

МИНЕРАЛОГИЯ И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОЧВ

УДК 631.43

МИНЕРАЛЫ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВАХ НА КРАСНОЦВЕТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРЕДУРАЛЬЯ

© 2007 г. Ю. Н. Водяницкий¹, А. А. Васильев², В. Ю. Гилев²¹ Почвенный институт им. В.В. Докучаева ГАСХН, 119017, Москва, Пыжевский пер., 7² Пермская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.Н. Прянишникова, 614600, Пермь, ул. Коммунистическая, 23

Поступила к редакцию (№02.2006 г.

В почвах на красноцветных отложениях Предуралья гематит не обеспечивает теоретической красноты в силу влияния конкурирующих пигментов: гумуса в верхних горизонтах и he(II) в оглеенных. Цвет почвы сильнее зависит от минимальных (весенних) значений показателя парциального давления водорода $gH_{\text{мин}}$, чем средних за весь период наблюдений $gH_{\text{ср}}$. Содержание гематита снижается в оглеенных и в гумусовых горизонтах, несмотря на отсутствие морфологических признаков оглеения, из-за маскирующего влияния гумуса. Глеевые горизонты неоднородны по состоянию желе за. В условиях максимального переувлажнения в глеевом горизонте перегнойно-гумусово-глеевой почвы фиксируется современная редукция гематита до Fe(II), о чем свидетельствуют низкие значения $gH_{\text{мин}} < 19$. В менее увлажненных темногомусово-глеевых почвах, наблюдается высокий показатель парциального давления водорода $gH_{\text{мин}} > 19$, что характеризует оглеение как унаследованное. При значениях $E_{\text{Hмин}}$ ниже 320 мВ в самой переувлаженной перегнойно-гумусово-глеевой почве отмечается обратная зависимость магнитной восприимчивости χ от $E_{\text{Hмин}}$. При этом восстановление сильномагнитных оксидов железа возрастает с 0.3 до 1.0 за счет уменьшения доли магнетита $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ и увеличения доли магнетита Fe_3O_4 .

ВВЕДЕНИЕ

Минералогия почв Предуралья издавна привлекает внимание ученых. Это связано во многом со спецификой почвообразующих пород, сформировавшихся на красноцветных пермских отложениях. Красным пигментом красноцветных отложений Предуралья служат частицы гематита $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, которые наследуются почвой [1]. Гематит неустойчив в гумидном климате Предуралья. В условиях переувлажнения и обилия органического вещества, выступающего как источник энергии и электронный челнок [23–25], гематит редуцируется в периоды уменьшения E_{H} , а при его последующем подъеме Fe(II) окисляется до гидроксидов железа.

Оглеение идентифицируют по отрицательному логарифму парциального давления водорода gH почвенного раствора: $gH = 2(p_e + p_H)$. В Международной базе почвенных данных [29] для оглеенных почв принято $gH_{\text{крит}} = 19$. Ниже этого значения в ходе измерения фиксируется актуальная, секундная редукция $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до Fe^{2+} . Когда эта реакция прекращается в силу иссушения почвы, либо истощения источника Fe(III), т.е. недостатка Fe(III)-минералов с достаточно высокой энергией Гиббса ΔG^0 , либо при нехватке органического вещества как источника энергии, необходимого для протекания этой эндотермической реакции, то показатель gH возрастает. Если в оглеенных горизонтах наблюдается $gH > 19$, то морфологически мы фиксируем остаточный глей при созданных окисли-

тельных условиях в горизонте. Такой остаточный глей очень распространен в почвах лесной зоны, хотя в тундровых почвах часто редукцию Fe(III) фиксируют по низкому показателю $gH < 19$ [13]. Поэтому для понимания состояния оглеенных горизонтов необходимы режимные наблюдения. Целесообразно сопоставить содержание и состав (гидр)оксидов железа со значениями показателя gH почвенного раствора.

Присутствие гематита $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, как красноцветного пигмента в почвах Предуралья не вызывает сомнений. Но зависимость цвета почвы от содержания гематита не была изучена, из-за нерешенной проблемы количественной характеристики цвета почвы. Сейчас с развитием оптической системы CIE-L*a*b* [10, 17] появилась возможность решить эту задачу корректно.

Другой вопрос связан с судьбой гематита, который неустойчив в гумидном климате Предуралья. В условиях переувлажнения и обилия органического вещества, выступающего как источник энергии и электронный челнок [23–25], гематит редуцируется в периоды уменьшения E_{H} , а затем Fe(II) окисляется до гидроксидов железа. Ранее в почвах Предуралья с помощью электронной просвечивающей микроскопии обнаружили два основных гидроксида железа: гетит αFeOOH и ферроксигит δFeOOH [6–8]. К сожалению, применявшийся метод микродифракции электронов качественный и не позволяет определить содержание ге-

тита и ферроксигита в почвах. Количественный метод мессбуаэровской спектроскопии дает такую возможность, но с определенными ограничениями. Определить содержание ферроксигита можно только при глубоком охлаждении образца до гелиевой температуры (4 К). Но количество гетита можно определить и при комнатной температуре. Это и было нами выполнено, что позволило оценить влияние гидроморфизма почв на степень развития гидроксидогенеза железа.

И, наконец, третья проблема, которую мы решали – изучение геохимии магнетита и маггемита в данных почвах. Магнетит FeOFe_2O_3 и маггемит $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ имеют изометрическое кристаллическое строение и относятся к типу шпинелей. Оба минерала при комнатной температуре ферромагнитны, оба обладают высокой магнитной восприимчивостью. С новообразованием магнетита и маггемита связывают высокую магнитную восприимчивость гумусовых горизонтов автоморфных почв [1, 4, 14].

Параметры элементарной кубической решетки обоих минералов близки: у магнетита $a_0 = 0.839$, у маггемита $a_0 = 0.834$ нм. Это практически исключает их различение методами рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа. В силу низкого содержания в почвах (обычно менее 0.1%), идентификация этих оксидов железа методом мессбуаэровской спектроскопии также затруднена.

Нами разработан магнито-химический подход к изучению этих оксидов [7]. Благодаря разному окислительному состоянию железа, оксиды по-разному реагируют на обработку традиционными химическими реактивами Тамма и Мера–Джексона. Реактив Тамма в значительной мере растворяет магнетит [4–6, 26], а реактив Мера–Джексона слабо растворяет магнетит и сильно – маггемит [20]. По нашему мнению, основная причина кроется в различной степени окисленности Fe. Маггемит $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, содержащий только Fe^{3+} , как сильный окислитель, оказывается неустойчивым к редукции дитионитом. Магнетит Fe_3O_4 , в структуру которого также включены ионы Fe^{2+} , является восстановителем и поэтому устойчив к редукции дитионитом. Но эти реактивы помимо магнетита и маггемита растворяют и другие (гидр)оксиды железа. Поскольку из всех экстрагируемых минералов только у магнетита и маггемита высокая магнитная восприимчивость, то можно использовать особенность экстрагируемых соединений железа для отделения вклада слабомагнитных минералов [7].

Цели работы: 1) установить зависимость цвета почв от содержания гематита и показателя парциального давления водорода $r\text{H}$ почвенного раствора; 2) установить масштабы потери литогенного гематита и новообразования педогенного гидротитана в переувлажненных почвах на красно-

цветных пермских отложениях; 3) изучить геохимию магнетита и маггемита в почвах Предуралья.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Изучали две катены в Пермской обл. Катена Орлы в Ильинском р-не протяженностью около 800 м представлена тремя разрезами, включающими агролитозем темногумусовый, агробурозем и темногумусово-глеевую почву. По гранулометрическому составу почвы относятся в основном к легкой глине. Катена Соболи в г. Пермь протяженностью около 2000 м представлена пятью разрезами, разнородных по гранулометрическому составу почв: агродерново-подзолистой (средний суглинок), агродерново-подзолистой глеевой (тяжелый суглинок), темногумусово-глеевой, перегнойно-гумусово-глеевой (обе легкие глины) и агробуроземом (легкая глина, подстиласная супесью). Общие свойства почв приведены в табл. 1.

Количество валового железа в почве определяли рентгенфлюоресцентным методом на приборе Tefa-6111. Формы соединений железа исследовались после двух параллельных обработок: кислым оксалатом аммония по Тамму (Fe окс) и дитионит-цитрат-бикарбонатом по Мера–Джексона (Fe дит) [6]. Определение Fe окс и Fe дит после каждой из обработок проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре ААС-3.

Определение магнитной восприимчивости выполняли на каппа-бридже KLY-2. Вначале определяли магнитную восприимчивость у исходных образцов почвы хисх, а затем у остатков почвы после обработки дитионит-цитрат-бикарбонатом хдит или кислым оксалатом аммония хокс. Эти данные использовали для определения содержания в почве растворимых оксидов железа магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, согласно методике [7]. Далее определяли простое отношение между магнетитом и маггемитом. Но так как оно может обращаться в бесконечность, что неудобно при статистических расчетах, использовали также другой критерий – показатель восстановленности сильномагнитных оксидов железа $K_{\text{вм}}$, как долю Fe^{2+} к сумме железа в двух степенях окисления:

$$K_{\text{вм}} = n0.34\text{Fe}^{2+} : [m\text{Fe}^{3+} + n(0.66\text{Fe}^{3+} + 0.34\text{Fe}^{2+})],$$

где n и m – содержание магнетита и маггемита в почвах; 0.34 и 0.66 – множители, отражающие долю Fe^{2+} и Fe^{3+} в стехиометрическом магнетите. Показатель восстановленности сильномагнитных оксидов железа $K_{\text{вм}}$ варьирует в границах от 0 (когда нет магнетита) до 1 (когда нет маггемита).

Редокс-потенциал E_{H} и $r\text{H}$ почвенного раствора измеряли в поле при естественной влажности в трехкратной повторности в верхних горизонтах почв в 2005 г. портативным $r\text{H}$ -метром HI-9025

Таблица 1. Основные характеристики почв

Горизонт	Глубина, см	Сорг, %	рН водный	Ил	Fe ₂ O ₃ вал
				%	
Агролитозем-темногумусовый, катена Орлы, разр. 71					
PU	0-25	2.95	7.5	31	6.26
C _{Ca}	25 и >	1.22	7.7	-	2.48
Агробурозем, катена Орлы, разр. 72					
PY	0-29	1.51	6.8	27	6.93
BM1	29-40	0.46	7.1	33	8.61
BM2	40-70	0.58	6.9	27	10.14
BC	70-110	0.12	7.0	24	10.51
C	110-130	0.17	7.2	12	10.67
Темногумусово-глеевая почва, катена Орлы					
AU	2-30	6.09	6.9	26	5.46
BTg	30-45	0.70	7.4	28	5.07
G	45-59	1.16	7.4	37	5.86
BT	59-71	0.41	7.5	37	6.49
C1	105-120	0.23	7.6	24	9.73
C2	120-140	0.29	7.5	32	6.39
Агродерново-подзолистая почва, катена Соболи, разр. 61					
PY	0-29	1.62	5.6	15	4.20
EL	29-40	0.64	5.9	18	4.20
BT1	60-90	0.41	6.1	33	6.50
C	140-150	0.52	6.3	27	6.42
Агродерново-подзолистая глееватая почва, катена Соболи, разр. 62					
PYg	0-30	2.03	5.9	15	4.99
BEIg	30-50	0.52	5.8	18	6.01
BT1	50-70	0.41	6.2	33	6.32
C	140-160	0.29	6.3	27	7.14
Агробурозем, катена Соболи, разр. 63					
PY	0-30	1.74	6.3	29	7.19
BM1	30-49	0.41	6.6	22	7.77
BM2	49-74	0.35	6.7	31	10.67
BC	74-91	0.17	7.0	16	7.25
C	100-140	0.12	6.8	5	6.10
Темногумусово-глеевая почва, катена Соболи, разр. 64					
AU	5-31	3.83	6.8	31	6.53
Bg	31-52	1.91	6.9	32	5.70
G	52-79	3.71	7.1	30	6.29
C	120-130	0.23	7.4	25	4.59
Перегноино-гумусово-глеевая почва, катена Соболи, разр. 65					
A	2-33	21.46	6.6	15	6.54
G	33-56	4.35	7.1	32	6.41
Bg	56-80	1.86	7.1	18	6.54

фирмы Hanna Instruments. Для измерения E_H применяли комбинированный редокс-электрод с хлорсеребряным электродом сравнения HI 3230. Замеренные значения электродвижущей силы приводили к E_H относительно водородного электрода. Для измерения рН использовали рН-электрод HI 1230.

Измерения проводили один раз в декаду в свежевыкопанной прикопке в трехкратной повторности. Затем рассчитывали среднее значение показателей для каждого горизонта.

Расчет отрицательного логарифма концентрации парциального давления водорода rH велся по уравнению [13]:

$$rH = 2(pe + pH) = 2(E_H/\theta + pH),$$

где $\theta = 2.3RT/F$ – температурный коэффициент, значения которого брались из книги Кауричева и Орлова [13].

Определение органического углерода в почве проводили по методу Тюрина. Гранулометрический состав определяли после диспергации агрегатов пирофосфатом по Качинскому. Цвет почв определяли на спектроколориметре "Пульсар" с интегральной сферой. Прибор определяет коэффициенты отражения на 24 фиксированных длинах волн в видимой части спектра 380–720 нм за одну вспышку импульсной лампы. Последующая обработка результатов с помощью компьютера даст характеристику цвета почвы в координатах системы CIE-L*a*b* [10].

Мессбауэровскую спектроскопию проводили на спектрометре Ms-1104Em в режиме постоянных ускорений с источником ⁵⁷Co в матрице хрома при комнатной температуре. Мессбауэровские спектры регистрировались в 256 каналах компьютера и обрабатывались по программе "Univem MS". При этом использовалась лоренцовая форма описания резонансных линий и равенство их ширины в каждом дублете.

Мессбауэровские спектры всех образцов представляют собой совокупность трех секстетов, двух дублетов от ионов Fe³⁺ и одного от ионов Fe²⁺ с разными интенсивностями в разных почвах (рис. 1). Два секстета, обусловленные ионами Fe³⁺ в октаэдрической координации, в соответствии с изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением относятся к гематитам с разной дисперсностью частиц. Наряду с достаточно совершенными кристаллами с магнитными полями на ядрах Fe ($H_{эфф} = 504-508$ кЭ) наблюдаются тонкие частицы с меньшими значениями ($H_{эфф} = 484-492$ кЭ) по сравнению с магнитным полем для стандартного гематита (515 кЭ) [2]. Третий секстет относится к гидрогетиту $\alpha\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Содержание в почвах гематита и гетита определяли по площади спектра под соответствующими секстетам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость цвета почв от содержания гематита. Гематит содержится во всех изученных методом мессбауэровской спектроскопии 12 образцах почв, хотя содержание Fe в составе гематита варьирует значительно: от 3.2% до 0.2% от массы почвы (табл. 2). Максимальное количество Fe в составе гематита содержится в материнской красноцветной породе (1.7-3.2%). Минимальное содержание Fe в составе гематита (0.2-0.7%) сохраняется в оглеенных горизонтах G обеих катен. Удивительно все же, что несмотря на сохранение частиц гематита, эти оглеенные горизонты характеризуются типичным сизым цветом.

Оптические свойства почв приведены в табл. 3. Рассмотрим зависимость цвета почв от содержания гематита. На рис. 2 представлена зависимость содержаний условного красного пигмента Нет усл от содержания гематита, подсчитанного на основе мессбауэровской спектроскопии. На рис. 2 нанесена прямая линия, отвечающая равенству содержаний условного красного пигмента (Нет усл) и гематита. Содержание условного красного пигмента не равно содержанию гематита. Как видно, все опытные точки легли "ниже" прямой. Это говорит о том, что гематит в почвах не обеспечивает красноты модельной системы. Очевидно, это связано с влиянием других пигментов, маскирующих в почве действие красного гематита: гумуса и Fe(II). Влиянием Fe(II) можно объяснить сизый цвет оглеенных горизонтов, содержащих частицы гематита.

На диаграмме выделяется облако точек, прилегающих к оси абсцисс, в этих образцах, несмотря на заметное содержание гематита (до 1% и более), краснота почв не превышает 0.1% Нет усл. ЭТО ОТНОСИТСЯ ЛИБО К ОГЛЕЕННЫМ ГОРИЗОНТАМ (G), ЛИБО К ГУМУСИРОВАННЫМ (A, AH, PY), что говорит о сильном влиянии конкурирующих пигментов: гумуса и соединений Fe(II), снижающих красящее действие гематита.

Определение информативного значения парциального давления водорода p_H почвенного раствора. Сложилось общее мнение, что две важнейшие характеристики оглеения: показатель парциального давления водорода p_H в почвенном растворе и цвет почвы, должны коррелировать между собой [29]. Развитие оглеения, выражающееся в снижении p_H , должно сопровождаться усилением сизого тона почвы. Попытки доказательства наличия прямой корреляции между окислительно-восстановительным потенциалом p_H и морфологическими признаками оглеения предпринимались давно [13].

Сейчас цвет почвы мы можем характеризовать более точно, чем ранее. В системе СИЕ- $L^*a^*b^*$ увеличение сизого тона отражается в уменьшении содержания условного красного пигмента.

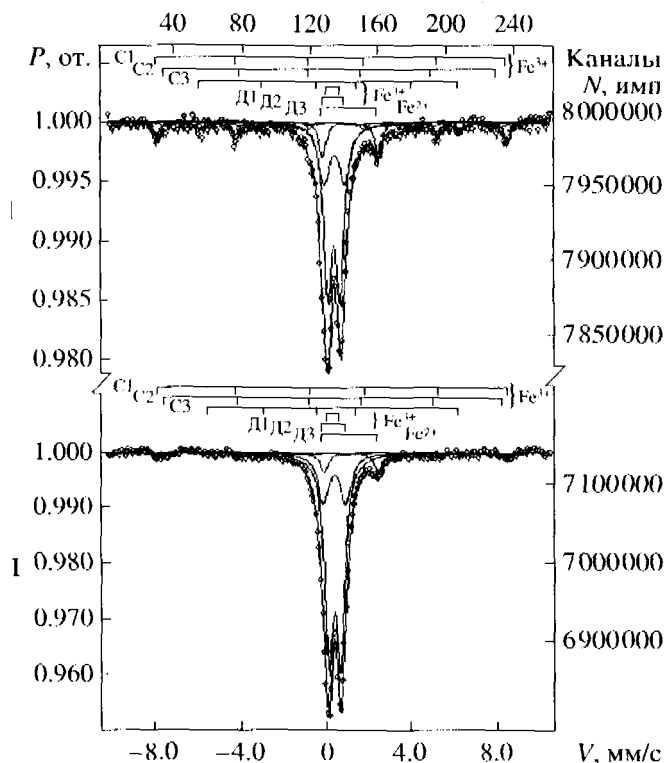


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов перегнойно-гумусово-глеевой почвы катены Соболи: I - гор. А (2-33 см); II - гор. Вg (56-80 см).

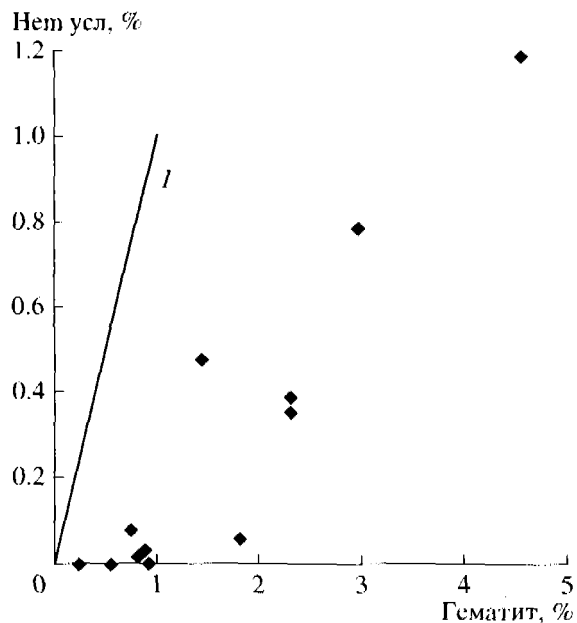


Рис. 2. Зависимость красноты почвы, выраженной через содержание условного красного пигмента (Нет усл), от содержания гематита, согласно данным мессбауэровской спектроскопии. / - линия, отвечающая равенству Нет усл и содержанию гематита.

Таблица 2. Мессбауэровские параметры почв и критерий Швертмана

Разрез, горизонт	Компонент спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Магнитные поля на ядрах Fe^{57} II, Кэ	Распределение Fe по фазам, %	Fe вал, %	Кгг	Кшв
Катена Орлы								
72, BM1	Гематит крупный	0.37	-0.21	504	1.43	2.87	0.05	0.07
	Гематит мелкий	0.36	-0.23	482	0.65			
	Гетит	0.39	-0.28	375	0.12			
72, C	Гематит крупный	0.37	-0.21	504	2.22	4.53	0.03	0.01
	Гематит мелкий	0.35	-0.22	479	0.95			
	Гетит	0.37	-0.18	372	0.10			
73, AU	Гематит крупный	0.37	-0.22	504	0.42	0.87	0.13	0.45
	Гематит мелкий	0.40	-0.24	475	0.19			
	Гетит	0.42	-0.14	370	0.09			
73, G	Гематит крупный	0.37	-0.19	506	0.27	0.57	0.20	0.39
	Гематит мелкий	0.30	-0.32	476	0.13			
	Гетит	0.42	-0.24	369	0.10			
Катена Соболи								
61, PY	Гематит крупный	0.36	-0.18	508	0.34	0.77	0.09	0.31
	Гематит мелкий	0.41	-0.20	487	0.20			
	Гетит	0.28	-0.22	382	0.11			
61, BT	Гематит крупный	0.37	-0.15	505	0.74	1.43	0.01	0.06
	Гематит мелкий	0.40	-0.12	477	0.25			
	Гетит	0.32	-0.28	375	0.01			
63, BM	Гематит крупный	0.37	-0.21	504	1.36	2.31	0.07	0.06
	Гематит мелкий	0.40	-0.16	480	0.26			
	Гетит	0.42	-0.20	377	0.12			
63, C	Гематит крупный	0.37	-0.20	505	1.35	2.37	0.02	0.03
	Гематит мелкий	0.40	-0.19	484	0.31			
	Гетит	0.40	-0.28	377	0.03			
64, AU	Гематит крупный	0.37	-0.21	507	0.92	3.05	0.02	0.21
	Гематит мелкий	0.37	-0.18	484	0.36			
	Гетит	0.37	-0.16	376	0.03			
64, G	Гематит крупный	0.38	-0.24	506	0.49	0.94	0.01	0.25
	Гематит мелкий	0.42	-0.20	488	0.17			
	Гетит	0.37	-0.24	381	0.01			
65, A	Гематит крупный	0.38	-0.19	507	0.39	0.83	0.33	0.47
	Гематит мелкий	0.37	-0.16	484	0.19			
	Гетит	0.34	-0.33	376	0.29			
65, G	Гематит крупный	0.43	-0.24	508	0.06	0.26	0.22	0.33
	Гематит мелкий	0.37	-0.10	492	0.12			
	Гетит	0.40	-0.14	366	0.05			

мента Нем усл. Таким образом, между значением гН и Нем усл в оглеенных почвах должна соблюдаться прямая статистическая связь.

Показатель парциального давления водорода в почвенном растворе, определенный в полевых условиях, характеризует напряженность редокс-

процессов. Их связь с цветом почвы обусловлена, в первую очередь, реакциями восстановления (гидр)оксидов железа, что приводит к потере почвой красного или бурого тона и приобретению сизого цвета. Именно с редукционными процессами связывают сизый цвет оглеенных горизонтов [3, 15].

Таблица 3. Оптические свойства почв, сформировавшихся на элювии и делювии пермских глин

Горизонт	Глубина, см	Fe ₂ O ₃ дит	L*	a*	b*	Чем усл
Агролитозем-темногумусовый, катена Орлы, разр. 71						
PU	0–25	2.24	40.3	6.5	13.0	0.25
C _{Ca}	25 и >	0.71	55.2	10.6	19.4	0.60
Агробурозем, катена Орлы, разр. 72						
PY	0–29	3.34	44.5	9.9	18.0	0.55
BM1	29–40	3.43	43.8	12.3	19.2	0.79
BM2	40–70	4.27	41.7	13.4	18.4	0.93
BC	70–110	4.14	39.3	14.1	18.0	1.02
C	110–130	4.29	42.1	15.7	19.4	1.19
Темногумусово-глеевая почва, катена Орлы, разр. 73						
AU	2–30	1.88	34.2	3.8	9.1	0.02
BTg	30–45	1.29	51.9	6.2	18.8	0.20
G	45–59	1.65	47.7	3.7	13.2	0.00
BT	59–71	2.05	51.4	10.3	21.3	0.56
C1	105–120	3.96	42.0	12.3	19.1	0.79
C2	120–140	2.18	53.1	10.7	23.1	0.58
Агродерново-подзолистая почва, катена Соболи, разр. 61						
PY	0–29	1.70	47.4	4.6	13.8	0.08
EL	29–40	1.65	53.3	5.0	14.8	0.11
BT1	60–90	2.22	50.9	9.4	20.6	0.48
C	140–150	2.55	49.4	4.8	21.0	0.08
Агродерново-подзолистая глееватая почва, катена Соболи, разр. 62						
PYg	0–30	2.03	44.1	3.9	12.6	0.02
BELg	30–50	2.39	52.2	6.7	18.9	0.24
BT1	50–70	2.41	52.0	8.2	20.6	0.37
C	140–160	2.43	48.5	8.7	19.4	0.42
Агробурозем, катена Соболи, разр. 63						
PY	0–30	2.55	42.9	7.0	13.6	0.30
BM1	30–49	2.73	45.9	7.8	15.2	0.36
BM2	49–74	4.07	44.8	10.1	15.1	0.61
BC	74–91	2.49	43.7	9.3	15.3	0.52
C	100–140	2.58	42.8	7.8	13.0	0.39
Темногумусово-глеевая почва, катена Соболи, разр. 64						
AU	5–31	2.42	35.6	4.2	9.1	0.06
Bg	31–52	2.45	39.8	4.8	10.7	0.11
G	52–79	2.21	31.9	2.6	6.1	0.00
C	120–130	2.11	45.1	9.1	18.3	0.46
Перегнойно-гумусово-глеевая почва, катена Соболи, разр. 65						
A	2–33	2.01	34.7	3.6	8.3	0.01
G	33–56	2.72	35.1	2.9	7.4	0.00
Bg	56–80	2.92	43.4	4.8	13.3	0.10

Неудивительно, что в Международной базе почвенных данных глей идентифицируют по низкому критическому значению показателя gHкрит < 19 [29].

Однако на практике возникает вопрос, какое значение gH, полученное в ходе режимных на-

блюдений, следует сравнивать с критическим? При невозможности режимных наблюдений, ответ на этот вопрос позволит установить в какой период полевого сезона можно получить наиболее представительные данные о показателе пар-

Таблица 4. Средние величины показателя парциального давления водорода g_{Hcp} в горизонтах почв с разным содержанием условного красного пигмента H_{em} усл

Катена	Бурые горизонты (H_{em} усл > 0.1)	Среднее	Сизые горизонты (H_{em} усл < 0.1)	Среднее	t -критерий
Орлы	PU(30.3), C(31.3), PY(32.7), BM(32.0), Bg(31.8)	31.6	AU(31.8), G(31.0)	31.4	0.3
Соболи	EL(30.8), BELg(31.9), Bg(31.6), PY(32.0), BM(31.8)	31.6	PY(30.0), PYg(31.6), AU(31.1), G(31.2), H(29.7), AU(23.2), G(27.4)	29.2	2.1

Примечание. Здесь и в табл. 5. Горизонты: PY – агроцветлогумусовый, PU – агротемногумусовый, AU – темногумусовый, BM – метаморфический, BEL – переходный элювиальный, H – перегнойный, G – глеевый, EL – элювиальный, EL, BT – переходный; C – материнская порода.

* Достоверно при $P = 0.95$.

Таблица 5. Минимальные величины показателя парциального давления водорода g_{Hmin} в горизонтах почв с разным содержанием условного красного пигмента H_{em} усл

Катена	Бурые горизонты (H_{em} усл > 0.1)	Среднее	Сизые горизонты (H_{em} усл < 0.1)	Среднее	t -критерий	Индекс сизого горизонта
Орлы	PU(27.1), C(29.6), PY(29.5), BM(29.0), Bg(28.1)	28.7	AU(29.2), G(24.8)	27.0	0.7	df
Соболи	EL(26.9), BELg(27.0), Bg(25.8), PY(30.7), BM(29.4)	28.0	PY(26.7), PYg(26.3), AU(25.2), G(28.8), H(23.5)	26.1	1.5	df
			AU(10.3), G(16.2)	13.2	4.8*	г

циального давления водорода в лесных переувлажненных почвах.

Мы рассматриваем два варианта выбора критического уровня показателя парциального давления водорода в выборке: средний (g_{Hcp}) или минимальный (g_{Hmin}). Среднее во времени значение g_{Hcp} используют для группировки почв по редокс-режиму, подразделяя их на почвы с господством окислительных или восстановительных процессов и на различные промежуточные варианты [13]. Минимальные значения g_{Hmin} используют для классификационных целей реже, но есть основания полагать, что глеевые горизонты они будут идентифицировать точнее.

Примем, что бурые горизонты отличаются высоким содержанием условного красного пигмента (H_{em} усл > 0.1), а сизые оглеенные – низким (H_{em} усл < 0.1). Усредненные средние значения показателя g_{H} оглеенных горизонтов составляют 31.4 (катена Орлы) и 29.2 (катена Соболи). Они значительно выше рассчитанного для редукции $Fe(OH)_3$ $g_{Hкр}$, равного 19. Как видно из табл. 4, бурые и сизые горизонты в двух катенах по значениям средних величин g_{Hcp} различаются не существенно; значения t -критерия различия усредненных средних низкие и варьируют от 0.3 до 2.1.

Ситуация меняется при использовании минимальных значений g_{Hmin} для каждого из генетических горизонтов (табл. 5). Для почв катены Орлы усредненные значения g_{Hmin} составляют 28.7 в бурых горизонтах и 27.0 – в сизых. Величина

t -критерия различия усредненных минимальных значений составляет 0.7.

Для почв катены Соболи усредненное значение g_{Hmin} в бурых горизонтах равно 28.0, выборка сизых горизонтов оказалась неоднородной. У большей части оглеенных горизонтов ($n = 5$) минимальная величина показателя g_{Hmin} в среднем 26.1. Величина t -критерия различия усредненных минимальных для бурых и сизых горизонтов (1.5) недостоверна при $P = 0.95$. Но в этой катене выявлена небольшая группа оглеенных горизонтов ($n = 2$), где g_{Hmin} опускается до 10.3–16.2. Характерно, что значения g_{H} достигают своего минимума не 20 апреля (в день начала наблюдений), а 11 мая, когда температура почвенного раствора поднялась с 5 до 13–14°C. Эти два оглеенных горизонта явно отличаются своим минимальным значением g_{Hmin} , что и подтверждается статистическим расчетом: отличие их от бурых горизонтов достоверно при $P = 0.95$ (t -критерий 4.8).

Таким образом, при свертке режимной информации использование средних значений g_{H} оказывается менее эффективным, чем минимальных для различения оглеенных и неоглеенных горизонтов. Связано это с тем, что в лесных почвах глей образуется не постоянно, а только в периоды уменьшения показателя g_{H} . При увеличении g_{H} горизонт может сохранять свой оглеенный облик. Поэтому минимальные значения показателя g_{Hmin} лучше идентифицируют гидроморфные горизонты от автоморфных.

Эти результаты согласуются с литературными данными. Так, в лесотундровых почвах Приобья найдены следующие корреляции между степенью оглеения (морфологической) и интервалом gH . Слабая глееватость почвы фиксируется при $gH = 26-29$, средняя при $24-27$, сильная при $18-24$ и глей редуцированный при $19-23$ [13]. Таким образом, в глее критическое значение ($gH_{кр} = 19$) больше согласуется со значением $gH_{мин}$, чем с серединой интервала его варьирования. В более южных лесных регионах ситуация сложнее. Средние значения gH в оглеенных горизонтах гораздо выше 19, а к этой цифре приближаются (но не очень близко) только значения $gH_{мин}$. Следовательно, при характеристике глея в тундровых и особенно в лесных почвах надо использовать значения $gH_{мин}$, полученные в период всесеннего переувлажнения и прогревания почвы. Именно тогда и формируется глей, сохраняя в той или иной степени свою морфологию в период летнего подъема gH .

Зависимость содержания гематита от парциального давления водорода в почвенном растворе $gH_{мин}$. Обезжелезнение, которое часто рассматривают как главную особенность глея [11, 12], в почвах на красноцветных отложениях Предуралья выражается в потере гематита. В исследованных почвах содержание Fe в составе гематита в материнской породе достигает 1.6–3.2%, уменьшаясь в иллювиальных горизонтах до 1.0–2.1%. В поверхностных и оглеенных горизонтах оно ниже 1.0%. Поэтому область сохранения исходного гематита ограничим содержанием Fe гем в составе гематита, равным 1.0%. Другое граничное значение, принятое на диаграмме, $gH_{мин} = 19$, согласно [29]. Таким образом, вся диаграмма на рис. 3 делится на 4 области. В область, ограниченную условиями $gH_{мин} < 19$ и Fe гем $> 1\%$, почвы не попали.

Область, ограниченную условиями $gH_{мин} > 19$ и Fe гем $> 1\%$, назовем "областью сохранения гематита". Здесь в окислительной среде располагаются материнская порода и иллювиальные горизонты. В иллювиально-метаморфических горизонтах ВМ отмечаются высокие значения показателя $gH_{мин} > 27$. Несмотря на это, содержание в них гематита ниже, чем материнской породе, вероятно, за счет кратковременных редукционных процессов (в настоящем или прошлом).

В области, ограниченной условиями $gH_{мин} < 19$ и Fe гем $< 1\%$, фиксируется сиюминутная, современная редукция гематита. Восстановительная обстановка отмечается сезонно (весной) только в гор. G наиболее переувлажненной перегнойно-гумусово-глеевой почвы (катена Соболи), где содержание Fe в составе гематита уменьшилось до 0.2%.

Fe, % в составе гематита

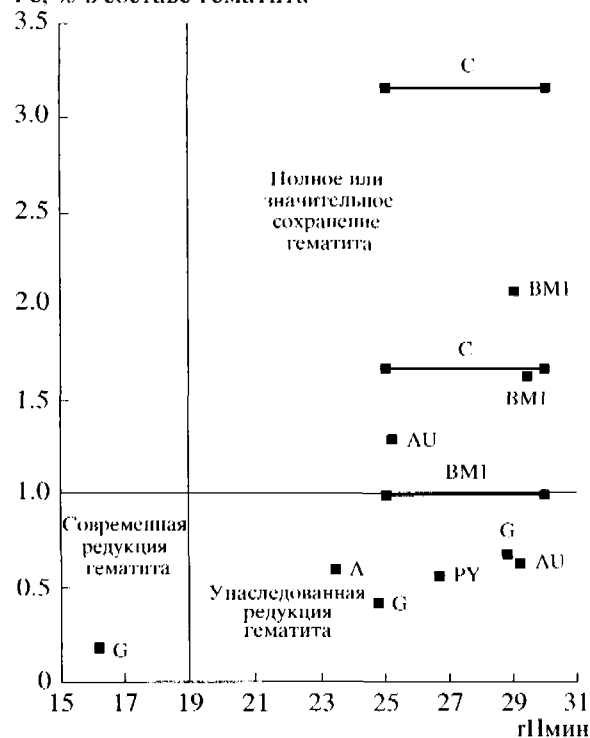


Рис. 3. Диаграмма зависимости содержания Fe в составе гематита от минимального значения парциального давления водорода в почвенном растворе $gH_{мин}$.

В области, ограниченной условиями $gH_{мин} > 19$ и Fe гем $< 1\%$, ситуация иная. Окислительные условия говорят о том, что в настоящее время процесс редукции Fe(III) закончился. Это относится к оглеенным горизонтам G темногумусово-глеевых почв обеих катен. В них прекращение редукции Fe(III) нельзя объяснить расходом органического вещества, так как содержание C орг достаточно велико 1.2–3.7%. Тем более этим нельзя объяснить прекращение редукции Fe(III) в гумусовых горизонтах А и РУ в катене Соболи и гор. AU в катене Орлы, где содержание органического вещества еще выше. Редукция Fe(III) может прекратиться из-за растворения наиболее дисперсных частиц гематита в прошлом и экранированием его оставшихся частиц органическими молекулами или Fe(II), что характерно для застойного режима влажности в этих почвах тяжелого гранулометрического состава.

Таким образом, по значению показателя $gH_{мин}$ различаются современные и унаследованные формы редукции гематита. В настоящее время редуцируется гематит только в самой гидроморфной перегнойно-гумусово-глеевой почве, тогда как в темногумусово-глеевых почвах редукция к настоящему времени завершена.

Зависимость критерия гидрокси-догепеза железа от парциального

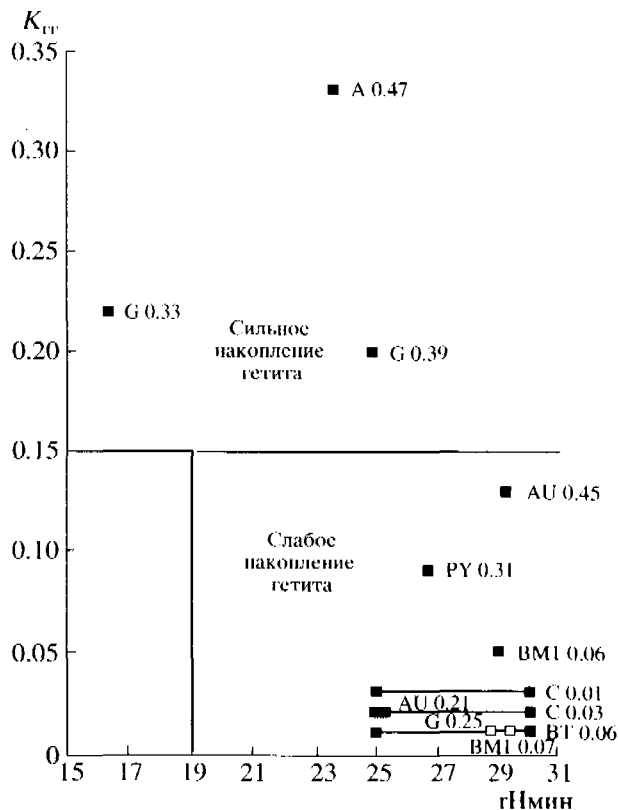


Рис. 4. Диаграмма зависимости критерия гидроксиогенеза железа $K_{гг}$ от минимального значения парциального давления водорода в почвенном растворе. Интервалом $гН_{мин} = 25-30$ показана неопределенность значений $гН_{мин}$ в тех горизонтах, где редокс-потенциал не измеряли.

давления водорода в почвенном растворе $гН_{мин}$. Относительную долю гетита определяли из отношения гетит : (гетит + гематит). В силу важности этого отношения дадим ему название “критерий гидроксиогенеза железа”, обозначив $K_{гг}$. Критерий гидроксиогенеза железа варьирует от 0 до 1. Его начали широко применять после изобретения метода дифференциальной рентгендифрактометрии глинистой фракции почв [22, 27]. С помощью этого метода определяют только высокое содержание гематита и гетита, преимущественно в (суб)тропических почвах. Примером могут служить почвы Испании, где в илистой фракции количество гематита + гетита достигает 22% [27]. Отметим два недостатка метода дифференциальной рентгендифрактометрии: применение ее только для илистой фракции и высокий порог содержания (гидр)оксидов железа. Используемая нами мессбауэровская спектроскопия лишена этих недостатков.

Критерий $K_{гг}$ надежно отражает степень переувлажнения почв. В южной Бразилии степень переувлажнения почв характеризовали через режим влажности территории как разницу между осадками и испарением [22]. При небольшом из-

бытке влажности (550–600 мм) критерий $K_{гг}$ составил всего 0.2, но он резко возрос до 0.9–1.0 при избытке влажности в 1000 мм. Очевидно, что развитие гидроксиогенеза в условиях переувлажнения почвы связано с редокс-процессами, когда в период снижения E_{II} гематит редуцируется до Fe(II), а в период увеличения E_{II} Fe(II) окисляется до гетита. Такой же эффект лежит в основе прямой зависимости критерия $K_{гг}$ от содержания органического углерода в гумусовых горизонтах почв. Органическое вещество выступает как источник энергии и как электронный челнок, способствуя редукции гематита до Fe(II). Последующее окисление Fe(II) приводит к синтезу гетита.

Вероятно, те же механизмы лежат в основе превращения гематита в почвах на краснопочвенных отложениях в Предуралья. Но есть важное отличие. Если почвы тропиков или даже лесной зоны, например, на северо-западе России (где коэффициент $K_{гг}$ 0.7–0.8), наследуют как гетит, так и гематит, то почвы Предуралья наследуют исключительно гематит. Действительно, низкие значения $K_{гг}$ (в основном, ниже 0.25) связаны с преобладанием гематита. Гетит, находящийся в небольшом количестве, отличается низкими значениями $I/\text{эфф}$. Это говорит о слабой упорядоченности и дисперсности частиц, что характерно для его гидратированной разновидности, т. е. гидрогетита $\alpha\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В отличие от гетита, гидрогетит в почвах обычно не бывает литогенным, а образуется за счет редукции гематита до Fe(II) и последующего окисления.

Обратимся к данным, представленным на диаграмме в виде зависимости $K_{гг}$ от $гН_{мин}$ почвенного раствора (рис. 4). На ней границами служат величины критерия $K_{гг}(кр) = 0.15$ и $гН_{мин} = 19$. Условно допускаем, что при $K_{гг} < 0.15$ образование гидрогетита выражено слабо, а при $K_{гг} > 0.15$ – сильно. На этой диаграмме показаны также значения критерия Швертмана ($K_{III} = \text{Fe окс}/\text{Fe дит}$). На диаграмме выделяются 3 области. В область, ограниченную условиями $гН_{мин} < 19$ и $K_{гг} < 0.15$, почвы не попали.

В области, где $K_{гг} > 0.15$, располагаются два глеевых горизонта и один гумусовый. В глеевом горизонте G в персгнойно-гумусово-глеевой почве катены Соболи идет не только современная редукция гематита до Fe^{2+} , но и окисление Fe^{2+} при увеличении E_{II} с образованием значительного количества гетита. Аналогично, в глеевом горизонте G темногумусово-глеевой почвы катены Орлы и гумусовом горизонте А персгнойно-гумусово-глеевой почвы катены Соболи при увеличении E_{II} гетит значительно накопился благодаря большим запасам Fe^{2+} .

В области, ограниченной условиями $гН_{мин} > 19$ и $K_{гг} < 0.15$, гетита содержится мало. Это отно-

сится в особенности к нижним и средним горизонтам с очень низкой долей гетита, где $K_{гг} < 0.05$. Это не удивительно, учитывая гематитовый состав почвообразующих красноцветных пород. При сохранении гематита (гор. С) или слабой его редукции (гор. В) критерий Швертмана очень низкий (0.01–0.07).

Любопытно отметить ничтожное содержание гетита ($K_{гг} \sim 0.01$) в гор. G темногумусово-глеевой почвы катены Соболи, где, вероятно, оказалось недостаточно Fe(II), как субстрата для образования гетита при увеличении E_{H} . Этот глей отличается высоким показателем $\mu_{Hmin} \sim 29$, включает 0.66% Fe в составе гематита и существенно отличается от двух других глеевых горизонтов с высоким критерием $K_{гг} (> 0.20)$. В эту же область слабого гидроксидогенеза железа попали гумусовые горизонты.

Геохимия магнетита и маггемита. В связи с разной степенью окисления железа в магнетите (Fe^{2+} и Fe^{3+}) и маггемите (Fe^{3+}) области их стабильности в координатах pH– E_{H} различны. Маггемит устойчив в широком интервале значений pH, но только при более высоком E_{H} , чем магнетит. Магнетит, напротив, устойчив в щелочном интервале и при низком значении E_{H} , т.е. совместное изучение двух сильномагнитных оксидов может помочь понять редокс- и кислотно-основные условия почв разного генезиса. Одна из проблем, которую надо решить: определить какие именно магнитные оксиды (магнетит или маггемит, или оба) растворяются при оглеении. Решению этих почвенных задач препятствуют трудности идентификации и, в особенности, определения количества магнетита и маггемита в почвах.

Отношение магнетит : маггемит по сравнению с другими минералогическими критериями, например, с отношением гетит : (гетит + гематит), характеризует термодинамически неустойчивые минералы. По этой причине данное отношение чутко отражает биогеохимические условия, в особенности реагируя на снижение E_{H} в пересушенных почвах.

Ранее по единой методике проанализировано отношение магнетит : маггемит в почвах разного генезиса в европейской части России [7]. В ставропольских слитых черноземах это отношение в среднем составляет 0.8–0.9, достигая в пересушенных почвах 1.0–1.2. В гумидных северотасжских почвах (Архангельская обл.) в оглеенных горизонтах это отношение достигает 4–9, демонстрируя неустойчивость маггемита при низком E_{H} в полном согласии с термодинамическими расчетами.

В большинстве исследованных горизонтов отношение магнетит : маггемит низкое (от 0.1 до 0.6) и характеризует явное преобладание маггемита над магнетитом, что типично для почв на

красноцветных гематитсодержащих отложениях (табл. 6). Парагенез маггемита и гематита отмечен и в других почвах [18].

Проанализируем условия, в которых увеличивается доля маггемита. Увеличение отношения магнетит : маггемит до 1.4–1.8 имеет место в отдельных слоях материнской породы: в гор. С1 в темногумусово-глеевой почве (катена Орлы) и в гор. ВС агробурозема (катена Соболи). Это указывает на литогенную неоднородность материнских пород, так как в нижележащих слоях породы отношение магнетит : маггемит уменьшается до обычного уровня (0.5–0.6). Другое исключение представляет оглеенный гор. Вg в перегнойно-гумусово-глеевой почве (катена Соболи), где данное отношение достигает значения 1.5. Этот результат согласуется с фактом увеличения доли магнетита в гидроморфных почвах, что ранее было выявлено в северо-таежных почвах Архангельской обл. [7]. Но, в отличие от них, превышение магнетита над маггемитом в предуральских почвах не столь значительно. Более того, удивительно, что в ряде оглеенных горизонтов отношение магнетит : маггемит хотя и выше среднего уровня, но не поднимается до 1, оставаясь на уровне 0.5–0.8.

Давно известно, что пересушивание почвы приводит к уменьшению ее магнитной восприимчивости χ [9, 19, 21, 28]. Мы оценивали степень увлажнения горизонтов по минимальной величине редокс-потенциала E_{Hmin} почвенного раствора. Затем построили зависимость исходной магнитной восприимчивости $\chi_{исх}$ от минимальной величины показателя E_{Hmin} почвенного раствора (рис. 5, А). В результате получили достаточно сложную зависимость. Для большинства горизонтов, включая оглеенные, при $E_{Hmin} > 320$ мВ достоверной связи между критериями нет. Только при E_{Hmin} ниже 320 мВ в самой пересушенной перегнойно-гумусово-глеевой почве ожидаемая обратная зависимость фиксируется.

Очевидно, что в перегнойно-гумусово-глеевой почве растворяются именно исходные сильномагнитные оксиды железа, если магнитная восприимчивость $\chi_{исх}$ снижается с 45×10^{-8} до 12×10^{-8} . Чтобы понять, за счет чего происходит уменьшение магнитной восприимчивости, построим зависимость критерия восстановленности сильномагнитных оксидов $K_{вм}$ от минимальной величины показателя E_{Hmin} почвенного раствора (рис. 5, Б). Для большинства горизонтов, включая оглеенные, наблюдается слабая положительная связь между критериями при $E_{Hmin} > 320$ мВ, что отражает, видимо, растворение литогенного магнетита. Но при E_{Hmin} ниже 320 мВ в перегнойно-гумусово-глеевой почве отмечается обратная зависимость. Восстановленность сильномагнитных оксидов железа возрастает с 0.3 до 1.0,

Таблица 6. Содержание растворимых соединений железа, магнитная восприимчивость почв до и после химической обработки и гидроксидов железа, отношение магнетит : маггсмит

Горизонт	Глубина, см	Содержание железа, %		Удельная магнитная восприимчивость, $\chi \times 10^8$, м ³ /кг					Магнетит : маггсмит
				почв			гидроксидов железа		
		Fe ₂ O ₃ окс	Fe ₂ O ₃ дит	исходных	после Тамма	после Мера-Джексона	χ (Fe окс)	χ (Fe дит)	
Агролитозем-темногумусовый, катена Орлы, разр. 71									
PU	0-25	0.35	2.24	39	35	12	1357	1203	0.18
C _{Ca}	25 и >	0.03	0.71	4	5	7	He опр.		
Агробурозем, катена Орлы, разр. 72									
PY	0-29	0.33	3.24	45	35	19	2864	795	0.39
BM1	29-40	0.23	3.43	43	35	17	3378	743	0.33
BM2	40-70	0.17	4.27	54	41	27	8082	643	0.56
BC	70-110	0.1	4.14	41	36	49	5480	He опр.	
C	110-130	0.05	4.29	47	43	37	8840	246	0.58
Темногумусово-глеевая почва, катена Орлы, разр. 73									
AU	2-30	0.85	1.88	13	10	10	458	57429	0.13
BTg	30-45	0.48	1.29	14	11	8	477	418	0.44
G	45-59	0.64	1.65	13	11	10	353	200	0.84
BT	59-71	0.36	2.05	15	14	12	356	193	0.41
C1	105-120	0.27	3.96	18	15	13	1248	127	1.42
C2	120-140	0.36	2.18	17	14	11	944	315	0.59
Агродерново-подзолистая почва, катена Соболи, разр. 61									
PY	0-29	0.53	1.7	46	40	27	1083	1134	0.30
EL	29-40	0.36	1.65	33	27	17	1669	927	0.41
BT1	60-90	0.33	0.61	40	35	28	1549	2026	0.45
C	140-150	0.27	2.55	53	48	32	1970	815	0.27
Агродерново-подзолистая глееватая почва, катена Соболи, разр. 62									
PYg	0-30	0.81	2.03	31	26	82	665	He опр.	
BELg	30-50	0.74	2.39	13	14	13	He опр.	3	He опр.
BT1	50-70	0.66	2.41	19	18	13	206	238	0.22
C	140-160	0.36	2.43	37	33	29	1272	362	0.61
Агробурозем, катена Соболи, разр. 63									
PY	0-30	0.26	2.55	53	47	33	2639	788	0.37
BM1	30-49	0.16	2.73	36	30	20	3925	595	0.43
BM2	49-74	0.12	4.07	23	21	11	1883	286	0.25
BC	74-91	0.1	2.49	23	17	18	5720	196	1.81
C	100-140	0.07	2.58	51	38	24	18000	1041	0.50
Темногумусово-глеевая почва, катена Соболи, разр. 64									
AU	5-31	0.5	2.42	50	41	28	1678	916	0.39
Bg	31-52	0.47	2.45	36	31	11	1094	1034	0.20
G	52-79	0.55	2.21	24	19	13	855	489	0.47
C	120-130	0.24	2.11	29	24	20	1963	404	0.64
Перепойно-гумусово-глеевая почва, катена Соболи, разр. 65									
A	2-33	0.94	2.01	46	31	21	1525	1218	0.59
G	33-56	0.91	2.72	13	10	13	314	3	He опр.
Bg	56-80	0.84	2.92	16	13	12	364	125	1.53

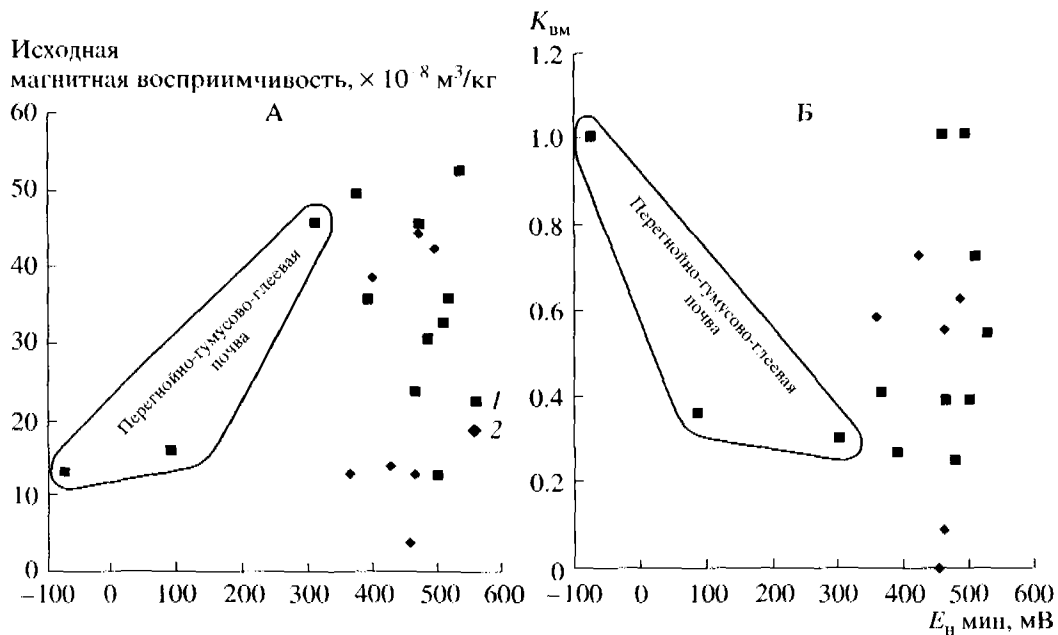


Рис. 5. Зависимость исходной магнитной восприимчивости (А) и критерия восстановленности сильномагнитных оксидов железа $K_{ВМ}$ (Б) от минимальных значений показателя $E_{H\text{мин}}$ почвенного раствора. 1 – катена Орлы; 2 – катена Соболи.

очевидно, за счет соответствующего уменьшения доли маггемита $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, неустойчивого к редукции. Таким образом, в результате развития оглеения снижается доля маггемита и увеличивается – магнетита.

Благодарность. Авторы выражают признательность В.В. Коровушкину, выполнившему мессбауэровскую спектроскопию почв, и Ю.Г. Платову, предоставившему возможность работать на приборе “Пульсар”.

ВЫВОДЫ

1. В почвах на красноцветных отложениях Предуралья гематит не обеспечивает теоретической красноты в силу влияния конкурирующих пигментов: гумуса в верхних горизонтах и Fe(II) в оглеенных. Цвет почвы сильнее зависит от минимальных (весенних) значений парциального давления водорода в почвенном растворе (гНмин), чем средних за весь период наблюдений (гНср).

2. Содержание гематита уменьшается в оглеенных и гумусовых горизонтах, несмотря на отсутствие морфологических признаков оглеения, из-за маскирующего влияния гумуса. По значению критерия Швертмана (0.21-0.47) гумусовые горизонты не отличаются от глеевых (0.25-0.39), что подтверждает развитие редукционных процессов в гумусовых горизонтах.

3. Глеевые горизонты неоднородны по содержанию железа. В условиях максимального переувлажнения в глеевом горизонте перегнойно-гу-

мусово-глеевой почвы фиксируется современная редукция гематита до Fe(II) ($\text{гНмин} < 19$). В менее увлажненных темногумусово-глеевых почвах, высокий показатель $\text{гНмин} > 19$ характеризует оглеение как унаследованное. В этих оглеенных горизонтах возможно как сильное, так и слабое накопление гидрогетита.

4. При значениях $E_{H\text{мин}}$ ниже 320 мВ в самой переувлажненной перегнойно-гумусово-глеевой почве фиксируется обратная зависимость магнитной восприимчивости от $E_{H\text{мин}}$. При этом восстановленности сильномагнитных оксидов железа увеличивается с 0.3 до 1.0 за счет сокращения доли маггемита $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ и увеличения доли магнетита Fe_3O_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О., Иванов А.В., Морозов В.В. Магнетизм почв. М.–Ярославль, 1995. 222 с.
2. Белозерский С.Н., Казаков М.И., Гагарина Э.И., Хантулеев А.А. Применение мессбауэровской спектроскопии к изучению форм железа в лесных почвах // Почвоведение. 1978. № 9. С. 35–45.
3. Большаков В.А., Белобров В.П., Шишов Л.Л. Словник. Термины, их краткое определение, справочные материалы по общей и почвенной экологии, географии и классификации почв. М.: Почвенный ин-т им. Докучаева, 2004. 138 с.
4. Водяницкий Ю.Н. Оксиды железа и их роль в плодородии почв. М.: Наука, 1989. 160 с.

5. Водяницкий Ю.Н. О растворимости реактивом Тамма железистых минералов // Почвоведение. 2001. № 10. С. 1217–1229.
6. Водяницкий Ю.Н. Химия и минералогия железа в почвах. Почв. ин-т им. В.В. Докучаева. М., 2003. 238 с.
7. Водяницкий Ю.Н. Химия, минералогия и цвет оглеющих почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. 170 с.
8. Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Кожева А.В., Сатаев Э.Ф. Особенности поведения железа в дерново-подзолистых и аллювиальных почвах Среднего Предуралья // Почвоведение. 2006. № 4. С. 396–409.
9. Водяницкий Ю.Н., Никифорова А.С., Зайдельман Ф.Р. Магнитная восприимчивость конкреций почв юга таежной зоны // Почвоведение. 1997. № 12. С. 1445–1453.
10. Водяницкий Ю.Н., Шишов Л.Л. Изучение некоторых почвенных процессов по цвету почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2004. 88 с.
11. Высоцкий Г.Н. Глей // Почвоведение. 1905. № 4. С. 291–327.
12. Зайдельман Ф.Р. Эколого-мелиоративное почвоведение гумидных ландшафтов М.: Агропромиздат, 1991. 320 с.
13. Кауричев И.С., Орлов Д.С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. М.: Колос, 1982. 246 с.
14. Смирнов Ю.А. Магнитные свойства почв и их связь с формами соединений железа в почвах: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1978. 22 с.
15. Толковый словарь по почвоведению / Под ред. А.А. Роде. М.: Наука, 1975. 286 с.
16. Шишов Л.Л. Окислительно-восстановительный потенциал дерново-глеяных почв // Докл. ТСХА. 1962. Вып. 76. С. 55–61.
17. Barron V., Torrent J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil color // J. Soil Sci. 1986. V. 37. P. 2801–2806.
18. Barron V., Torrent J. Evidence for simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. P. 499–510.
19. De Jong E., Hestor P.A., Pennock D.J. The use of magnetic susceptibility to measure long-term soil redistribution // Catena. 1998. V. 32. P. 23–35.
20. Fine P., Singer M.J., La Ven R., Verosub K., Southard R.J. Role of pedogenesis in distribution of magnetic susceptibility in two California chronosequences // Geoderma. 1989. V. 44. P. 267–306.
21. Grimley D.A., Vepraskas M.J. Magnetic susceptibility for use in delineating hydric soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 2000. V. 64. P. 2174–2180.
22. Kampf N., Schwertmann U. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinic soils // Geoderma. 1983. V. 29. № 1. P. 27–39.
23. Lovley D.R. Organic matter mineralization with the reduction of ferric iron: a review // Geomicrobiology J. 1987. V. 5. № 3/4. P. 375–399.
24. Lovley D.R. Reduction of iron and humics in subsurface environments // Subsurface Microbiology and Biogeochemistry / Ed. J.K. Fredrickson, M. Fletcher. 2001. P. 193–217.
25. Lovley D.R., Fraga J.L., Blunt-Harris E.L., Hayes L.A., Phillips E.J.P., Coates J.D. Humic substances as a mediator for microbially catalyzed metal reduction // Acta Hydrochim. Hydrobiol. 1998. V. 26. № 3. P. 152–157.
26. Rhoton F.E., Bigham J.M., Norton L.D., Smeck N.T. Contribution of magnetite to oxalate-extractable iron in soils and sediments from the Maumee River basin of Ohio // Soil Sci. Soc. Am. J. 1981. V. 45. № 3. P. 645–649.
27. Torrent J., Schwertmann U., Schulze D.G. Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain // Geoderma. 1980. V. 23. P. 191–208.
28. Williams R.D., Cooper J.R. Locating soil boundaries using magnetic susceptibility // Soil Sci. 1990. V. 150. P. 889–895.
29. World reference base for soil resources, № 84. Isss/Isric/Fao, Wageningen-Rome. 1998. 88 p.

Iron Minerals in Soils on Red-Earth Deposits in the Cis-Ural Region

Yu. N. Vodyanitskii, A. A. Vasil'ev, and V. Yu. Gilev

In soils developed from the red-earth deposits in the Cis-Ural region (Perm oblast), hematite does not ensure the theoretically possible redness due to the concealing effect of rivaling pigments, i.e., humus in the upper horizons and Fe(II) in the gleyed horizons. The soil color depends on the minimal (spring) values of the hydrogen partial pressure index rH_{min} rather than on the average value of this index rH_{av} . The hematite content decreases in the gleyed and humus horizons (despite the absence of the morphological features of gley in the latter due to the concealing effect of humus). The gley horizons are heterogeneous with respect to the state of iron. Upon the maximum wetting in the gley horizons of the mucky-humus gley soil, hematite is being reduced to Fe(II), which is proved by the low values of rH_{min} (<19). In a less humified dark humus gley soil, the values of rH_{min} exceed 19, which points to the inherited gley features in this soil. In the mucky-humus gley soil, an inverse dependence between the magnetic susceptibility χ and E_{11min} is observed upon $E_{11min} < 320$ mV. In this case, the degree of reduction of the highly magnetic iron oxides rises from 0.3 to 1.0 due to a decreasing portion of maghemite $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ and an increasing portion of magnetite Fe_3O_4 .