	1005	[79]
Краснозем на галечнике,	0-15	238	218	1270	[4]
Западная Грузия	150-160	52	268	1570	[4]

Таблица 3

Остаточная намагниченность насыщения механических фракций дерново-подзолистых почв Московской области, $I_{rs} \cdot 10^{-4}$ Гс·см³/г

Почва	Размер механических фракций, мм						
	< 0,001	0,001-0,005	0,005-0,01	0,01-0,05	0,05-0,25	0,25-0,5	0,5-1
Суглинистая, Ленинский р-н	220	380	5	5	5	-	-
Супесчаная, Шагурский р-н	-	-	20*	13	7	7	7

*фракция < 0,01 мм.

Вопрос о синтезе педогенных ферримagnetитов: магнетита и маггемита представляется весьма сложным. Существует два мнения. Согласно одному из них в автоморфных почвах синтезируется маггемит. Эту точку зрения разделяет У.Швертман и многие его последователи за рубежом. Характерно поэтому, что в схеме У.Швертмана, трактующей превращения педогенных оксидов железа, магнетит отсутствует [136]. Во многих зарубежных работах, начиная с работ Ле Борна [79], проводится идея, что сильный магнетизм гумусовых горизонтов почв обязан именно маггемиту, а не магнетиту [142]. Ту же мысль высказывает* в своей обзорной работе С.Маллинз [146].

Другое мнение утвердилось в отечественном почвоведении. Ю.А.Смирнов [60] считает, что в таких сильномагнитных объектах, как черноземы, и в почвах мерзлотного ряда синтезируется тонкий магнетит. Этот вывод основан на наличии в почве магнитной фазы с точкой Кюри магнетита, причем на термомагнитных кривых наблюдается "хвост" намагниченности, свидетельствующий о дисперсности магнетита.

Зарубежные магнитологи, исследующие свойства почв, также отмечают присутствие дисперсного магнетита в гумусовых горизонтах многих почв. Так, О.Оздемир и С.Бенержи [119], используя рентгеновский анализ и измерения температуры Кюри магнитной фракции, извлеченной из гумусового горизонта и подстилающей породы одной из почв штата Миннесота (США), обнаружили, что доминирующий оксид железа является магнетитом. Дисперсность магнетита в гумусовом горизонте выше, чем в подстилающей породе.

Аналогичную точку зрения, основываясь на магнитных анализах, отстаивают С.С.Фаустов с сотрудниками [66]. Они пишут о "...кажущемся противоречии между окислительной обстановкой в почвах и процессом восстановления окислов трехвалентного железа в магнетит. Именно этот парадокс помешал большинству исследователей принять возможность образования магнетита в автоморфных почвах".

Обсудим этот спорный вопрос подробнее. Согласно Ф.В.Чухрову, магнетит образуется следующим путем. В результате разложения растительности в дождливый период в почвенный раствор попадает много растворенных органических веществ. Их бактериальный распад вызывает появление углекислоты и создает в почве восстановительную среду. Железо гетита и других слабомagnetных минералов переходит в раствор в виде бикарбоната закисного железа. Этот процесс наиболее характерен для областей тропиков с чередованием сухих и влажных сезонов.

Дальнейшая судьба бикарбоната железа зависит от кинетического фактора. Быстрое окисление $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ приводит к образованию лепидокрокита, а более медленное – к синтезу магнетита. Кинетика окисления зависит от реакции среды. Щелочная реакция особенно благоприятна для образования магнетита, так как в ней тормозится окисление Fe^{2+} вследствие уменьшения диссоциации соли.

Смена окислительно-восстановительных условий, необходимая для образования сильномагнитных минералов, вполне отражается данным механизмом: в восстановительный период происходит растворение соединений железа и редукция, а в окислительный период – медленное окисление бикарбоната и карбоната железа до магнетита. Главное преимущество схемы Ф.В.Чухрова в том, что она объясняет образование педогенного магнетита, тогда как по схеме Е.Борна образование его невозможно.

В почвах возможен и другой путь синтеза магнетита. При деструкции железоорганических комплексов (комплексно-гетерополярных солей по Л.Н.Александровой) высвобождаются ионы железа. Реагируя с недоокисленными фрагментами гумусовых кислот, Fe^{3+} частично редуцируется до Fe^{2+} . В условиях окислительного режима при участии этих ионов синтезируется магнетит.

Таким образом, синтез магнетита в почвах не противоречит окислительной обстановке автоморфных почв. В то же время не исключено образование педогенного магнетита. По этому вопросу имеется обширная литература, преимущественно зарубежная [116, 132, 136, 139, 142].

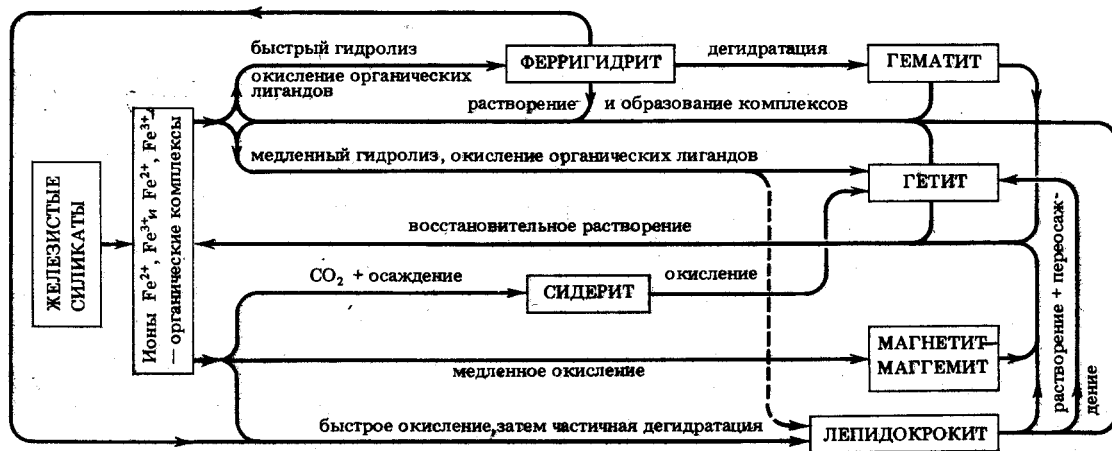


Рис.6. Возможные пути превращения педогенных оксидов железа по У.Швертману [136] с дополнениями

Этот процесс идет в две стадии. Первая стадия: растворение высокодисперсных оксидов и восстановление железа до Fe^{2+} . Эта стадия идет при участии органического вещества и микроорганизмов во влажный период. Как показал А.Д.Фокин [68], в процессе мобилизации железа большое значение имеет биологический вынос элемента корнями растений и возврат в почву с опадом. Вторая стадия: окисление и дегидратация ферро-ферригидроксилов - идет в сухой период. В зависимости от темпа окисления-дегидратации образуется либо лепидокрокит, либо маггемит. Для маггемита предпочтительнее следующие условия: медленное окисление, нейтральная реакция, повышенная концентрация двухвалентного железа, повышенная температура. Образованию маггемита способствует также присутствие мелкодисперсного кварца с чистой поверхностью.

Типичным является образование маггемита в составе железистых магнитных конкреций в самых различных почвах. Магнитные конкреции содержат от 12 до 44 % маггемита. Несмотря на большую концентрацию частицы маггемита имеют незначительные размеры: от 10 до 30 нм [116].

Заканчивая рассмотрение образования почвенных оксидов железа, приведем схему их превращения по У.Швертману (рис.6). Эта схема в основном соответствует вышеописанным превращениям соединений железа. В схему нами внесены изменения: 1) маггемит заменен на магнетит-маггемит; 2) учтен вклад железистых силикатов как поставщиков железа; 3) отмечено, что образование ферригидрита и гетита идет главным образом из ионов Fe^{2+} , а не из ионов Fe^{3+} , как в схеме Швертмана; 4) сняты промежуточные продукты, обозначенные как $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+}$ гидроксиды. По поводу последнего пункта надо отметить следующее. Образование и превращение Fe-гидроксидных комплексов изучено недостаточно хорошо. Причиной является слабая упорядоченность данных соединений, что препятствует применению многих минералогических методов. Положение Fe-гидроксидных комплексов среди оксидов и гидроксидов железа нельзя пока установить с надлежащей надежностью. Только по этой причине мы сочли возможным исключить эту группу соединений из схемы превращений железистых минералов, разработанной У.Швертманом.

Вывода

1. Минералогические исследования показывают, что в почвах распространены следующие оксиды железа: ферригидрит, гетит, лепидокрокит, гематит, магнетит и маггемит.

2. Ферригидрит характеризуется очень большой удельной поверхностью и поэтому сильно влияет на сорбционные свойства глинистой фракции почв, где он концентрируется. Природный ферригидрит часто содержит примесь кремния, которая препятствует переходу ферригидрита в гематит. Ферригидрит образуется при быстром окислении Fe^{2+} . Катализирует окисление кремнезем, а также железобактерии,

3. Гетит - самый распространенный гидроксид железа в почвах. Для него характерно чрезвычайное разнообразие химических и физических свойств. Природное различие гетитов отражается в различной степени гидратированности минерала и замещенности железа алюминием. Избыток воды в гидрогетитах может колебаться от 1-2 до 25-30 мол.%. В гетитах возможно замещение железа алюминием.

4. Лепидокрокит распространен гораздо меньше, чем гетит. Обычно его находят в почвах гумидного климата и в гидроморфных условиях. В последние годы его обнаруживают в карбонатных автоморфных почвах, где он, видимо, образуется при растворении сидерита, когда железо переходит в раствор в виде $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Образование лепидокрокита ингибирует наличие в растворе кремния.

5. Гематит в широких масштабах образуется из ферригидрита благодаря идентичной структуре. Этому процессу препятствует высокое содержание органических кислот. Гематит очень распространен в карбонатных и бурых почвах. В педогенных гематитах возможно замещение железа алюминием. В почвах переход гетита в гематит и обратно в результате твердофазных реакций мало вероятен.

6. Образование магнетита возможно при окислительной деструкции железоорганических комплексов. Присутствием магнетита объясняется высокая магнитная восприимчивость гумусовых горизонтов многих автоморфных почв. Маггемит образуется при медленном окислении Fe^{2+} при близком к нейтральному pH, часто в присутствии дисперсного кварца с чистой поверхностью. Образование маггемита в составе железистых магнитных конкреций типично для самых различных почв.