

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

УДК 631.48+631.413

ДИАГНОСТИКА МАРГАНЦЕВО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ОГЛЕЕНИЯ ПО ИХ МАГНИТНЫМ СВОЙСТВАМ

© 2007 г. В. Ф. Бабанин¹, В. И. Николаев², Д. Э. Пухов¹, А. М. Шипилин¹, О. А. Ширмина¹

¹ Ярославский государственный технический университет, 150023, Ярославль. Московский проспект, ХХ

² МГУ им. М.В.Ломоносова, 119992. Москва, Ленинские горы

Поступил в редакцию 09.03.2004 г.

Исследованы состав и магнитные свойства марганцево-железистых конкреций дерново-подзолистых почв разной степени гидроморфности. Данные химического анализа, магнитных измерений, и рентгенодифракционного анализа свидетельствуют о том, что в этих конкрециях и роли сильно-магнитной фазы выступают ианочастицы магнетита. Характер распределения сильномагнитных ортштейнов в почвах, отсутствие корреляции между содержанием к ним магнетита и магнитными параметрами вмещающего почвенного вещества указывают на то, что магнетит конкреций имеет вторичное внутрпочвенное происхождение.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос об условиях формирования и физико-химических свойствах конкреций различного состава в почвах давно уже привлекает внимание многих исследователей. Интерес к нему заметно усилился в последние годы, поскольку стало очевидным, что применение современных средств диагностики структуры и свойств вещества открывает новые возможности исследований образцов почвы. К числу наиболее информативных методов исследования, применяемых сейчас в почвоведении, можно отнести прежде всего различные методы структурного и фазового анализа – магнитометрию, рентгеновскую дифрактометрию. Взятые в совокупности и, особенно, в сочетании с новейшими математическими методами статистической обработки исходных экспериментальных данных, эти методы позволяют получить информацию об объекте исследования, ранее не доступную для других ("традиционных") методов.

В статье обсуждаются результаты проведенного исследования конкреций почв лесной зоны, в котором были использованы некоторые из названных выше методов. Основная цель исследования состояла в получении детальной информации о характере распределения конкреций по величине намагниченности в профилях почв, отличающихся степенью гидроморфизма.

При выборе объектов исследования учитывалось то обстоятельство, что конкреции имеют уникальные особенности, представляющие интерес в связи с изучением роли различных факторов при формировании магнитноунорядоченных

соединений железа в почвах (прежде всего магнетита). Среди этих особенностей можно выделить следующие:

– количество, состав и физические свойства конкреций определяются для каждого типа почвы конкретными условиями их формирования, а стратификация этих характеристик в пределах профиля позволяет выделить те почвенные слои, где образование магнетита происходит интенсивнее;

– для конкреций характерен строго ограниченный объем, что дает возможность иметь дело не только с почвенным образцом – гетерогенной системой, но и с отдельными его участками, отличающимися теми или иными свойствами.

О магнетизме почв. Носителями магнетизма в почвах обычно являются соединения железа. Конкреции, содержащие железо, – один из устойчивых индикаторов интенсивности оглеения и генезиса почв. Из соединений железа в почвах чаще всего встречаются гетит (α -FeOOH), лепидокроцит (γ -FeOOH), ферригидрит ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), марганец-замещенный ферроксигит (δ -FeOOH), гематит (α -Fe₂O₃), маггемит (γ -Fe₂O₃), а также железо в составе алюмосиликатов. Известно, что в конкрециях почв, сформированных на породах с малым содержанием минералов железа, имеются в основном гидроксиды железа [3, 7, 8, 22, 23]. При этом в ходе синтеза гидроксидов конкреций автоморфных почв большую роль играют микроорганизмы, тогда как в переувлажненных почвах возрастает значение хемогенного фактора [9]. По заключению большинства исследователей (например, [10, 12, 17, 23, 25]), в том случае, когда

почвы образованы на породах с высоким содержанием железа, оксиды железа в конкрециях являются унаследованными от почвенной массы. Даже внутри данного почвенного горизонта конкреции неоднородны по химическому составу и физическим свойствам, значительно различаются по магнитным параметрам [11, 14, 17]. Например, новообразования с высокой концентрацией магнетита Fe_3O_4 , встречаются даже в почвах на покровных суглинках с очень низким содержанием железа [2].

В отношении образования магнитоупорядоченных соединений в современной гипергенной зоне выветривания остается много неясных моментов. Как, доказано участие микроорганизмов, относящихся к физиологической группе диссимилиационных железоредукторов, в биогенезе магнетита в донных отложениях [4, 13, 15, 18, 20, 21, 26]. С другой стороны, к настоящему времени известны лишь единичные работы, посвященные биосинтезу магнетита в почвах [16, 19, 24]. По другим сведениям магнетит в почвах является типично небиогенным минералом, унаследованным от метавулканических пород [1]. Вопрос о возможности образования магнетита в почвах и роли бактерий в этом процессе остается спорным.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования нами была выбрана серия почвенных проб из шести разрезов в лесном массиве на левой террасе р. Которосль в районе с. Кормилицы но Ярославского р-на. Общим для всех почв является то, что они относятся к отделу текстурно-дифференцированных, сформированы на породах водно-ледникового происхождения (покровные суглинки и флювиогляциальные отложения), являются слабожелезистыми, ненасыщенными основаниями. Почвы разр. 1-3 развиты на покровных суглинках с преобладанием крупнопылеватой (0.05—0.01 мм) фракции (50—54%) и отсутствием гравелистой и крупнопесчаной фракций. Разр. 4 отличается тем, что с глубины около 80 см в состав породы включается крупнопесчаная и гравелистая фракции (среднее содержание частиц 1-0.5 мм, 3-1 и более 3 мм соответственно составляет 21, 13 и 7%), а хорошо различимая слоистость в преобладающем расположении этих фракций указывает на флювиогляциальное происхождение. Хорошо увлажненные почвы разр. 5.6. напротив, сформированы и толще флювиогляциальных отложений (среднее содержание частиц 1-0.5 мм, 3-1 и более 3 мм соответственно составляет 20—24, 10—13 и 3—5%), подстилаемых более тяжелыми покровными суглинками. Характеристика почв приведена в табл. 1.

Конкреции отбирали путем мокрого просеивания из почвенной навески массой 3-6 кг, выделяли

фракции с конкрециями различного размера (мм): 0.5- 1; 1-2; 2-3; >3.

С помощью постоянного магнита отделяли сильномагнитные ортштейны и исследовали в дальнейшем "сильномагнитные" и "слабомагнитные" образцы. Для анализа почвенных проб использовали просеянный материал (диаметр сита. 0.13 мм).

Содержание железа в пробах определяли по методике, описанной Водяницким [5], с применением последовательных вытяжек. При этом использовали фотоколориметрический метод с α -диниридиллом или о-фенантролином. Содержание марганца измеряли персульфатным методом. Анализы проводили в 3-кратной повторности.

Содержание органического вещества определяли методом Тюрина с точностью до 0.1 %.

Определение окислительно-восстановительного потенциала проводили *in situ* при помощи платинового проволочного электрода в паре с хлор-серебряным на цифровом мультиметре ДТ-ХЗО В.

Показатель рН определяли при помощи электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлор-серебряным на иономере ЭВ-74.

Для определения намагниченности насыщения (d_s) использовались парамагнитные весы Фарадея (в полях до 1 Тл), измерения проводили при комнатной температуре. Для целей качественного структурного фазового анализа (и идентификации фаз, имеющих в составе конкреций) использовались термомангнитный анализ и рентгеновская дифрактометрия.

Термомангнитный анализ проводили ступенчатым отжигом образцов исходных и обработанных конкреций при свободном доступе воздуха. Температурный интервал составлял $\Delta t = 50^\circ C$, контролировалось изменение намагниченности насыщения.

Рентгеновские дифрактограммы получены на дифрактометре ДРОН-УМ-1 с использованием $Co_{K\alpha}$ -излучения при ускоряющем напряжении 30 кВ. В качестве коллиматора использовали щели Солера. Навески во всех случаях в 5—20 раз превышали минимально требуемые для достоверности результатов вышеуказанных измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты исследований (в той их части, которая касается магнитных свойств конкреций) представлены на рис. 1—3, а также в табл. 2-4.

На рис. 1 показано распределение марганцево-железистых конкреций в исследованных пробах по глубине их залегания.

Таблица 1. Характеристика исследованных почв

Горизонт, глубина, см	Содержание грануло- метрической фракции <0.01мм	Гумус, %	рН*		Еh [±] , мВ	Fe ₂ O ₃ валовое	MnO несиликатное
			H ₂ O	KCl			
Разрез 1. Дерново-подзолистая типичная, неглубоко-подзолистая, среднесуглинистая почва. Верхняя часть водно-ледниковой террасы. Микрорельеф не выражен. Ельник-кисличник-зеленомошник							
O, 0-3	—	—	—	—	—	—	—
AT, 3-5	28	11.6	4.15-4.50	3.25-3.40	480-620	1.27 ± 0.08	0.021 ± 0.003
AU, 5-11	32	5.4	4.25-4.75	3.35-3.50	430-560	1.53 ± 0.06	0.042 ± 0.002
AY, 11-17	36	1.3	4.45-5.15	3.60-3.65	325-520	1.96 ± 0.07	0.036 ± 0.002
EL, 17-26	31	0.1	4.15-4.75	3.05-3.25	380-490	1.72 ± 0.12	0.020 ± 0.004
BTi, 26-56	38	0.1	5.20-5.50	4.80-4.95	390-510	1.85 ± 0.11	0.043 ± 0.003
BT, 56-83	43	0.8	5.45-5.80	5.30-5.40	—	2.79 ± 0.18	0.062 ± 0.006
C, >83	33	<0.1	—	—	—	2.15 ± 0.20	—
Разрез 2. Дерново-подзолистая типичная, неглубоко-подзолистая, среднесуглинистая почва. Склон водно-ледниковой террасы. Микрорельеф не выражен. Ельник-кисличник-зеленомошник с примесью березы, ольхи							
O, 0-2	—	—	—	—	—	—	—
AT, 2-4	26	9.2	4.10-4.65	3.20-3.40	430-530	0.72 ± 0.03	0.022 ± 0.001
AU, 4-12	32	3.9	4.30-4.65	3.15-3.40	360-445	1.93 ± 0.05	0.031 ± 0.002
AY, 12-20	33	0.9	4.45-5.40	3.30-3.50	280-440	1.98 ± 0.04	0.021 ± 0.002
EL, 12-28	29	0.1	4.35-5.20	3.40-3.60	340-450	1.84 ± 0.06	0.015 ± 0.002
BTi, 28-64	40	0.2	4.90-5.60	4.20-4.35	340-490	1.83 ± 0.09	0.032 ± 0.005
BT, 64-90	48	1.3	5.25-5.50	5.15-5.25	360-500	2.15 ± 0.09	0.054 ± 0.004
C, >90	35	<0.1	—	—	—	2.08 ± 0.13	0.086 ± 0.003
Разрез 3. Дерново-подзолистая поверхностно-глееватая, глубоко-подзолистая легкосуглинистая почва. Микропонижение в нижней части водно-ледниковой террасы. Ельник-кисличник, субдоминирует береза, примесь ольхи, крапивы							
O, 0-1	—	—	—	—	—	—	—
AT, 1-3	25	10.3	4.00-4.85	3.10-3.25	280-505	0.62 ± 0.016	0.0050 ± 0.0005
AUg, 3-12	30	3.8	4.65-5.00	3.05-3.30	290-425	0.65 ± 0.04	0.011 ± 0.002
AYg, 12-24	30	1.4	4.80-6.05	3.35-3.45	170-400	0.70 ± 0.04	0.0052 ± 0.0004
ELg, 24-41	27	0.15	4.65-5.75	3.55-3.70	295-420	0.69 ± 0.04	0.0050 ± 0.001
BTi, 41-86	33	0.8	4.40-5.60	4.15-4.20	275-500	0.61 ± 0.05	0.008 ± 0.0015
BTi, 86-106	57	0.6	4.70-5.35	3.35-3.60	290-505	0.80 ± 0.08	0.015 ± 0.002
BT, 106-150	45	0.4	—	—	—	1.65 ± 0.07	0.03 ± 0.002
C, >150	38	—	—	—	—	2.15 ± 0.09	—
Разрез 4. Дерново-подзолистая типичная с иллювиально-железистым горизонтом, глубоко-подзолистая, средне-легкосуглинистая почва на двучленных отложениях. Микроповышение, верхняя часть пологой ложбины в нижней части водно-ледниковой террасы. В древостое ель, береза, осина; подлесок еловый с подростом рябины, ольхи; в нижнем ярусе преобладают злаки							
W, 0-5	—	12.5	—	—	—	0.94 ± 0.03	0.015 ± 0.006
AT, 5-7	35	9.6	4.10-4.65	3.05-3.15	410-650	1.82 ± 0.08	0.021 ± 0.003
AYc, 7-25	34	1.9	4.20-4.65	3.10-3.20	320-550	1.53 ± 0.11	0.027 ± 0.003
EL, 25-40	28	0.2	4.30-4.60	3.10-3.25	350-620	1.30 ± 0.10	0.021 ± 0.004
BT, 40-80	40	0.4	4.70-5.15	3.05-3.10	310-510	1.95 ± 0.08	0.042 ± 0.005
BMf, 85-90	26	0.3	—	—	320-600	4.10 ± 0.09	0.049 ± 0.007
D, >90	22	—	—	—	—	1.73 ± 0.15	0.022 ± 0.001

Таблица 1. Окончание

Горизонт, глубина, см	Содержание гранулометрической фракции <0.01 мм	Гумус, %	рН*		Еh*, мВ	Fe ₂ O ₃ валовое	MnO несиликатное
			H ₂ O	KCl			
Разрез 5. Дерново-подзолистая глееватая, неглубоко-подзолистая, легкосуглинистая почва на двучленных отложениях. Склон пологой ложбины в нижней части водно-ледниковой террасы, кустарниковая опушка. Ива, ольха, бересклет, вероника, тимopheевка, брусника, осоковые кочки							
W, 0–8	–	9.3	–	–	–	0.52 ± 0.02	0.011 ± 0.002
AUg, 8–12	21	5.4	–	–	260–440	0.62 ± 0.02	0.012 ± 0.001
AUg, 12–20	27	1.6	–	–	160–360	0.82 ± 0.07	0.020 ± 0.001
ELg, 20–35	22	0.1	–	–	250–380	0.53 ± 0.01	0.030 ± 0.005
BTihf, 35–55	26	0.8	–	–	250–410	1.82 ± 0.03	0.042 ± 0.002
BTfhg, 55–7	30	0.3	–	–	240–450	2.57 ± 0.09	0.034 ± 0.002
Cg, 70–85	26	< 0.1	–	–	180–290	2.11 ± 0.07	0.033 ± 0.003
Dg, >85	43	–	–	–	–	3.12 ± 0.09	0.025 ± 0.004
Разрез 6. Дерново-подзолисто-глебовая, неглубоко-подзолистая, супесчано-легкосуглинистая почва на двучленных отложениях. Нижний участок ложбины в нижней части водно-ледниковой террасы. Сильная закороченность, осоково-лютиковая ассоциация, куртины брусники, рогоз узколистный, кукушкин лен							
He, 0–10	–	13.2	3.90–4.35	3.30–3.45	120–230	0.65 ± 0.02	0.015 ± 0.003
AUg, 10–15	23	6.8	4.50–4.90	3.50–3.60	205–360	0.74 ± 0.06	0.011 ± 0.006
AUg, 15–20	25	2.9	4.50–5.05	3.55–3.65	95–290	0.92 ± 0.06	0.021 ± 0.002
ELg, 20–28	19	< 0.1	4.30–4.55	3.55–3.65	135–275	0.53 ± 0.04	0.052 ± 0.005
BTifg, 28–45	26	< 0.1	4.80–5.35	3.60–3.80	80–160	2.27 ± 0.15	0.049 ± 0.003
G, 45–70	31	< 0.1	4.90–5.05	3.70–3.80	80–180	1.31 ± 0.08	0.032 ± 0.003
Dg, >70сф	44	–	–	–	–	2.67 ± 0.09	0.023 ± 0.004

* Приведены интервалы изменения величины в период с мая по ноябрь.

Примечание. Прочерк – не определяли.

Общее количество новообразований в неоглеенных почвах максимально в гор. EL, AU (разр. 1, 2); по мере увеличения степени гидроморфности почв их максимум смещается к иллювиальным гор. Такова же тенденция при переходе от атмосферного к преимущественно грунтовому увлажнению и для границы окислительно-восстановительных барьеров, влияние которых на распространение Fe-Mn-окисляющих бактерий и формирование железистых новообразований является общепризнанным. Можно выделить два вида распределения сильномагнитных конкреций. Доля сильномагнитных новообразований максимальна в гор. AT(g), AU(g) почв разр. 1–3 и в гумусово-аккумулятивных гор. AT, AUg почв на двучленных отложениях, не обладающих подстилкой.

По мере нарастания степени увлажнения почв доля сильномагнитных конкреций увеличивается,

как это прослеживается для почв разр. 1–3. Переувлажнение приводит к уменьшению процентного содержания сильномагнитных новообразований. Так, для почв на двучленных отложениях (разр. 4–6) максимум приходится на глееватую почву с уменьшением содержания по мере увеличения гидроморфности (рис. 1). В ряду исследованных почв можно выделить поверхностно-глебоватую, где доля сильномагнитных конкреций достигает 4.1 и 3.2% соответственно для гор. AT и AUg, причем в последнем максимально также и абсолютное содержание сильномагнитных ортштейнов (≈0.05%). По-видимому, общее содержание конкреций в почвах невелико из-за интенсивного элювиального процесса и низкого содержания железа. Сравнивая общее количество новообразований (рис. 1) с концентрацией валового железа в конкрециях (табл. 2), можно при-

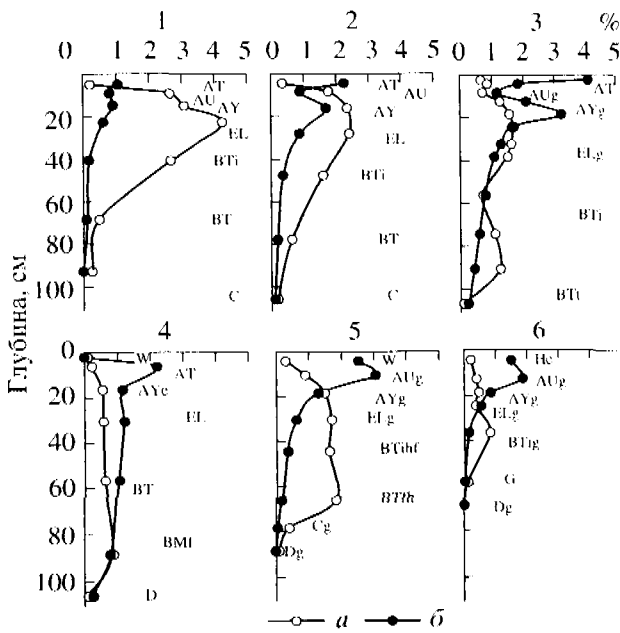


Рис. 1. Распределение марганцево-железистых конкреций в исследованных пробах по глубине залегания: *a* – общее количество конкреций, % от массы почвенных вмещающих слоев; *b* – доля (%) сильномагнитных фаз в конкрециях. 1-6 – номера разрезов.

ти к выводу о наличии прямой связи между этими двумя показателями.

Основная часть железа в образцах почв и конкреций представлена несилкатными формами. Конкреции, содержащие в заметном количестве сильномагнитные фазы, как правило, более "ожезлены", при этом обогащение происходит в них, в основном, за счет оксалат-растворимых форм. Пирофосфатный реактив принято трактовать как направленный на извлечение железа, содержащегося в составе органических комплексов – одной из наиболее подвижных форм почвенного железа. Степень аккумуляции пирофосфат-экстрагируемого железа в верхних горизонтах всех почв невелика. В неоглеенных и поверхностно-глееватой почвах с глубиной содержание этой формы железа в конкрециях возрастает, для глееватой и глеевой почв такого увеличения не наблюдается. Возможно, железо-органические комплексы в автоморфных почвах являются одним из главных источников железа для ортштейнов, тогда как в переувлажняемых почвах эту роль играют в основном легкорастворимые закисные соединения. Марганец практически полностью извлекается оксалатным реактивом, различия в концентрации оксалат-экстрагируемого и несилкатного марганца (табл. 1, 2) не достоверны.

Удельная намагниченность насыщения (σ_s) – один из главнейших параметров, характеризующих магнитные свойства вещества. Следуя сло-

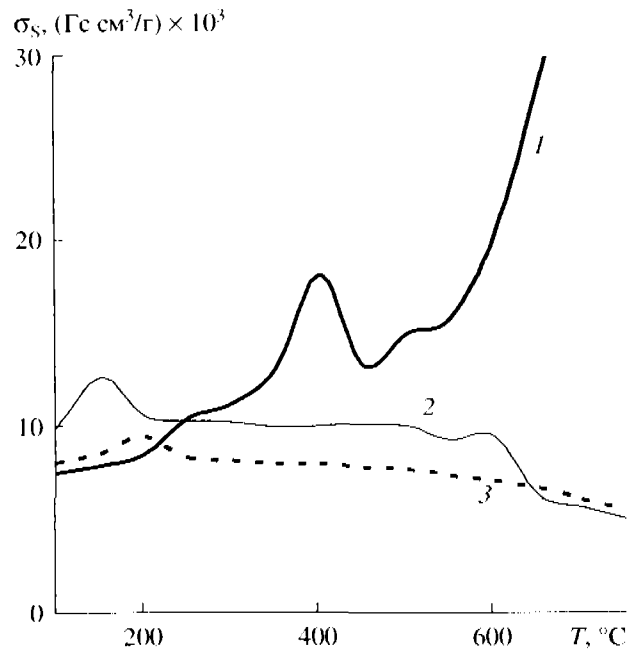


Рис. 2. Зависимость намагниченности насыщения σ_s от температуры прокалывания проб слабомагнитных конкреций из гор. АУг поверхностно-глееватой почвы. Обозначения: 1 – исходная проба, 2 – ДСБ, 3 – ОКС.

жившейся традиции, можно считать эту величину, в первом приближении, прямо пропорциональной содержанию сильномагнитной фазы в пробе (это вполне корректно в тех случаях, когда доминирующий вклад в σ_s обусловлен одной из фаз). Как показывает сопоставление всей совокупности полученных данных о величине намагниченности σ_s для исследованных проб при комнатной температуре, не обнаруживается корреляции между значениями σ_s для конкреций в слабомагнитных образцах, с одной стороны, и размещением конкреций в почвенном профиле (и значениями σ_s вмещающих горизонтов), с другой (табл. 3).

В разряд сильномагнитных конкреций попали новообразования с удельной намагниченностью насыщения более 70×10^{-3} Гс см³/г. Они имеют наибольшую намагниченность в гор. АУ и АУг независимо от подтипа и разновидности почвы (табл. 3). Примечательно, что в тех же горизонтах обнаруживаются и самые крупные сильномагнитные конкреции. Намагниченность насыщения данных образцов также не связана с их размещением в почве. Как и в случае с относительным количеством, среднее значение σ_s сильномагнитных конкреций по мере увеличения увлажненности почв сначала увеличивается, затем уменьшается. Данная тенденция хорошо прослеживается в гумусово-аккумулятивных и элювиальных горизонтах всех почв (табл. 3).

Рассмотрим более подробно результаты температурных исследований магнитных свойств конкреций. На рис. 2 представлена типичная зависимость намагниченности насыщения слабомагнитных конкреций от температуры прокаливания $\sigma_s(T_{отж})$ при ступенчатом кратковременном (15 мин.) отжиге образцов. По виду кривой $\sigma_s(T_{отж})$ можно судить о том, имеется ли в составе конкреций лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$). В свою очередь, результаты анализа конкреций на наличие в них $\gamma\text{-FeOOH}$ могут дать картину степени заболоченности местности [6]. Антиферромагнетик $\gamma\text{-FeOOH}$ содержится в конкрециях фактически в виде фазы переменного состава $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{A}_x\text{OOH}$: атомы Fe в его структуре оказываются частично замещенными атомами А других элементов (Al и др.). Это приводит к тому, что, во-первых, намагниченность σ_s областей $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{A}_x\text{OOH}$ при температурах ниже точки Нееля T_N оказывается отличной от нуля и, во-вторых, сама температура магнитного превращения T_N трансформируется в температурную область "точек Кюри" для этих фаз переменного состава. В интервале температур 250–400°C взамен областей фаз $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{A}_x\text{OOH}$ образуются фазы на основе структуры маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сильномагнитный минерал, $\sigma_s = 83 \text{ Гс см}^3/\text{г}$. Результаты магнитного фазового анализа образцов после их прокаливания на наличие в них маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ позволяют, таким образом, судить о наличии (и количественном содержании) лепидокрокита в исходных конкрециях.

В слабомагнитных конкрециях дерново-подзолистой поверхностно-глееватой почвы концентрация лепидокрокита, рассчитанная по ходу кривых прокаливания $\sigma_s(T_{отж})$, незначительна. Для гор. АТ она составляет ~0.004%, для АУг и ЕЛг – 0.005%, для АУг – 0.01%, для ВТi и ВТt – 0.002%. Намагниченность насыщения слабомагнитных конкреций сильно возрастает при $T_{отж} > 600^\circ\text{C}$, что, по-видимому, связано с образованием сильномагнитных Mn-ферритов.

По ходу температурной зависимости намагниченности насыщения $\sigma_s(T_{отж})$ можно также судить о наличии крупнокристаллического ферроксигита ($\delta\text{-FeOOH}$) в конкрециях. Этот гидроксид ($\sigma_s = 7 \text{ Гс см}^3/\text{г}$) можно получить путем окисления при кипячении Fe(II) в водной среде (в щелочных условиях). При нагревании до температуры 130°C ферроксигит переходит в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (чем и пользуются при магнитном фазовом анализе проб почвы). Появление локального максимума вблизи комнатной температуры на кривой $\sigma_s(T_{отж})$ конкреций, обработанных в восстановительной дигнионитной вытяжке, можно объяснить следующим образом. В восстановительных условиях образуется Fe(II)-соединения, при окислении которых на воздухе начинает образовываться ферроксигит. Нагрев при начальных температурах

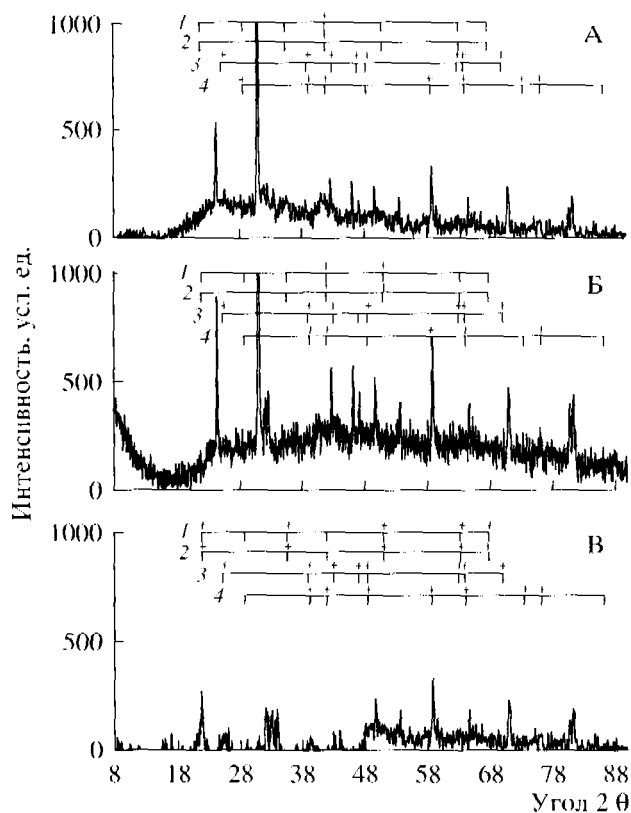


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы конкреций горизонта АУг поверхностно-глееватой почвы, А – слабомагнитные, Б – сильномагнитные, В – магнитная фракция сильномагнитных конкреций. Знаком отмечены рефлексы, присутствующие на рентгенограммах. Минералы: 1 – маггемит, 2 – магнетит, 3 – гетит, 4 – гематит.

отжига ускоряет переход $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \delta\text{-FeOOH}$, последний при дальнейшем нагревании переходит в гематит. Поскольку такого максимума нет на исходной кривой $\sigma_s(T_{отж})$ в конкрециях, в их исходном состоянии, в диагностируемых количествах ферроксигит не содержится.

Рассмотрим результаты температурных исследований магнитных свойств сильномагнитных конкреций.

В отличие от случая слабомагнитных конкреций, на температурных кривых для сильномагнитных конкреций не обнаруживается пиков от лепидокрокита, ферроксигита и Mn-ферритов вследствие высоких фоновых значений σ_s , так что наличием этих веществ нельзя объяснить сильные магнитные свойства данных новообразованных. Проследим в этой связи за тем, как влияет обработка конкреций различными реактивами на величину σ_s (табл. 4).

Пирофосфатная и оксалагная обработки сильномагнитных конкреций (с их помощью удаляются соответственно органические и слабокристаллизованные соединения железа) не приводят

Таблица 2. Содержание железа и марганца в образцах почв и конкреций

Горизонт, глубина, см	Образец	Fe ₂ O ₃ , %					MnO _{OKC} , %
		ПРФ	ОКС	ДЦБ	ДЦА	ВАЛ	
Разрез 1							
АТ, 3–5	Почва	0.06 ± 0.011*	0.12 ± 0.02	0.47 ± 0.02	0.55 ± 0.07	1.27 ± 0.08	0.020 ± 0.003
	СлК	0.11 ± 0.02	0.45 ± 0.04	0.55 ± 0.03	1.09 ± 0.04	2.25 ± 0.07	0.23 ± 0.09
	МК	0.20 ± 0.015	0.64 ± 0.03	0.70 ± 0.06	0.82 ± 0.07	2.41 ± 0.10	0.34 ± 0.07
АU, 5–11	Почва	0.06 ± 0.013	0.14 ± 0.012	0.46 ± 0.06	0.60 ± 0.03	1.53 ± 0.06	0.041 ± 0.002
	СлК	0.19 ± 0.03	2.66 ± 0.4	0.61 ± 0.03	0.50 ± 0.04	4.10 ± 0.4	1.15 ± 0.4
	МК	0.21 ± 0.02	2.91 ± 0.4	0.42 ± 0.07	0.51 ± 0.08	4.22 ± 0.4	1.06 ± 0.3
АУ, 11–17	Почва	0.012 ± 0.004	0.17 ± 0.02	0.69 ± 0.06	0.61 ± 0.02	1.96 ± 0.07	0.035 ± 0.002
	СлК	0.26 ± 0.03	3.21 ± 0.5	1.42 ± 0.12	4.20 ± 0.15	9.30 ± 0.5	4.1 ± 0.5
	МК	0.31 ± 0.03	5.80 ± 0.6	1.91 ± 0.09	3.53 ± 0.7	11.76 ± 0.9	3.8 ± 0.6
ЕЛ, 17–26	Почва	0.016 ± 0.003	0.19 ± 0.02	0.72 ± 0.11	0.44 ± 0.04	1.72 ± 0.12	0.020 ± 0.004
	СлК	0.04 ± 0.002	2.89 ± 0.14	1.52 ± 0.12	2.60 ± 0.3	7.13 ± 0.4	1.56 ± 0.06
	МК	0.050 ± 0.002	3.50 ± 0.7	1.56 ± 0.3	2.47 ± 0.6	7.70 ± 1.0	1.3 ± 0.2
Разрез 3							
АТ, 1–3	Почва	0.049 ± 0.002	0.10 ± 0.007	0.11 ± 0.006	0.33 ± 0.004	0.62 ± 0.016	0.0050 ± 0.0005
	СлК	0.090 ± 0.008	0.64 ± 0.14	0.77 ± 0.07	1.89 ± 0.2	3.51 ± 0.3	0.7 ± 0.03
	МК	0.27 ± 0.05	0.81 ± 0.12	0.89 ± 0.05	0.47 ± 0.05	2.53 ± 0.15	0.6 ± 0.07
АUg, 3–12	Почва	0.070 ± 0.011	0.12 ± 0.02	0.10 ± 0.003	0.27 ± 0.03	0.65 ± 0.04	0.010 ± 0.002
	СлК	0.17 ± 0.04	1.71 ± 0.09	0.95 ± 0.015	4.38 ± 0.12	7.44 ± 0.16	4.6 ± 0.8
	МК	0.45 ± 0.09	5.54 ± 0.6	0.92 ± 0.02	3.03 ± 0.13	10.1 ± 0.6	4.6 ± 0.6
АУg, 12–24	Почва	0.007 ± 0.0004	0.13 ± 0.006	0.15 ± 0.013	0.26 ± 0.04	0.70 ± 0.04	0.0050 ± 0.0004
	СлК	0.32 ± 0.05	1.93 ± 0.2	0.67 ± 0.04	2.94 ± 0.19	6.05 ± 0.3	3.7 ± 0.4
	МК	0.35 ± 0.06	10.2 ± 1.2	0.77 ± 0.08	3.12 ± 0.2	14.62 ± 1.2	3.6 ± 0.5
ЕLg, 24–41	Почва	0.016 ± 0.003	0.15 ± 0.03	0.23 ± 0.03	0.19 ± 0.006	0.69 ± 0.04	0.0050 ± 0.0009
	СлК	0.24 ± 0.09	1.90 ± 0.08	0.36 ± 0.07	0.23 ± 0.08	2.83 ± 0.16	0.9 ± 0.03
	МК	0.55 ± 0.02	3.67 ± 0.6	0.59 ± 0.05	2.02 ± 0.4	6.91 ± 0.7	0.8 ± 0.03
Разрез 6							
Ес, 0–10	Почва	0.04 ± 0.002	0.25 ± 0.02	0.17 ± 0.011	0.18 ± 0.006	0.65 ± 0.02	0.015 ± 0.003
	СлК	0.13 ± 0.002	0.45 ± 0.02	0.55 ± 0.02	0.53 ± 0.04	1.75 ± 0.05	0.12 ± 0.02
	МК	0.18 ± 0.003	0.81 ± 0.06	0.64 ± 0.03	0.49 ± 0.07	2.20 ± 0.10	0.14 ± 0.008
АUg, 10–15	Почва	0.06 ± 0.0011	0.35 ± 0.05	0.19 ± 0.02	0.13 ± 0.012	0.74 ± 0.06	0.010 ± 0.006
	СлК	0.10 ± 0.02	0.72 ± 0.05	0.76 ± 0.015	0.68 ± 0.02	2.30 ± 0.06	0.2 ± 0.04
	МК	0.08 ± 0.009	0.93 ± 0.07	0.98 ± 0.04	0.60 ± 0.04	2.65 ± 0.09	0.2 ± 0.008
АУg, 15–20	Почва	0.006 ± 0.0004	0.45 ± 0.05	0.25 ± 0.03	0.15 ± 0.004	0.92 ± 0.06	0.020 ± 0.002
	СлК	0.07 ± 0.007	2.25 ± 0.3	2.05 ± 0.4	0.65 ± 0.03	5.13 ± 0.5	1.4 ± 0.07
	МК	0.12 ± 0.007	2.81 ± 0.3	2.08 ± 0.09	0.80 ± 0.07	5.90 ± 0.3	1.5 ± 0.6
ЕLg, 20–28	Почва	0.003 ± 0.00012	0.27 ± 0.04	0.16 ± 0.012	0.08 ± 0.002	0.53 ± 0.04	0.051 ± 0.005
	СлК	0.012 ± 0.003	3.61 ± 0.7	1.21 ± 0.3	0.73 ± 0.12	5.62 ± 0.8	–
	МК	0.005 ± 0.002	3.60 ± 0.3	0.55 ± 0.07	0.93 ± 0.13	5.18 ± 0.3	–

* Приводится случайный разброс величины при доверительном интервале 0.95.

Примечание. Вытяжки: ПРФ – пирофосфатная, ОКС – оксалатная, ДЦБ – дитионит-цитрат-бикарбонатная, ДЦА – дитионит-цитрат-ацетатная; конкреции: СлК – слабо- и МК – сильномагнитные, ВАЛ – валовое содержание.

Таблица 3. Средняя намагниченность насыщения сильномагнитных конкреций

Горизонт	Глубина, см	$\sigma_s, \text{Гс см}^3/\text{г} \times 10^{-3}$		
		2-3 мм	1-2 мм	0,5-1 мм
Разрез 1				
AT	3-5	-	115	170
AU	6-10	85	185	235
AY	13-16	285	510	550
EL	20-25	-	90	125
BTi	30-50	-	85	75
BT	60-80	-	-	70
Разрез 2				
AT	2-4	-	135	180
AU	5-10	110	290	345
AY	15-20	415	570	730
EL	25-30	95	115	135
BTi	40-55	-	85	70
BT	70-85	-	-	75
Разрез 3				
AT	1-3	87	250	165
AUg	4-9	193	357	607
AYg	10-20	927	1100	955
ELg	28-41	-	205	245
BTi	50-80	-	57	93
BTi	85-105	-	85	68
Разрез 4				
W	2-4	-	-	-
AT	5-7	-	90	125
AYe	10-20	115	295	345
EL	25-35	125	205	330
BT	50-60	100	265	285
BMf	85-90	-	300	265
Разрез 5				
W	3-6	-	-	85
AUg	9-12	-	185	220
AYg	15-20	150	515	635
ELg	25-35	130	275	330
BTihf	40-50	145	305	315
BTfh	60-70	-	160	155
Разрез 6				
He	3-6	-	-	75
AUg	10-15	-	165	210
AYg	15-20	315	295	380
ELg	22-26	-	140	205
BTig	30-40	-	145	140
G	50-70	-	-	-

Примечание. Значение σ_s приведено для образцов, полученных из 50-200 конкреций; курсивом выделен результат, полученный для одной конкреции; прочерк означает отсутствие данной фракции конкреций.

Таблица 4. Изменение σ_s (ед. СГСМ $\times 10^{-3}$) образцов конкреций диаметром 1-2 мм дерново-подзолистой поверхностно-глееватой почвы (разр. 3) при обработке в различных вытяжках

Горизонт	Исходный	Вытяжка		
		ПРФ	ОКС	ДЦА
Слабомагнитные конкреции				
AT	16.8	15.5	15.2	14.2
AUg	7.8	7.8	7.5	11.7
AYg	7.5	7.6	8.0	10.4
ELg	8.1	7.9	8.3	7.9
Сильномагнитные конкреции				
AT	245	263	250	102
AUg	427	424	431	153
AYg	985	994	905	315
ELg	286	280	265	108

Примечание. Значение σ_s приведено для образцов, полученных из 50-200 конкреций. Вытяжки: ПРФ - пирофосфатная, ОКС - оксалатная, ДЦА - дитионит-цитрат-бикарбонатная.

к заметному уменьшению намагниченности насыщения. В процессе дитионитной обработки (она удаляет сильноокристаллизованные соединения железа) величина σ_s уменьшается существенно больше - на 60-65%. Эти данные приводят к выводу о том, что сильномагнитные свойства конкреций обусловлены наличием в них сильноокристаллизованных соединений железа.

На рентгенограммах образцов несепарированных конкреций (рис. 3) помимо выраженных рефлексов кварца присутствуют слабо разрешенные уширенные пики оксидов и гидроксидов железа. По набору дифракционных рефлексов можно выделить фазы алюмозамещенного гетита $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O(OH)}$ и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. По соотношению интенсивностей пиков рентгенодифрактограмм магнитной фракции сильномагнитных конкреций (рис. 3) удастся также установить наличие гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), с размерами частиц 28-31 нм по направлению 104, а также гетита. В спектре присутствуют и широкие пики низкой интенсивности от маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) или магнетита (Fe_3O_4). По отсутствию типичного для маггемита рефлекса с межплоскостным расстоянием $d = 3.75$ можно судить о наличии только магнети-

та, оценка размеров частиц которого дает значения 16–20 нм по направлению 110.

ВЫВОДЫ

1. Носителями магнитных свойств слабomagнитных конкреций являются гематит и области фаз переменного состава на основе лепидокрокита γ -FeOОН и гетита α -FeOОН.

2. По мере нарастания степени гидроморфизма в ряду от Неоглеенных до поверхностно-глееватых и глееватых почв увеличивается процентное содержание сильномагнитных конкреций и их намагниченность насыщения, дальнейшее усиление гидроморфизма (глесвая почва) приводит к уменьшению этих показателей.

3. Содержание сильномагнитных конкреций не связано непосредственным образом с количественным содержанием железа во вмещающих почвах и марганцево-железистых новообразованиях. Причиной высокой намагниченности насыщения конкреций является наличие в их составе ультрадисперсного магнетита, средняя концентрация которого независимо от разновидности почвы максимальна в горизонтах АУ, АУg.

4. По характеру распределения сильномагнитных конкреций по глубине можно выделить две группы почв. Так максимумы процентного содержания независимо от степени увлажняемости приходятся на горизонты АТ и АУ(g) разр. 1–3 и горизонты АТ или АУg почв на двучленных отложениях.

Последние два пункта позволяют предполагать, что магнетит сильномагнитных конкреций не является унаследованным от почвообразующей породы и вмещающей почвенной массы и должен образовываться в этих ортштейнах по мере их роста или вследствие изменения их состава на более поздних стадиях их эволюции. Таким образом, удельная намагниченность насыщения может служить диагностическим признаком для тех почвенных микролокусов, в которых происходит активное преобразование минералов железа, одним из результатов которого является появление магнетита. Кроме того, вид распределения сильномагнитных конкреций (для вышеописанных почв имеющих $\sigma_s > 70 \times 10^{-3}$ Гс см³/г) возможно является характерным для типа почв, направленного почвообразовательного процесса. Последнее предположение требует проверки на примере других почв, сформированных на слабomagнитных породах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аристовская Т.В. Геохимическая деятельность микроорганизмов как фактор почвенного плодородия в условиях разных экосистем // Успехи микробиологии М.: Наука, 1985. Т. 20. С. 154–174.

2. Бабанин В.Ф., Пухов Д.Э., Иванов А.В., Шипилин А.М. Магнитные свойства конкреций дерново-подзолистой поверхностно-оглеенной почвы // Почвоведение. 2000. № 10. С. 1072–1079.
3. Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Карначевский Л.О., Иванов А.В., Морозов В.В. Магнетизм почв. Ярославль: ЯГТУ, 1995. 223 с.
4. Биогенный магнетит и магниторецепция / Под ред. Дж. Киришвинка и Б. Мак Фаддена. М.: Мир, 1989.
5. Водяницкий Ю.Н. Использование параллельных и последовательных химических вытяжек для анализа форм железа в почвах // Почвоведение. 1991. № 10. С. 51–60.
6. Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А. Влияние поверхностного оглеения на соединения железа в дерново-подзолистых почвах на пермских отложениях // Почвоведение. 1994. № 7. С. 62–71.
7. Водяницкий Ю.Н., Зайдельман Ф.Р. Железистые и марганцевые минералы в конкрециях дерново-подзолистых почв разной степени оглеения на разных материнских породах // Вестник МГУ. Сер. 17, почвоведение. 2000. № 3. С. 3–14.
8. Водяницкий Ю.Н., Никифорова А.С., Зайдельман Ф.Р. Магнитная восприимчивость почв таежной зоны // Почвоведение. 1997. № 12. С. 1445–1455.
9. Зайдельман Ф.Р., Никифорова А.С. Генезис и диагностическое значение новообразований почв лесной и лесостепной зон. М.: Изд-во МГУ, 2001. 216 с.
10. Ильина Л.С., Гендлер Т.С., Лежанин В.В. Фазовый состав соединений в почвах и гидротермальных отложениях Абхазии в связи с проблемами латеритообразования // Почвоведение. 1996. № 6. С. 763–774.
11. Костенков Л.М., Толкач А.М. Способ отбора и разделения железо-марганцевых конкреций почв по магнитным свойствам // Почвоведение. 1994. № 10. С. 113–114.
12. Солдатова Е.Ф., Иванов А.В., Романюк А.В., Соловьев А.А. Формы соединений железа в сухостепных почвах на древних корах выветривания // Почвоведение. 1992. № 7. С. 25–36.
13. Bazylinski D.A. Bacterial production of iron sulfides/Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1991. V. 218. P. 121–131.
14. Chretien J. Etude des concretions et materian ferrugineux en sol rouge sous climat tempere // Ann. Agron. 1967. V. 18 (4) P. 339–360.
15. Coates J.D., Phillips E.J.P., Lonergan D.J., Jenter H., Lovley D.R. Isolation of *Geobacter* species from diverse sedimentary environments // Appl. and Environ. Microbiology. 1996. V. 62. № 5. P. 1531–1536.
16. Fassbinder J.W.E., Stanjek H., Vali H. Occurrence of magnetic bacteria in soil // Nature. 1990. № 1. V. 343. P. 161–163.
17. Fitzpatrick R.W. Iron compounds as indicators of pedogenic processes: examples from the Southern hemisphere // Iron in soils and clay minerals. NATO ASI series. Series C. 1985. V. 217. P. 351–396.
18. Konhauser K.O. Bacterial iron biomineralization in nature // FEMS Microbiology Review. 1997. V. 20. P. 315–326.