

Ю.Н. Водяницкий

**Диагностика переувлажненных
минеральных почв**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК
ПОЧВЕННЫЙ ИНСТИТУТ имени В.В. ДОКУЧАЕВА

Ю.Н. ВОДЯНИЦКИЙ

Диагностика переувлажненных минеральных почв

Москва
2008

ББК П03

В62

УДК 631.41

Рецензенты: доктор биологических наук, профессор

Л.А. Воробьева, доктор сельскохозяйственных наук

В.Д. Тонконогов.

Ю.Н. Водяницкий

В62 Диагностика переувлажненных минеральных почв. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008.

ISBN

В книге изложены биологические, химические и минералогические основы теории переувлажненных минеральных почв. Показано, что оглеение не является единственным процессом, происходящим в переувлажненных почвах. Принципиально отличаются от него процессы оливинизации и гидрополизации. Само оглеение оказывается неоднородным. Элювиальное оглеение (обезжелезнение) сопровождается выносом железа из профиля; при этом снижается не только краснота почвы, но и увеличивается светлота. Редукционное оглеение выражается в накоплении Fe(II)-минералов, часто темноцветных; при этом уменьшается не только краснота, но и светлота почвы. Показана роль бактерий-железоредукторов в восстановлении Fe(III) как в составе (гидр)оксидов, так и слоистых силикатов. Дана новая формулировка процесса оглеения.

Описаны оптические, химические и минералогические критерии гидроморфизма почв. Предложен новый показатель гидроморфизма, основанный на анализе состояния Fe.

Книга предназначена для почвоведов, агрохимиков, географов, геохимиков и экологов.

ББК П03

В $\frac{3702040000 - 003}{1P8(03) - 08}$ без объявл.

ISBN

©Почвенный институт
им. В.В. Докучаева
©Водяницкий Ю.Н., 2008

ВВЕДЕНИЕ

Переувлажнение минеральных почв приводит к разнообразным последствиям: меняется облик горизонта и многие его свойства. Наиболее изучен процесс оглеения. Оглеенные почвы очень широко распространены в гумидных ландшафтах. Глеесоли по распространенности занимают 7-е место в мире среди других типов почв, а их площадь достигает около 8 млн. км² (Мировая коррелятивная база ..., 2007).

Морфологически близкие холодные тона почвенного горизонта могут иметь разную минералогическую природу. В одних почвах сизый цвет определяется тоном глинистых минералов, лишенных красно-бурых пленок (гидр)оксидов железа. В других красно-бурые (гидр)оксиды железа и другие частицы покрыты сизой пленкой Fe(II)-соединений. В-третьих оливковый (зеленоватый) тон образовался за счет ферритизации слоистых силикатов в условиях переменного редокс режима. И, наконец, холодный тон может быть естественным цветом зеленоцветных почвообразующих пород; такие горизонты иногда ошибочно принимают за оглеенные. В книге рассматривается только химия и минералогия гидроморфизма, а литогенная природа холодного тона почв оставлена в стороне.

Мы придерживаемся концепции процессного описания гидроморфизма, при котором многие особенности морфологии переувлажненного горизонта можно объяснить различным соотношением между редуктогенезом и оксидогенезом железа. Поэтому уделяем большое внимание редуктогенезу и последующему оксидогенезу Fe в переувлажненных почвах.

В Российской классификации (Классификации и диагностика..., 2004) редуктоморфные почвы выделены на высоком уровне отделов, включая отделы «Глеевых» и «Гидрометаморфических» почв. Это нам кажется вполне оправданным в связи с особыми свойствами гидроморфных горизонтов. Об этом подробно говорится в первой части книги.

Во второй части книги внимание сконцентрировано на показателях гидроморфизма, связанных с изменением статуса Fe как макроэлемента с переменной валентностью. Среди них описаны как давно известные показатели (например, критерий Швертмана), так и новые (критерий Бодегома, критерий гидроксидогенеза железа и новый критерий гидроморфизма, предложенный автором). Обращается внимание на оптическую систему CIE-L*a*b*, которая лучше характеризует цвет гидроморфных почв, чем известная система Манселла.

В главе 2 использована информация, полученная от Е.С. Шелобониной, которой автор выражает признательность. Автор благодарит Ю.Т. Платова, предоставившего возможность работать на приборе «Пульсар», В.В. Коровушкина, выполнившего мессбауэровскую спектроскопию ряда образцов почв, А.А. Васильева, В.Ю. Гилева, Н.С. Мергелова, Е.Г. Моргуна и К.А. Румянцеву, участвующих в полевых и лабораторных исследованиях. Особая благодарность Л.А. Воробьевой и В.Д. Тонконогову за рецензирование рукописи и полезные советы.

ЧАСТЬ 1. РЕДУКЦИЯ Fe(III) И ОКСИДОГЕНЕЗ Fe В ПЕРЕУВЛАЖНЕННЫХ ПОЧВАХ

Чтобы достаточно серьезно решать вопросы диагностики переувлажненных почв, требуется обсудить ряд теоретических вопросов. Поскольку многие диагностические критерии переувлажненных почв основаны на превращениях железа, то следует рассмотреть основные вопросы химии и минералогии Fe. Среди них важнейшее место занимает редукция Fe(III), а также оксидогенез железа в переувлажненных почвах. Рассмотрим два различных проявления переувлажнения: оглеение как редукция (гидр)оксидов железа в почвах с развитым исходным оксидогенезом и как редукция Fe(III)-силикатов, сопровождающаяся их обезжелезнением и распадом, что характерно для почв с неразвитым исходным оксидогенезом.

Впрочем, деление переувлажненных почв на виды в зависимости от степени развития исходного оксидогенеза достаточно условно, так как оба вида редукции Fe(III) во многих почвах происходят одновременно. Но для удобства изложения механизмов двух видов редукции Fe(III) такое подразделение件 полезно.

Глава 1. РЕДУКЦИЯ (ГИДР)ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВАХ С РАЗВИТЫМ ОКСИДОГЕНЕЗОМ

Необходимо различать почвы с развитым оксидогенезом Fe и с неразвитым. Дело в том, что редукция Fe(III) в них идет за счет разных источников. В почвах с развитым оксидогенезом редуцируются именно (гидр)оксиды Fe, что сильно меняет морфологию почв. Как раз на таких почвах началось изучение глеегенеза Г.Н.Высоцким. Но переувлажнение приводит также к редукции Fe(III) в тяжелых почвах с неразвитым оксидогенезом, где возможна редукция Fe(III) в решетке филлосиликатов. Такая редукция Fe(III) мало сказывается на морфологии почв, и ее приходится изучать другими методами.

Основные черты глеегенеза

Глеегенез вызывает изменение самых различных свойств почв, часто в неблагоприятную сторону. Савич с соавт. (1999) перечисляют 16 факторов, неблагоприятных для плодородия оглеенных почв. Объединив некоторые из них, а другие исключив, получаем девять основных факторов.

1. Ухудшается газовый режим почв: снижается содержание кислорода. Повышается содержание углекислого газа, сероводорода.
2. Снижается значение показателя парциального давления водорода rH .
3. Появляются токсические неорганические и органические соединения; увеличивается содержание до токсического уровня соединения Fe, Mn и Al.
4. Появляется избыточная щелочность.
5. Увеличиваются дисперсность почв, липкость, твердость; ухудшается структура.
6. Теряется гумус, оставшийся становится более фульватным.
7. Ухудшается водопроницаемость почвы.
8. Увеличивается количество восстановленных веществ и буферность по отношению к окислению.
9. Возрастает емкость катионного обмена.

Таким образом, радикально меняются самые различные свойства почв. Некоторые из этих изменений могут служить критерием оглеения почв, например, снижение показателя парциального давления водорода rH , что зафиксировано в Международной базе почвенных данных (World reference..., 1998). На практике пока разработано и апробировано слишком мало критериев, это – большое упущение, поскольку гидроморфизм имеет разную природу и требует различных показателей для выявления всех его форм.

Диагностика и классификация переувлажненных минеральных почв традиционно связана с химией и минералогией железа, поскольку именно соединения этого элемента определяют цветовые особенности оглеенных горизонтов (Водяницкий, 2006). Так, редукция (гидр)оксидов Fe(III) приводит к их растворению, что изменяет теплые тона автоморфных горизонтов на сизые холодные тона оглеенных.

Попытки классифицировать все разнообразие переувлажненных почв по цвету предпринимаются давно. Например, Зайдельман (1991) различает оглеенные почвы по площади сизых пятен: g' – слабое, g'' – среднее, g''' – сильное оглеение, G_0 – глей окисленный, G_1 – глей редуцированный. Очень дифференцированное подразделение глеевых горизонтов дал в своей монографии Розанов (1983). Он выделил девять видов глеевых горизонтов, различающихся формальными, произвольно назначенными индексами от G_1 до G_9 . Схема основана как на минералогическом принципе (выделяются вивианитовые, глауконитовые и сульфидные горизонты), так и по положению глеевого горизонта в профиле и в ландшафте (грунтово-глеевый, внутрпочвенный, склоновый глей). Сам принцип дробной дифференциации можно только приветствовать, но интересующая нас роль превращения Fe отражена в схеме Розанова не полностью - только в трех из девяти видов глея.

Как видно, диагностика и классификация переувлажненных почв опирается на морфологически значимые процессы редукции Fe(III). Но не все изменения состояния Fe, приводят к серьезным морфологическим последствиям. Недавно минералоги установили важную особенность. Ранее считалось, что редукция Fe(III) ограничивалась только железом в составе (гидр)оксидов, что резко меняет цвет оглеенного горизонта с теплого до холодного и позволяет по цвету отличать глей в полевых условиях. Но в настоящее время установлено, что микробиологическая редукция захватывает также и Fe(III) в структуре слоистых силикатов, хотя это и мало отражается на цвете горизонта.

Основываясь на физико-химическом подходе, всю группу процессов с участием Fe(III) разделили на две большие подгруппы: редукцию Fe(III)-(гидр)оксидов в почвах с развитым оксидогенезом и редукцию Fe(III)-слоистых силикатов в почвах с неразвитым оксидогенезом. Связано это с различием химических процессов, которые определяют разную морфологию переувлажненных горизонтов в зависимости от масштабов исходного оксидогенеза Fe. Очевидно, необходимо в каждом случае детально изучать автоморфные аналоги, чтобы получить представление о местном оксидогенезе железа. Затем важно изучить превращение новообразованного Fe(II) в переувлажненной почве на окислительном этапе.

Хорошо известно, что во многих лесных почвах редукция Fe(III) происходит только в отдельные периоды, чаще всего весной после таяния снега или осенью в период сильных дождей (Кауричев, Орлов, 1982). Летом редокс режим лесных и степных почв характеризуется высокими значениями показателя парциального давления водорода rH , отражая протекание окислительных процессов, в том числе синтеза гидроксидов Fe. Обратимость редокс реакций во многих почвах гумидного ландшафта отмечали Кауричев и Орлов (1982), а в поймах рек степной зоны – Корнблум (1978). В окислительный период возможно окисление Fe(III) и значительное изменение морфологии оглеенного горизонта. Тип новообразованных гидроксидов Fe не случаен и может служить основой для дифференциации глеевых горизонтов.

Место Fe(III)-редукции среди процессов с акцептированием электронов

Протекание тех или иных редокс реакций характеризуется величиной редокс потенциала E_H . Каждой равновесной редокс реакции отвечает критическое значение E_H крит. Для расчета величины E_H крит пользуются уравнением Нернста (Кауричев, Орлов, 1982):

$$E_H = E^0 + \theta \lg[Ox] : [Red],$$

где E_H , E^0 – измеряемый и стандартный редокс потенциалы данной системы, θ – температурный коэффициент, Ox и Red – активность окислителей и восстановителей в системе.

Основные химические элементы, участвующие в редокс реакциях в почвенных растворах, – это C, Fe, Mn, N, O и S. Теоретически найдена определенная последовательность в восстановлении этих элементов.

В термодинамических расчетах редокс потенциал E_H выражают через активность электронов pe . Ее величина определяется из выражения:

$$pe = E_H : \theta.$$

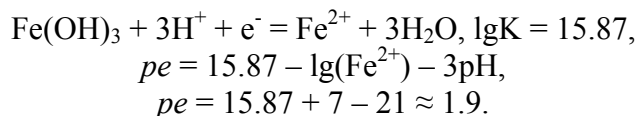
Значения температурного коэффициента: $\theta = 2.3 RT : F$ приведены в монографии Кауричева и Орлова (1982). Для $T = 25^\circ\text{C}$ и при E_H , выраженном в мВ, значение $pe = E_H : 58$.

Показатель парциального давления водорода rH рассчитывают так (World reference..., 1998):

$$rH = 2 (pe + pH).$$

Спозито (1984) делит почвы по степени восстановления по величине pe почвенного раствора при $pH 7$. У окисленных почв $+7 < pe < +13.5$; у умеренно восстановленных $+2 < pe < +7$; у восстановленных $-2 < pe < +2$; у сильно восстановленных $-6.8 < pe < -2$.

Расчет активности электронов в реакциях восстановления разных элементов позволяет получить критические значения $pe_{\text{крит}}$. При $pH 7$ сначала восстанавливается O_2 до H_2O ($pe_{\text{крит}} = 12.8$), затем $-NO^-$ до NH^+ ($pe_{\text{крит}} = 5.4$), затем MnO_2 до Mn^{2+} ($pe_{\text{крит}} = 3.2$), затем $Fe(OH)_3$ до Fe^{2+} ($pe_{\text{крит}} = 1.9$) и, наконец, SO_4^{2-} до S^{2+} ($pe_{\text{крит}} = -5.3$). Значение $pe_{\text{крит}} = 1.9$ получено на основе реакции восстановления гидроксида железа при $pH 7$ и при концентрации Fe^{2+} в растворе 10^{-7} М (Спозито, 1984):



В полном согласии с классической термодинамикой в глубоких водонасыщенных отложениях установлена строгая зональность восстановительных процессов (рис. 1). Зона редукции $Fe(III)$ наиболее обширная и располагается по оси E_H (pe) ниже зоны нитрат- и $Mn(IV)$ -редукции, но выше зон сульфат-редукции и метаногенеза (Ronnampereima, 1972; Lovley, 2001). Можно сказать, что редукция $Fe(III)$ – основной процесс терминального (конечного) акцептора электронов в анаэробных условиях в минеральных почвах. Процессы сульфатредукции и метаногенеза характерны для болотных почв. Последовательность химической дифференциации редокс процессов в основном согласуется с их биологической дифференциацией (Lovley, 2001). Так, кислород в аэробных условиях ингибирует действие разных бактерий-анаэробов. Нитраты в переувлажненных условиях ингибируют редукцию $Fe(III)$, но не $Mn(IV)$. Поэтому на схеме (рис. 1) области редукции нитрата и $Mn(IV)$ объединены в одну общую. В то же время области редукции $Mn(IV)$ и $Fe(III)$ разделены как в пространстве, так и во времени. Со своей стороны $Fe(III)$ ингибирует процессы сульфат-редукции и образования метана.

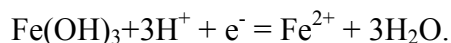
Важнейшее отличие схемы (рис. 1) от условий переувлажненных почв состоит в том, что в них зоны разделены не столько пространственно, сколько во времени. Временная



Рис. 1. Идеализированное распределение зон с разными процессами терминального акцептирования электронов в водонасыщенных отложениях (Lovley, 2001).

стадийность редокс процессов четко прослеживается при изучении динамики E_H в модельных опытах с переувлажненными почвами, а также при режимных наблюдениях в поле.

В генетическом и экологическом отношении важно отделять актуально оглеенные горизонты, где развиваются в настоящее время редукционные процессы, от тех горизонтов, где редукция $Fe(III)$ завершилась, и сизый тон отражает наличие унаследованного глея. Ясно, что только по морфологии эти горизонты трудно различать. Поэтому привлекают физико-химические показатели, например, полевое определение парциального давления водорода rH в почвенном растворе. Согласно Международной базе почвенных данных глеосоли выделяются по условию $rH < 19$ (World reference..., 1998). Это значение получено теоретически для реакции:



Очевидно, условие $\text{pH} < 19$ пригоден только для выявления актуального глея. В сухой период, когда редукция $\text{Fe}(\text{OH})_3$ прекращается, значения pH превышают 19. Таким путем можно оправдать рекомендацию WRB, которую подвергают критике из-за превышения pH крит в сизом горизонте в сухой период.

Участие биоты в редукции Fe(III)

В работах по оглеению почв (Зайдельман, 1998) этот процесс рассматривался долгое время как биохимический, но не биологический. Роль бактерий сводилась к сбраживанию органического вещества, которое в результате образует определенные низкомолекулярные органические соединения, действующие на Fe(III) как редуцтанты. Согласно этой устаревшей концепции, роль биоты заключается только в запуске активных биохимических агентов. Против такой узкой трактовки роли биоты есть ряд возражений. Во-первых, роль органических редуцтантов сильно зависит от pH и активизируется только в кислой среде, тогда как часто редукция Fe(III) проявляется в почвах с нейтральной реакцией. Во-вторых, недавно открыта группа почвенных бактерий-анаэробов, способных к редукции Fe(III)-минералов (Lovley, 2001), именно с использованием их выполнены модельные исследования редукции Fe(III)-минералов. Современные микробиологические убедительно доказывают важнейшую роль бактерий-редуцтантов, участвующих в редукции Fe(III)-минералов.

Обращаясь к истории биологической редукции Fe(III)-минералов, отметим, что микробное восстановление железа известно с начала XX в. (Allison, Scarseth, 1942; Starkey, Halvorson, 1927). Но в первых работах оно рассматривалось как безэнзимный процесс. Даже когда микроорганизмы были явно вовлечены в восстановление частиц (гидр)оксидов железа, их роль часто рассматривали только как неспецифическую. Считалось, что микроорганизмы, принимающие участие в восстановлении железа, не принадлежат к какой-либо определенной физиологической группе. Делался вывод о том, что процесс глееобразования может развиваться в значительной мере независимо от характера почвенной биоты (Зайдельман, 1998).

В 80-х годах XX столетия описаны первые бактерии, способные использовать энергию от восстановления Fe(III) для поддержания роста, так называемые «диссимиляционные железовосстанавливающие бактерии» (Balashova, Zavarzin, 1980; Lovley, 1987; Lovley, Phillips, 1988; Coates, Ellis et al., 1998; 1999). Эти бактерии различаются не только по своему филогенетическому положению, но и по физиологии. Например, многие из них (представители родов *Shewanella*, *Panatoea* и *Rhodoferrax*) не являются строгими анаэробами и способны использовать для дыхания кислород (Lin et al., 2004). Наиболее распространенные доноры электронов – некоторые органические кислоты. Описаны диссимиляционные железовосстанавливающие бактерии, способные использовать для поддержания роста реакцию окисления сахаров, сопряженную с восстановлением Fe(III). В 1998 г. из речной осадочной породы изолирована бактерия, названная *Shewanella saccharophila*. В отличие от описанных ранее бродильных микроорганизмов, эта бактерия способна окислять глюкозу до ацетата и углекислоты с восстановлением Fe(III) (Coates, Councell et al., 1998).

Среди диссимиляционных железовосстанавливающих бактерий наиболее изучены представители родов *Geobacter* и *Shewanella*, их широко используют при моделировании энзиматического восстановления металлов. Большинство диссимиляционных железовосстанавливающих бактерий выделены из гидроморфных почв и водонасыщенных осадочных пород.

О роли диссимиляционных железовосстанавливающих бактерий в редукции Fe(III) можно судить по формированию тонких частиц биогенных магнетита и сидерита в почвах (Заварзина и др., 2003). Согласно этим данным численность бактерий-железоредукторов в гумусовых горизонтах каштановых и черноземных почв Волгоградской обл. и Ставропольского края достигает 10^5 кл./г почвы. Железоредуцирующие бактерии культивировали с использованием синтезированной аморфной гидроокиси $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Процесс биологической редукции привел к резкому росту магнитной восприимчивости почвы с $(35-55) \cdot 10^{-8}$ до $(50000-65000) \cdot 10^{-8}$ м³/кг за

счет новообразования магнетита Fe_3O_4 . В ряде экспериментов прироста магнитной восприимчивости почвы не отмечено из-за образования слабомагнитного сидерита $FeCO_3$. Образование $Fe(II)$ -минералов (магнетита или сидерита) при моделировании биологического редуктогенеза железа доказывает значительную роль биологического фактора в развитии процесса оглеения почв.

Роль органического вещества в редукции $Fe(III)$

Глееобразование невозможно без участия органического вещества. При этом переувлажнение поверхностных горизонтов вызывает значительную трансформацию органического вещества почвы (Водяницкий, Шелоболлина, 2007).

Распространено мнение (Зайдельман, 1998), что в оглеенных почвах под влиянием бактерий органическое вещество сбраживается, в результате чего образуются различные низкомолекулярные органические соединения, действующие на $Fe(III)$ как редуцтанты. Указанная концепция не отражает полностью роль органического вещества при развитии редукции. В ней не учитываются функции органического вещества как источника энергии и как электронного челнока при переносе электрона от бактерии-железоредуктора к частице гидроксида железа. Намеренно упрощая ситуацию, микробиологи (Lovley, 2001), изучающие биологическое восстановление (гидр)оксидов железа, подразделяют функции органического вещества только на две, но основные (рис. 2). 1) Органическое вещество как источник энергии, т.е. как поставщик электронов. В почвах мощным источником энергии являются сахара. 2) Органическое вещество как электронный челнок, переносчик электронов от Fe -редуцирующих бактерий к $Fe(III)$. В модельных опытах в качестве электронного челнока используют антрахинон-дисульфат (АХДС), который окисляется до антрагидрохи нондисульфата (АГДС).

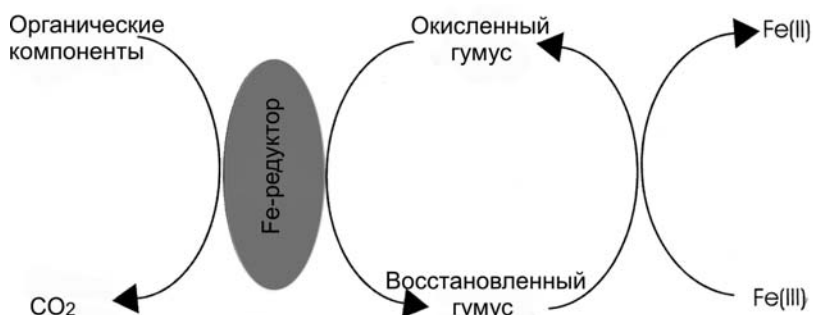


Рис. 2. Схема участия органического вещества в биологической редукции $Fe(III)$. В левой части схемы показано окисление энергоемких органических компонентов до CO_2 , обеспечивающих редукцию $Fe(III)$ энергией. В центре изображено действие электронного челнока, передающего электрон от $Fe(III)$ -редуцирующей бактерии к $Fe(III)$ (Lovley, 2001).

В почвах роль электронного челнока выполняют гуминовые кислоты. В отличие от органического вещества первой группы, электронный челнок в процессе редукции $Fe(III)$ не расходуется.

Органическое вещество как источник энергии. Выступая в этом качестве, энергоемкие органические соединения (в частности, сахара) окисляются (в предельном случае до CO_2), что влечет потерю органического вещества в переувлажненной почве. В настоящее время накопилось достаточно данных, свидетельствующих о потере гумуса в ходе оглеения за счет восстановления (гидр)оксидов железа (Савич и др., 1999). Наиболее ярко это проявляется в рисовых почвах. Выполнен расчет степени окисления органического вещества (в форме CH_2O) за период затопления рисовых почв (Saito, Wada, 1984). Оказалось, что на долю органического вещества, окисленного за счет сопряженной редукции $Fe(III)$, пришлось от 1/3 до 2/3 суммарной продукции CO_2 . В других рисовых почвах доля реакции редукции $Fe(III)$ в процессе деструкции органического вещества составляла от 1/7 до 6/7. В опытах по биологической редукции 18 почв из разных стран мира найдено, что количество полностью минерализованного углерода прямо коррелирует с содержанием редуцированного железа, коэффициент корреляции Пирсона

$r = 0.64$. Следовательно, влияние редукции Fe(III) на процесс деструкции органического вещества, установленное в почвах со слабым водообменом, оказывается вполне ощутимым. Очевидно, что общий итог редукции Fe(III) – потеря части органического вещества. Так как основной процесс почвообразования – гумусонакопление, то оглеение, сопровождаемое окислением органического вещества, надо рассматривать как деградационный процесс.

В последние годы в связи с антропогенным загрязнением почв органическими поллютантами, в частности, углеводородами, активизировались исследования процессов деградации почв в аэробных и анаэробных условиях. В рамках этого проекта создана и проверена двухмерная, многофакторная модель транспорта растворимых реакционных веществ и последовательного аэробного и анаэробного распада чужеродного органического вещества. Модель использовали для изучения транспортных и деградационных процессов в Бемеджи, штат Миннесота, США на месте разлива сырой нефти (Essaid et al., 1995). Моделирование включало биоредукцию органического вещества за счет аэробных процессов, редукции Mn и Fe и метаногенеза. В модели использованы опубликованные данные по кинетике процессов распада органического вещества. Учитывалось влияние 3-х микробных популяций: аэробов, редукторов Mn и Fe и метаногенов. Согласно модели, за 12 лет деградировало 46% общих растворенных органических соединений. За счет аэробных процессов распалось только 40% растворенных органических соединений. На анаэробную деградацию пришлось остальные 60%, в том числе за счет редукции Mn – 5%, редукции Fe – 19% и метаногенеза – 36%. Таким образом, в ходе анаэробных процессов деградировало более половины распавшихся органических поллютантов.

Биологическая редукция Fe(OH)₃ должна сказываться не только на количестве, но и на качестве гумуса оглеенных горизонтов. В редокс отношении состав гумуса крайне неоднороден. Его компоненты различаются по степени окисленности; они выступают и как окислители, и как восстановители. Различие в энергии гуминовых (ГК) и фульватных (ФК) кислот значительное. Если оценивать энергию по теплоте сгорания, то в дерново-подзолистых почвах она достигает для гуминовых кислот в среднем 18, тогда как для фульвокислот – только 12 кДж/г (Орлов, 1990).

Иногда в оглеенных лесных почвах снижение отношения $C_{гк} : C_{фк}$ может быть результатом потери энергии гуминовых кислот за счет редукции Fe(III). Савич с соавт. (1999) приводят такие результаты. В автоморфных серых лесных почвах Западной Сибири отношение $C_{гк} : C_{фк}$ достигает 1.5-2.0. Оглеение приводит к снижению гуматности гумуса. В глубинно оглеенных почвах это отношение уменьшается до 1.0, а в поверхностно оглеенных – до 0.6-0.7.

Подчеркнем важное обстоятельство. Соединения Fe(III) редуцируются только за счет активных фракций органического вещества. Низко энергетическая, плохо разложившееся торфянистая масса не способна выступать источником энергии для редукционных процессов. Вероятно, в связи с этим в пределах мерзлотно-таежной области Восточной Сибири широко распространены мерзлотные гидроморфные неглеевые почвы (Соколов, 1980). Обычно на поверхности почв имеется торфянистый слой мощностью ~10см. Под ним располагается бурый влажный горизонт ВО с высоким содержанием гумуса 9-30%; причем гумус фульватного типа С гк: С фк = 0.6-0.7 и содержит много негидролизующего остатка 60-70%. Наличие низко энергетического фульватного гумуса и обилие инертного негидролизующего остатка снижает энергетическую ценность органического вещества. Переувлажненные криоземы не содержат железистых новообразований и отличаются равномерным распределением свободного железа без локального обезжелезнения и ожелезнения. Для них характерно высокое содержание свободных соединений, которое достигает 3-5% (Fe₂O₃)_{дит}. Таким образом, процессы редукции и обезжелезнения, характерные для европейских оглеенных почв, не развиваются в переувлажненных азиатских криоземах.

Органическое вещество как электронный челнок. Важным является вопрос о характере контакта клеток бактерий с частицами (гидр)оксидов железа. Первоначальные модели микробного восстановления Fe(III) допускали, что микроорганизмы нуждаются в прямом

физическом контакте с частицей (гидр)оксида железа (Munch, Ottow, 1980; Fischer, 1988). Скорость редукции значительно увеличивается, когда микробные клетки могут свободно перемещаться. Прямой контакт между относительно крупной клеткой бактерии и поверхностью оксида представляет собой существенную часть процесса биохимической редукции. Электроны, освобождаемые в ходе метаболического окисления органического вещества, переносятся к поверхности (гидр)оксида железа, что ведет к образованию Fe^{2+} и его отделению от поверхности минерала (Coates, Ellis et al., 1998; Lovley, 1987).

В настоящее время известно, что диссимиляционные железовосстанавливающие бактерии используют различные стратегии для переноса электронов к Fe(III) (Coates et al., 1999, Luu, Ramsay, 2003). Некоторые бактерии, такие как *Shewanella spp.* и *Geothrix spp.*, продуцируют комплексообразующие соединения и так называемые «электронные челноки». В качестве электронного челнока могут выступать соединения, способные участвовать в обратимых редокс реакциях. Молекула электронного челнока восстанавливается микроорганизмом, выступая в качестве терминального акцептора электронов, затем переносит электрон(ы) к (гидр)оксиду железа, восстанавливая его, и снова становится окисленной (рис. 2). Одна такая молекула может окисляться и восстанавливаться множество раз и значительно стимулировать восстановление Fe(III). Благодаря электронному челноку бактерии-редукторы не нуждаются в прямом контакте с частицей (гидр)оксида железа.

Лавли с соавт. установили, что в качестве электронного челнока может выступать почвенный гумус (Lovley, Blunt-Harris, 1999; Lovley et al, 1996; Lovley et al., 1998). В качестве лабораторного аналога гумуса используют хиноны, представляющие собой важную группу гуминовых акцепторов электрона. С участием хинонов изучается как абиотический, так и биологический перенос электронов.

В опытах с бактериями *Geobacter metallireducens* (рис. 3) изучали кинетику редукции гетита $\alpha FeOOH$ и гематита αFe_2O_3 за счет энергии окисления ацетата до CO_2 в присутствии или отсутствии почвенного гумуса или АХДС (Lovley et al., 1998).

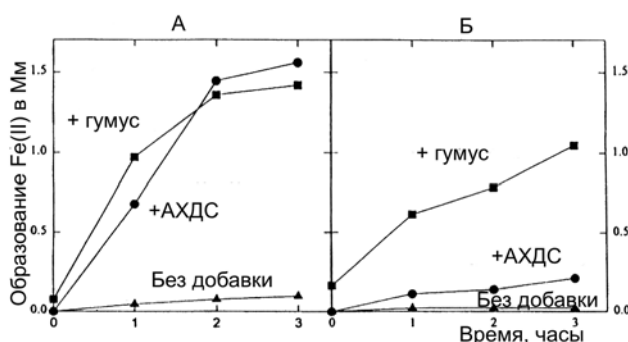


Рис. 3. Кинетика биологической редукции гетита $\alpha FeOOH$ (А) и гематита αFe_2O_3 (Б), выраженная через содержание Fe(II) в вытяжке 0.5 н. HCl.

Степень редукции минералов оценивали по содержанию Fe(II) в вытяжке 0.5 н. HCl. За 3 ч опыта без добавки электронных челноков редукция гетита и гематита была незначительной, но очень заметно возросла при добавлении в систему гумуса или антрахинон-дисульфоната.

Очевидно, АХДС и гуминовые кислоты обеспечивают перенос электронов к частицам (гидр)оксидов железа с одновременным окислением челнока. Таким образом, функция органического вещества как электронного челнока очень важна при редукции (гидр)оксидов железа. Все железовосстанавливающие бактерии, изученные до настоящего времени, включая *Geobacter metallireducens* и *Shewanella alga*, способны использовать гуминовые кислоты и антрахинон-дисульфонат в качестве акцептора электронов в реакции биологического окисления ацетата, лактата или водорода (Coates, Ellis et al., 1998; Lovley et al., 1996; Lovley et al., 2004). Восстановленные гуминовые кислоты способны переносить электроны к Fe(III) в результате химической реакции (Lovley et al., 1996, Lovley et al., 1998), образуя Fe(II) и регенерируя окисленную форму гуминовых кислот. Таким образом, гуминовые кислоты

выступают в качестве экзогенного челнока электронов и могут многократно переносить электроны к (гидр)оксидам железа.

Обычно в почвах органическое вещество представлено обеими группами, например, сахарами как источниками энергии и хинонами как электронным челноком. Но нехватка одной из групп способна затормозить редукцию Fe(III).

В противоположность оглеению, другое, крайнее проявление гидроморфизма – торфообразование – можно рассматривать как процесс накопления органического вещества в гидроморфных условиях при недостатке акцепторов электронов, в частности, при дефиците Fe(III), а также при недостатке электронных челноков, когда скорость накопления низкорекционной органической массы превышает скорость ее биохимического распада.

Потеря (гидр)оксидов Fe в обезжелезненном глее

Именно этот распространенный тип оглеения подробно описан Высоцким (1962). В статье «Глей» он определил глеегенез как процесс «раскисления окиси железа, превращению ее в соединения закиси и затем вынос водой, т.е. выщелачивание» (с. 88). При этом подчеркивается, что оглеение развивается за счет растворения «... буро-желтых, желто-бурых и тому подобно окрашенных окисью железа глин, суглинков и супесей...» (с. 87-88). Таким образом, данная форма глея характерна для почв с исходно развитым оксидогенезом железа.

Зайдельман (1992) характеризует «... глееобразование как почвообразовательный процесс, протекающий в анаэробных условиях при обязательном участии гетеротрофной микрофлоры и наличии органического вещества в условиях постоянного или периодического обводнения отдельных горизонтов или всего профиля. Глееобразование сопровождается переходом окисных соединений в закисные и несбалансированным выносом железа» (с. 12). В этих формулировках подчеркивается ведущая роль процесса обезжелезнения. Но поскольку форма оглеения в виде обезжелезнения не единственная, то для деферритизированного глея дадим особый индекс Gdf.

В Международной базе почвенных данных (World reference..., 1998) обезжелезненный глей не выделен. В обезжелезненном глее минимальное значение отрицательного логарифма парциального давления водорода $p_{H_{2min}}$ может сильно превышать критическое (19) благодаря тому, что биологически доступное Fe(III) вынесено из горизонта.

Образование обезжелезненного глея наиболее типично для промывного режима влажности. Об этом говорят модельные опыты Зайдельмана (1992), в ходе которых отмечена значительная потеря свободного Fe (наряду с преобладанием потери силикатного Fe) при промывном режиме, который способствует выносу Fe(II) как продукта реакции и развитию редукции все новых Fe(III)-содержащих частиц.

Растворение (гидр)оксидов железа по-разному развивается в почвах на бескарбонатных и карбонатных породах. Это убедительно показано в модельном опыте Зайдельмана (1992) с двумя суглинками: лёссовидном бескарбонатном и моренном карбонатным. Разница в скорости оглеения была значительной. Лёссовидный бескарбонатный суглинок приобрел первые морфологические признаки глея уже через 2-3 мес., а через 6-8 мес. в поверхностном слое 0.5-2.5 см сформировался сплошной лентообразный слой редуцированного глея. Напротив, в карбонатной морене только через 2-3 года вся масса изменила свою окраску с ярко-красного на коричнево-бурый цвет, по основному фону которого появились мелкие сизые пятна глея (Зайдельман, 1992). В полевых условиях признаки глееобразования в переувлажненных почвах на карбонатных породах ослаблены, а при высокой концентрации карбонатов могут отсутствовать вовсе. Причин тому несколько. Во-первых, в карбонатных почвах сохраняются крупные литогенные частицы (гидр)оксидов железа, которые плохо поддаются редукционному растворению. Во-вторых, нейтральная среда карбонатных почв снижает эффективность химических редуцтантов, которая достигает максимума в кислой обстановке (Водяницкий, 2006).

Обезжелезненный глей, как видно из определения (Высоцкий, 1962), отличается потерей преимущественно несиликатного железа. В результате в профиле переувлажненной почвы отмечается минимум свободного Fe. Так, четкая последовательность потери свободного Fe₂O₃

обнаружена в хроноряду польдеров, используемых под рис в почвах на однородных материнских породах в Японии (Vreeman, 1988). Эти почвы подвержены оглеению за счет сезонного колебания влажности, причем редукция Fe(III) развивается в поверхностном слое почвы. Как видно из рис. 4, за 300 лет потери свободного Fe в верхней толще 0-20 см возрастали строго последовательно. Это один из примеров, где потери свободного Fe отражают обезжелезнение оглеенной почвы.

Но на многих объектах использовать потерю свободного железа в качестве количественного показателя оглеения не удастся, хотя такие попытки предпринимаются. Например, предложен показатель – «степень оглеения», основанный на снижении содержания свободного железа в илистой фракции оглеенного горизонта по сравнению с породой (Зайдельман, 1991; 1992). Использование этого показателя дало странные результаты. Степень оглеения у неоглеенных дерново-подзолистых почв на ленточных глинах (23) оказалась выше, чем у глубокооглеенных дерново-подзолистых почв на лёссовидных суглинках и глинах (19) (Зайдельман, 1991). Приведем другой пример неэффективности показателя. Применяют показатель «степень оглеения» и для характеристики обезжелезнения илистой фракции кутан, покрывающих поверхность трещин в дерново-подзолистых почвах (Зайдельман, 1991). В этом случае можно получить бессмысленное, отрицательное значение степени оглеения, которое маскируют значением 0. Такие странные результаты объясняются неучетом потери силикатного железа при оглеении почв. Не говоря о том, что показатель степени оглеения, зависящий от содержания Fe дит в породе, пригоден только для почв, сформировавшихся на вполне однородном материале.

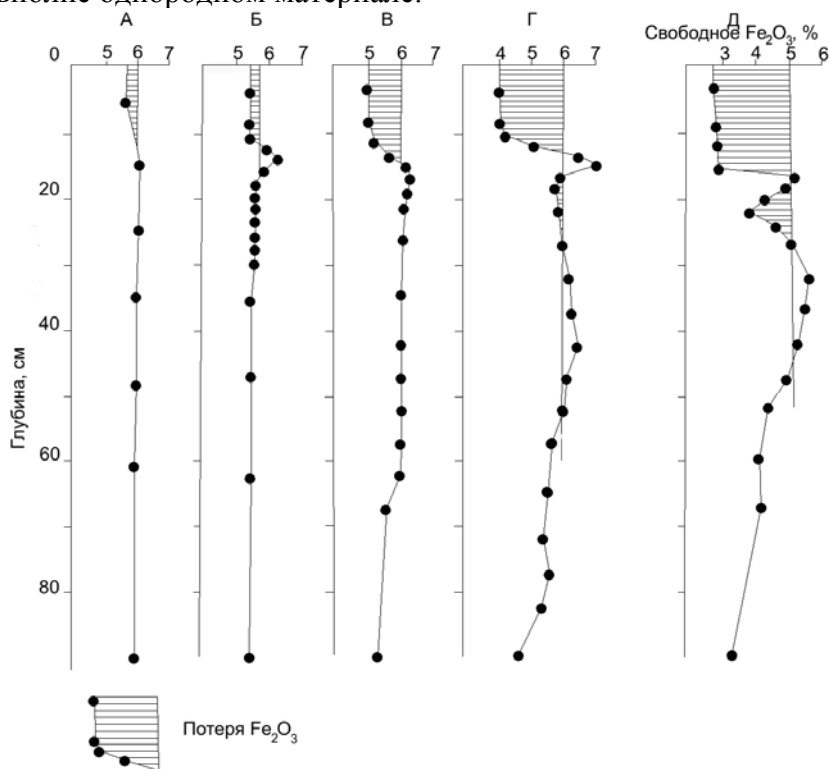


Рис. 4. Профильное распределение свободного (Fe_2O_3) дит в хроноряду (А – 8 лет; Б – 43 года; В – 130 лет; Г – 240 лет; Д – 300 лет) рисовых почв Японии (Vreeman, 1988).

Детальный анализ модельных опытов того же автора показывает совсем другую картину – преимущественную потерю силикатного железа (об этом подробнее будет сказано ниже). Поскольку слабоупорядоченные слоистые силикаты служат источником доступного Fe(III) для железоредуцирующих бактерий, то неудивительно обезжелезнение и даже полный распад некоторых глинистых минералов. Потеря (гидр)оксидов железа представляет собой хотя и морфологически самое яркое, но не исчерпывающее следствие редукции Fe(III) в оглеенных горизонтах.

Глава 2. ОГЛЕЕНИЕ КАК РЕДУКЦИЯ Fe(III)-ФИЛЛОСИЛИКАТОВ В ПОЧВАХ С НЕРАЗВИТЫМ ОКСИДОГЕНЕЗОМ

Хорошо изучен глеегенез на территории европейской части России, где он развивается в основном за счет редукции (гидр)оксидов железа, содержание которых достаточно высоко. Но переувлажнению подвергаются также почвы со слабо развитым оксидогенезом железа, например, криогидроморфные почвы на севере Восточной Сибири (Водяницкий и др., 2008). Здесь основная доля железа сконцентрирована в решетке слоистых силикатов, и превращение Fe связано с трансформацией этих минералов. В результате редукции структурного Fe(III) происходит либо обезжелезнение частиц силикатов, либо их редукционный распад. Обезжелезнение силикатов сопровождается незначительным изменением цвета глинистой массы и приобретением ею сизых, голубых тонов. А их распад – явлением несвойственным классическому оглеению: гранулометрический состав не утяжеляется, а наоборот, облегчается.

Таким образом, при изучении редукции Fe(III) в решетке слоистых силикатов важно установить судьбу слоистых силикатов. В первом приближении прогнозировать развитие того или иного сценария можно, исходя из степени ожелезнения слоистых силикатов. По сравнению с (гидр)оксидами железа слоистые силикаты относятся к низко ожелезненным минералам. Между тем есть определенная зависимость между степенью ожелезненности минералов и их ответом на редукцию Fe(III). Минералы с высокой концентрацией Fe(III) в пределах 58-70% (т.е. (гидр)оксиды) в результате редукции полностью растворяются (Водяницкий, 2003). Минералы со средней концентрацией Fe(III), включая сильноожелезненные слоистые силикаты с содержанием Fe(III) = 4-58%, сначала теряют железо и другие элементы, а затем растворяются. В слоистых силикатах с содержанием Fe(III) < 4% редукция носит обычно твердофазный характер и их частицы сохраняются, несмотря на восстановительные условия. Это градация приблизительная, так как не учитывает положения Fe в решетке силикатов, что влияет на растворимость. Но в целом, данная зависимость соблюдается.

Второе, что сильно влияет на разрушение глинистых железосодержащих минералов, это – кислая реакция среды, которая оказывает влияние на разрушение любых глинистых минералов.

Соколова и др. (2005, с. 154) характеризуют разрушение глинистых минералов как «полное (конгруэнтное) их растворение или инконгруэнтное растворение с потерей окристаллизованности и образованием аморфных продуктов или окристаллизованных соединений, не относящихся к подклассу слоистых силикатов». В кристаллических решетках глинистых минералов действуют различные типы химических связей. Наиболее прочная связь существует в тетраэдрах между ионами Si и O. Связи Al–O в тетраэдрах менее прочны, поэтому в условиях, обеспечивающих миграцию Al, наблюдается его преимущественный по сравнению с Si переход в раствор и остаточное накопление Si в виде опала или тридимита. Переходу Al в раствор способствуют кислая реакция среды и наличие в растворе органических кислот с высокой комплексообразующей способностью (Соколова и др., 2005).

Разрушение глинистых минералов идет дифференцированно в согласии с термодинамической устойчивостью минералов, которая возрастает в ряду: триоктаэдрические слюды и хлориты < диоктаэдрические слюды < вермикулиты < смектиты < почвенные хлориты < каолиниты (Соколова и др., 2005). Очевидно, что механизм растворения ожелезненных глинистых минералов в восстановительной среде будет отличаться от механизма растворения «безжелезистых» минералов. Биологическая редукция Fe(III)-филлосиликатов в последние годы интенсивно изучается микробиологами. Рассмотрим их результаты.

Особенности редукции Fe(III)-филлосиликатов

Филлосиликаты – современное название слоистых силикатов, к которым относятся слюды, хлориты, каолинит, смектиты, вермикулит, серпентины и др.

Наиболее заметно редукция Fe(III) в составе филлосиликатов проявляется при промывном режиме. Особенно ощутим вклад редукции Fe(III)-филлосиликатов в легких почвах, где

отношение восстановителя к Fe(III)-филлосиликатам достигает максимума. Очевидно, что редукция Fe(III)-филлосиликатов вместо (гидр)оксидов железа доминирует в почвах со слабо развитым оксидогенезом.

В результате ряда исследований микробная редукция структурного Fe(III) в глинистых минералах в последние годы получила достоверное доказательство (Kostka et al., 1996; Kostka et al., 1999; Lovley 2001; Lovley, Blunt-Harris, 1999; Lovley et al., 1996; Lovley et al., 1998). Доказано участие в процессе редукции бактерий вида *Geobacter* и *Shewanella*.

Таким образом, к известным механизмам кислотного гидролиза филлосиликатов, а также к комплексообразованию при участии сильных комплексонов (Соколова и др., 2005) можно прибавить и биологическую редукцию структурного Fe(III), если она необратима и приводит к распаду слоистых силикатов.

Изучение микробной редукции Fe(III) в глинистых минералах очень важно для биохимиков и почвоведов по нескольким причинам. Во-первых, редукция Fe(III) в окристаллизованных глинистых минералах ведет к фундаментальному изменению физико-химических свойств у глинистых почв, что влияет на их сельскохозяйственные и экологические свойства в период переувлажнения. Во-вторых, в результате редукционного обезжелезнения и распада филлосиликатов образуются новые, модифицированные биогенные минералы, которые особенно важны для диагностики этого типа переувлажнения почв. В-третьих, эти исследования позволяют уточнить биогеохимический цикл Fe при редукционном метаморфизме Fe(III)-филлосиликатов.

Изменение окислительного статуса структурного Fe при сохранении частиц филлосиликатов влияет на многие физико-химические свойства почв, важные для сельскохозяйственного почвоведения. Химическая редукция структурного Fe(III) влияет на набухание (Gates et al, 1998; Stucki, Low et al., 1984), емкость катионного обмена (ЕКО) (Khaled, Stucki 1991; Stucki, Golden, Roth 1984), удельную поверхность, цвет и магнитное взаимодействие (Lear, Stucki 1987; 1990).

Рассмотрим опыты со слабожелезистой фракцией 0.5-2 мкм монтмориллонита Уптон, содержащим 2.9% Fe вал (Kostka et al, 1999). Редукция структурного Fe(III) приводит к изменению физических свойств смектита. Давление набухания снизилось на 40% в бактериально редуцированном минерале по сравнению с исходными и реокисленными образцами (рис. 5). Снижение набухания согласуется с уменьшением удельной поверхности за счет изменения заряда минералов. Удельная поверхность уменьшилась на 366 м²/г (46%), а ЕКО возросла с 0.85 до 0.98 мг-экв / г. Все показатели у реокисленных образцов приблизились к таковым для исходных, хотя и не достигли исходного уровня, что говорит о необратимости эффектов.

Редукция структурного Fe³⁺ существенно изменяет цвет смектитов. В одном из опытов смектиты химически редуцировали путем обработки буферным раствором смеси цитрата и бикарбоната Na и восстановителем – дитионитом Na при температуре 70°C в инертной атмосфере реактора (Fialips et al., 2002). В зависимости от времени редукции от 10 до 240 мин получены четыре разных отношения Fe(II) : [Fe(II) + Fe(III)] от 0.2 до 1.0. Благодаря восстановительной среде в реакторе предотвращается окисление Fe(II). Часть этих восстановленных образцов была реокислена путем пропуска газа O₂ через глинистую суспензию при температуре 70°C в течение 8-12 ч.

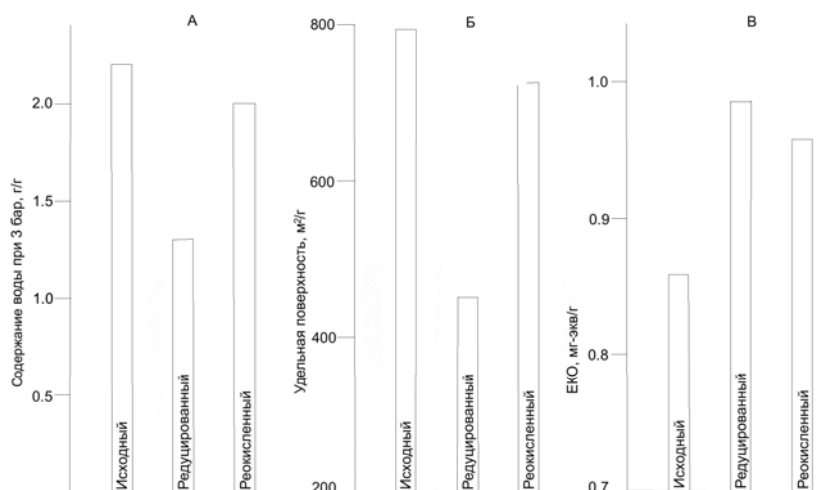


Рис. 5. Влияние редукции бактериями *Shewanella* на набухаемость (А), удельную поверхность (Б) и емкость катионного обмена (В) смектита Уптон. Адаптировано из Kostka, Wu et al., 1999).

При редукции Fe^{3+} существенно изменялся цвет смектитов. По мере увеличения длительности редукции (т.е. по мере роста доли Fe^{2+}) вплоть до 240 мин цвет смектита последовательно становился желтовато-зеленым, изумрудно-зеленым, сине-зеленым, темно-голубым, светло-голубым, серым и светло-серым (Fialips et al, 2002). Таким образом, цвет четко характеризует изменения уровня редукции Fe^{3+} , и серый цвет отражает полную редукцию структурного железа (Komadel et al, 1990; Lear, Stucki, 1987).

После реокисления почти все $Fe(II)$ обратно конвертировалось в $Fe(III)$, но цвет реокисленных образцов отличался от исходного смектита до редукции. Короткое время редукции мало изменило цвет реокисленного смектита по сравнению с цветом исходного образца, но после длительной (240 мин) редукции реокисленного смектита изменился и стал бурый. Это объясняется разрушением структуры кристаллов смектита в ходе редукции: бурый цвет отражает формирование тонких частиц (гидро)оксидов железа в ходе реокисления. Другими словами, произошло высвобождение части Fe из структуры глинистого кристалла в ходе редукции–реокисления. Данные лабораторные опыты согласуются с полевыми наблюдениями Корнблюма, отметившего изменение оливкового летнего цвета пойменных глинистых почв поймы Ахтубы после зимнего окисления на бурый (Корнблюм, 1978). Характерно, что он это явление объяснял так же, как объясняют минералоги и микробиологи (Fialips et al., 2002).

Обезжелезнение и распад смектитов

С точки зрения диагностики переувлажненных почв, наиболее важным следствием редукции $Fe(III)$ в решетке слоистых силикатов является их обезжелезнение и распад. Последнее явление сопровождается уменьшением содержания илстых частиц в переувлажненном горизонте. Рассмотрим механизмы редукционного обезжелезнения и распада смектитов.

В биологическом опыте изучали фракцию 0.5-2 мкм ожелезненного смектита SWa-1 (19.8% Fe вал) с внесением электронного челнока антрахинон-дисульфоната и лактата в дозе 20 нМ/л как донора электронов (Dong, Kostka, Kim, 2003). Эксперимент шел 2 месяца. Контроль включал уничтоженные теплом клетки вместо живых. Анализировали действие трех концентраций электронного челнока АХДС (0; 0,1 и 1 мМ). Этот опыт предназначен для установления влияния АХДС на редукцию $Fe(III)$ -смектита при росте клеток. Изучали инкубацию в лог-фазе роста клеток бактерий, которые вносили в небольшом количестве $\sim 1 \cdot 10^5$ клеток/мл.

Через 77 ч развитие микробной редукции $Fe(III)$ -смектита достигло 13, 22 и 26% при увеличении концентрации АХДС от 0 до 0,1 и затем до 1 мМ. Видно, что внесение в систему электронного челнока АХДС значительно усилило темп редукции $Fe(III)$ в решетке смектита и увеличило рост клеток (рис. 6). Не было редукции $Fe(III)$ в вариантах с мертвыми клетками бактерий или без внесения органического вещества.

Произошли определенные превращения смектитов, вероятно, через фазу растворения (Dong, Kostka, Kim, 2003). Отмечены изменения в химическом составе и в морфологии смектитов. Биогенный реосажденный смектит оказался богаче исходного по содержанию Ca, K и Na, которые поступают из культуральной среды развития бактерий. Дополнительные катионы необходимы для компенсации отрицательного заряда, образующегося в результате редукции Fe(III) до Fe(II) в октаэдрических слоях смектита. Как следует из идеальной формулы смектита, сумма октаэдрических катионов (Fe+Al + +Mg) в исходном смектите равнялась 4 на 12 тетраэдрических и октаэдрических катионов. Но она оказалась значительно ниже 4 в некоторых частицах биогенного смектита и обратно коррелировала с содержанием Si. В новых частицах содержание Si превышало 8 – обычное значение для стехиометрической формулы смектита. Образующийся избыток Si представляет собой важный результат редукционного распада смектита. В области электронного зонда видны две фазы: тонкодисперсные частицы, обогащенные Si, и биогенный новообразованный смектит.

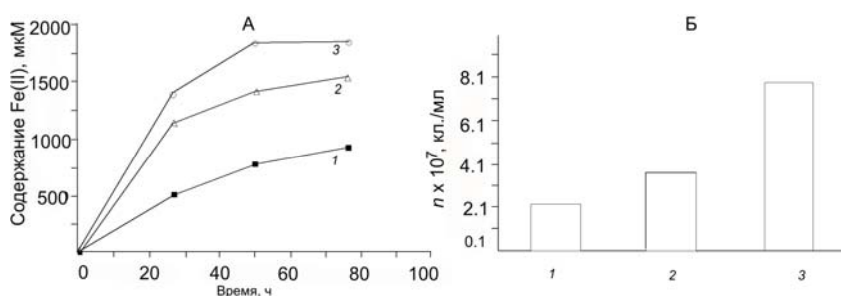


Рис. 6. Влияние электронного челнока АХДС на редукцию Fe(III) в смектите. А – увеличение содержания Fe(II), экстрагируемого 0.5 н. HCl, со временем инкубации в ростовом опыте; Б – количество клеток бактерий *Shewanella* в закрытом реакторе через 77 ч. опыта: 1) без АХДС; 2) 0.1 mM АХДС; 3) 1 mM АХДС. Адаптировано из (Dong, Koska, Kim, 2003).

В некоторых областях смектит отсутствовал, фиксировалась только чистая Si-фаза, не дающая на микродифракционной картине никаких рефлексов. Зерна аморфного биогенного кремнезема составляли нескольких сотен нанометров.

Новообразование смектита с иной морфологией, структурой и составом доказывает, что ожелезненный смектит сначала растворяется, а затем новообразованное Fe(II) переходит в состав биогенного вивианита (Dong, Kostka, Kim, 2003). Такая точка зрения подтверждается тем, что расчетное время редукции смектита соответствует времени эксперимента. Вторым аргументом в пользу механизма дефферитизации и растворения ожелезненного смектита – выявление биогенного вивианита и аморфного кремния. Появление этих новых минералов сопровождается снижением количества илестых частиц за счет растворения слоистых силикатов. Такова ситуация в закрытой системе реактора. В открытой системе обезжелезнение и растворение смектитов может сопровождаться выносом Fe (а не образованием вивианита), как это имеет место во многих минеральных гидроморфных почвах с активным водообменом.

Кроме лабораторных опытов есть и серьезные исследования, выполненные на природных почвах. В тропиках и субтропиках к переменному редуцируемым почвам относятся рисовники. Сейчас они занимают ~13 млн. га. В период затопления Fe является основным неорганическим акцептором электронов. Интересные исследования провели в Сенегале на вертисолях, используемых под культуру риса (Favre et al, 2002). Основные глинистые минералы здесь представлены смектитом и каолинитом. Сравнивали исходную вертисоль с рисовой почвой, испытавшей 22 цикла переувлажнения за 11 лет. Химические и мессбауэровские исследования показали, что за это время общее содержание Fe в почве уменьшилось от 5.6 до 4.9%. Также произошло обезжелезнение глинистых минералов: содержание Fe в них сократилось с 4.5 до 4.0%, а в смектитах – от 6.9 до 6.4%. Таким образом, полевые исследования подтверждают лабораторные данные об обезжелезнении Fe-смектитов в результате многократных циклов редукции–окисления.

Обезжелезнение, обескремнивание и распад нонтронитов

Редукционное превращение нонтронитов в значительной степени зависит от количества Fe^{3+} и его положения в решетке.

Редукция нонтронитов, содержащих тетраэдрическое Fe^{3+} . Обратимся к вопросу о положении Fe^{3+} в решетке смектитов. Сейчас установлено, что железо может распределяться случайно или образуя кластеры в октаэдрическом слое, последнее характерно для сильно ожелезненных смектитов. При измерении магнитной восприимчивости (Schuette et al., 2000) окисленного и редуцированного слабожелезненного монтмориллонита Уптон (Fe вал = 3%) обнаружен только парамагнитный порядок, т.е. большое расстояние между ионами железа и отсутствие взаимодействия между ними. Напротив, в ожелезненных смектитах сильное магнитное взаимодействие свидетельствует о кластеризации ионов Fe^{3+} .

Другой важный вопрос: как определить распределение ионов Fe между цис- и транс-октаэдрами в 2:1 диоктаэдрическом смектите? Наиболее подходит для этой цели мессбауэровская спектроскопия. Абсорбционные спектры филлосиликатов почти всегда содержат два Fe^{3+} -октаэдрических дублета, отражающих различное квадрупольное расщепление сигнала от цис- и транс-позиций Fe^{3+} (Бабанин и др., 1995; Rozenson, Heller-Kallai, 1977; Russel et al., 1979).

Гораздо меньше известно о содержании, химизме и поведении тетраэдрического Fe в смектитах. Ранее существование тетраэдрического Fe отрицалось минералогами (Горбунов, 1974). Тетраэдрическое Fe всегда находится в трехвалентном состоянии, а присутствие Fe^{2+} -тетраэдров в филлосиликатах мало вероятно, так как ионный радиус Fe^{2+} слишком велик для тетраэдров.

Содержание тетраэдрического Fe^{3+} определяют с применением мессбауэровской спектроскопии. В качестве диагностического критерия используют маленькое плечо на низкоэнергетической стороне главного центрального пика в диоктаэдрических высокозарядных Fe -смектитах (Luca, Cardile 1989). Оно образуется при насыщении смектита таким катионом, как Ca^{2+} , с последующей дегидратацией при температуре $300^{\circ}C$, чтобы произошло взаимодействие между межслоевым катионом и тетраэдрическим Fe . Наиболее эффективным методом идентификации положения Fe в структуре филлосиликатов признан анализ рентгеновских спектров вблизи края поглощения XANES-спектроскопия (Dyag et al., 2001; Dyag et al., 2002).

Гейтес и др. (Gates et al., 2002) определили содержание тетраэдрического Fe^{3+} в 11 разных нонтронитах и Fe -смектитах, используя ИК-спектроскопию, а также синхротронную рентгеновскую технику. Содержание тетраэдрического Fe^{3+} колебалось от 0 до 20%, составляя в среднем 8,2% от валового, т.е. может быть признано весьма значительным. Будем условно различать группы нонтронитов по этому признаку: «нонтронит без Fe -тетраэдров» и «нонтронит с Fe -тетраэдрами».

Масштабы микробной редукции нонтронитов. При изучении этого вопроса использовались два вида нонтронитов, представляющих фракцию 0.02-0.5 мкм. Нонтронит N_{Au}-1 содержит 16% Fe , причем почти все оно (98%) сосредоточено в октаэдрических слоях, и очень небольшую долю тетраэдрического железа – 2% (Gates et al., 2000). Будем его считать нонтронитом без Fe -тетраэдров. Нонтронит N_{Au}-2 содержит 23% общего Fe , причем оно не все сосредоточено в октаэдрических слоях (92%), а включает заметное количество (8%) тетраэдрического $Fe(III)$. Будем его считать нонтронитом с Fe -тетраэдрами (Jaisi et al., 2005).

Для микробной редукции использовали бактерии группы *Shewanella*. Изучали также действие синтетического электронного челнока АХДС. Редукция $Fe(III)$ в контроле с термически уничтоженными клетками бактерий была менее 2%, а в контроле без клеток – ниже 1%. Масштабы и скорость биоредукции очень различались у двух нонтронитов при одинаковой концентрации глины в суспензии (5 мг/мл) и в присутствии электронного челнока АХДС. Через 15 сут у нонтронита без Fe -тетраэдров степень редукции не превышала 11-16%, тогда как у нонтронита с Fe -тетраэдрами она достигала 28-32%. Когда концентрацию нонтронитов в суспензии уравнивали по содержанию акцепторов электронов до 21 мМ

Fe(III), то через 30 сут редукция нонтронита без Fe-тетраэдров составила 11%, но достигла 29% для нонтронита с Fe-тетраэдрами. Без электронного челнока редукция железа снизилась до 5 и 14% соответственно. Таким образом, редукция Fe(III) во всех вариантах была гораздо выше в нонтроните с Fe-тетраэдрами.

Другая серия опытов, оценивающая развитие биоредукции за длительный период времени, продолжалась более 6 мес (рис. 7). В присутствии АХДС редукция достигала своего предела через 37 сут для нонтронита без Fe-тетраэдров и за 14 сут для нонтронита с Fe-тетраэдрами. Масштабы редукции нонтронита с Fe-тетраэдрами были значительно выше, чем без них (Jaisi et al., 2005). После длительной биоредукции нонтронита с Fe-тетраэдрами определяли содержание ионов в водном растворе. Содержание Fe(II) было незначительным, а Si – значительным. В результате железо и кремний переходили в водный раствор не в том стехиометрическом отношении, которое характерно для структуры нонтронита (1:2), т.е. произошло значительное растворение Si из тетраэдрической сетки и слабое – Fe из октаэдрической. Результаты биогенной редукции оказались различными для двух нонтронитов (Jaisi et al., 2005). В слабожелезненном нонтро-

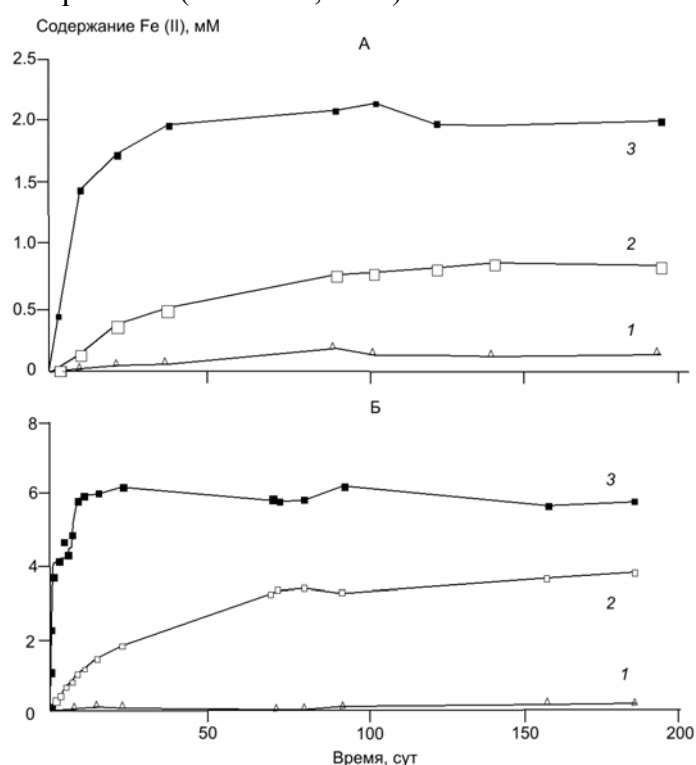


Рис. 7. Влияние электронного челнока АХДС на редукцию Fe(III) в нонтронитах. А – увеличение содержания Fe(II), экстрагируемого 0.5 н. HCl, со временем инкубации нонтронита N Au-1 без Fe-тетраэдров. Б – увеличение содержания Fe(II), экстрагируемого 0.5 н. HCl, со временем инкубации нонтронита N Au-2 с Fe-тетраэдрами: 1 – без АХДС; 2 – 0.1 mM АХДС; 3 – 1 mM АХДС. Адаптировано из (Jaisi, Kukkadaru et al, 2005).

ните без Fe-тетраэдров биоредукция захватила только примесь гетита, а Fe(III) в цис-октаэдрах нонтронита редуцировалось незначительно. Толщина кристаллов этого нонтронита осталась той же, не отмечены изменения и в характере статистического распределения частиц по крупности.

Но микробная редукция сильножелезненного нонтронита с Fe-тетраэдрами привела к другому результату – к распаду некоторых частиц. Уменьшилась толщина кристаллов с 6 до 3.5 нм, и изменился характер распределения крупности частиц от логнормального к ассимптотическому. В ожелезненном нонтроните биоредукция шла за счет тетраэдрического Fe(III) и транс-октаэдрического Fe(III). Предпочтительная редукция и растворение Fe(III) в тетраэдрах обосновываются с кристаллохимической точки зрения. Так как ионный радиус Fe(II) слишком велик для вхождения в тетраэдры, то редукция Fe(III) до Fe(II) приводит к неустойчивости тетраэдрического слоя и распаду структуры минерала.

Для изучения редукции Fe и распада нонтронита были поставлены дополнительные опыты. В одном из них краткосрочная инкубация от 4 ч до 7 сут как с живыми, так и с мертвыми бактериями, привела к образованию глинистых минералов гораздо менее окристаллизованных (с диффузными кольцами на микрофракционной картине), чем исходный нонтронит N_{Au}-1, содержащий 21.1% общего Fe [O'Reilly et al., 2005]. По данным просвечивающей электронной микроскопии, вторичные минеральные фазы представлены аморфными алюмосиликатами с повышенным отношением Al/Si по сравнению с исходными силикатами. При этом освободившийся кремний образует аморфные глобулы. В закрытой системе основная доля редуцированного железа участвует в образовании твердой фазы в виде Fe(II)-минералов (сидерита) и в виде сорбированных частиц Fe(II) на клеточных полимерах и на бактериальных клетках. Отметим, что при промывном режиме влажности сидерит может не образоваться. Как видно, редуционный метаморфизм нонтронитов проявился не только в обезжелезнении, но и в обескремнивании.

Особый интерес представляют аморфные глобулы Si, образовавшиеся на поверхностях клеточных полимеров и бактериальных клеток как на матрице. Если экстраполировать результаты лабораторного моделирования на почвы, то можно предположить образование аморфной биогенной Si-фазы по полимерной матрице в глинистых смектитовых почвах. Но в легких почвах возможен другой результат биогенной деструкции Fe-смектитов. В легких почвах и осадках при обилии кварца SiO₂ как минералообразующей матрицы выявлен другой новообразованный биогенный Si-минерал: термодинамически нестабильный тридимит βSiO₂ (Shelobolina et al., 2004). Он образовался за счет растворения Fe-смектита в водонасыщенных осадках, загрязненных пролившейся нефтью, шт. Миннесота, США. Загрязнение таким органическим поллютантом резко усилило развитие восстановительных процессов. Выявление тридимита в почвах указывает на редуционное обескремнивание исходных Fe-силикатов.

Наконец, приведем еще одно доказательство разупорядочения Fe-слоистых силикатов в оглеенных горизонтах. Речь идет о вытяжке Тамма, способной извлекать Si и Al из слабоупорядоченных силикатов (Келлерман, Цюрупа, 1965). В результате модельных опытов по оглеению (Зайдельман, 1992) установлено, что содержание Si в опытных вариантах превышало контрольное значение в 2-3 раза и выше, что говорит о слабой упорядоченности слоистых силикатов после оглеения.

Аналогичный эффект выявлен и в природных условиях. В поверхностно-глеевой суглинистой почве, образовавшейся в кустарниковой тундре (район г. Воркута), оглеенный горизонт характеризуется чередованием ржавых и сизых пятен (Слобода, 1980). При этом реактив Тамма из сизого морфона извлекает Al в 2.7 раза больше, чем из ожелезненного, что свидетельствует о слабой окристаллизованности слоистых силикатов в восстановленной части горизонта.

Обезжелезнение и распад иллитов

Влияние степени ожелезненности, по-видимому, является важнейшим фактором, определяющим судьбу редуцированного иллита: твердофазную редукцию Fe(III) при сохранении частиц или их обезжелезнение и полное растворение. Рассмотрим редукцию иллитов разной степени ожелезненности.

Редукция слабоожелезненного иллита. Таким является иллит Фитиан, содержащий 3.7% Fe (Seabaugh et al., 2006). В этом слабоожелезненном иллите биоредукция развивается в твердой фазе, так как строение структурных ячеек 2:1 остается прежним. Поскольку Fe(III) составляет только малую часть катионов в октаэдрической сетке иллита Фитиан, то его редукция до Fe(II) не влияет на устойчивость структуры минерала. Твердофазная редукция структурного Fe(III), выявленная в лабораторном опыте, характерна для слабоожелезненных филлосиликатов, и ее значение существенно для почв с низким содержанием силикатного железа.

Редукция и распад сильноожелезненного иллита. В работе (Dong, Kukkadapu et al., 2003) использовали сильноожелезненный (9.1% Fe) иллит в составе фракции <0.2 мкм, выделенный из песчаника. Кроме того, в составе иллитовой фракции содержится небольшая примесь гетита αFeOOH. Биологическая редукция Fe(III) велась при участии бактерий *Shewanella*. Дополнительно в суспензию иллита в качестве буфера вносили бикарбонат, что обеспечило

значение рН 7. В отдельных опытах добавляли электронный челнок АХДС. Содержание образовавшегося Fe(II) определяли в вытяжке 0.5 н. HCl.

Через 30 сут инкубации частично сохранились гетит и иллит. Внесение в систему электронного челнока АХДС в дозе 0.1мМ сильно стимулировало редукцию Fe(III) бактериями *Shewanella*, что отразилось в увеличении количества Fe(II), экстрагируемого соляной кислотой.

Электронная просвечивающая микроскопия показала, что у 10-15% частиц иллита благодаря биоредукции искажилась форма, изменился характер микродифракционных картин. Часть исходных иглоподобных кристаллов иллита трансформировалась в пластинки. Микродифракционные картины показали, что у частиц иллита, контактирующих с бактериальной клеткой, строение становится аморфным, тогда как вне клетки они остаются кристаллическими. Биологической трансформации иллита включает редукционное растворение и последующее реосаждение иллита (Dong, Kukkadapu et al., 2003). В результате расчета получено, что для растворения кристаллов иллита достаточно всего 1,7 дня. Следовательно, возможно частичное растворение иллита за время опыта, особенно при подкислении среды. Кислая среда может возникать в микропорах за счет бактериальной активности и за счет кислых функциональных групп, например, полисахаридов.

Превращение Fe(III)-филлосиликатов в переувлажненных почвах

Опыты показывают, что механизм редукции Fe(III), т.е. твердофазный или путем растворения, зависит от содержания Fe в структуре филлосиликата: с увеличением содержания Fe вероятность растворения глинистого минерала возрастает. Выяснение типа механизма важно потому, что при растворении глины все поллютанты, ассоциированные с ней, высвобождаются и перейдут в раствор или закрепятся в составе новых минералов-носителей. Эти процессы могут быть как полезными, так и вредными для человека. При твердофазной конверсии подвижность поллютантов изменяется в минимальной степени.

Фаза растворения сильножелезистых Fe-филлосиликатов является определяющей в почвах. Это подтверждается не только лабораторными опытами, показывающими распад и новообразование обезжелезистых слоистых силикатов, но и огромным числом работ по изучению оксидогенеза железа в почвах. Твердо установлено, что в большинстве почв доля (гидр)оксидов железа выше, чем в материнской породе, а доля силикатного Fe – ниже (Водяницкий, 2003; Murad, Fischer 1988, Schwertmann, 1988). Эта закономерность проявляется наиболее сильно в гумидных регионах, за счет биологической редукции в период повышения влажности, а также под влиянием сильных органических комплексонов и за счет высокой кислотности почв, суммарно влияющих на деструкцию Fe-филлосиликатов.

В почве, где присутствуют разные источники Fe(III) как (гидр)оксиды железа, так Fe(III)-содержащие слоистые силикаты в первую очередь подвергаются редукции наименее упорядоченные и дисперсные Fe-минералы, независимо от их видовой принадлежности. Пока не выявлены ряды устойчивости к редукции Fe-минералов разных видов. Поэтому будем пользоваться индексом выветривания минералов с размерами < 2мкм, составленным Джексоном (Боул и др., 1977). В этом ряду первое место занимают неустойчивые соли (гипс, галит). Fe-содержащие слоистые силикаты по устойчивости занимают 7-10 места. (Гидр)оксиды железа (гематит и гетит) рассматриваются как более устойчивые и занимают 12 место. Железоредактирующие бактерии в первую очередь восстанавливают такие разупорядоченные гидроксиды как ферригидрит и рентгеноаморфная гидроокись железа Fe(OH)₃. Их положение в ряду Джексона не определено, но, вероятно, близко к положению Fe-сметитов. В то же время опыты доказывают факт редукции гематита – минерала более устойчивого, чем Fe(III)-содержащие слоистые силикаты. Таким образом, в глинистой почве сосуществуют минералогически разные, но биологически примерно одинаково доступные для редукции источники Fe(III): (гидр)оксиды железа и Fe(III)-содержащие слоистые силикаты. Следовательно, в переувлажненной почве можно ожидать потери как свободного, так и силикатного Fe(III). Модельные опыты это подтверждают.

Обратимся к модельному опыту Зайделямана (1992) по оглеению двух видов суглинка и песка. Приведем результаты этих модельных опытов, дополнив их несколькими критериями (табл. 1).

Количество железа в составе силикатов находили из разницы $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сил}} = (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{вал}} - (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}}$, допуская в первом приближении, что дитионит-цитрат-бикарбонат не

Таблица 1. Содержание разных форм железа и илстых частиц в образцах лёссовидного и моренного суглинков и песка в условиях модельного переувлажнения при застойном и промывном режимах влажности (исходные данные Зайдельмана, 1992)

Порода	Водный режим	Валовое, %		K ₀	Ил	ΔИл	Δ(Fe ₂ O ₃) дит (%)		Δ(Fe ₂ O ₃) сил	Редукция Fe(III) в составе
		Fe ₂ O ₃	FeO				Δ(Fe ₂ O ₃) дит (%)	Δ(Fe ₂ O ₃) сил		
Лёссовидный бескарбонатный суглинок	Контроль	3.70	0.60	0.85	16.8	Нет	Нет	1.95	Нет	Нет
	Застойный	2.63	0.90	0.72	18.1	-1.3	0.67	1.55	0.40	(Гидр)оксидов
Моренный карбонатный суглинок	Промывной	0.91	1.68	0.33	8.3	-8.5	1.16	0.32	1.63	Силикатов
	Контроль	3.60	0.50	0.87	19.1	Нет	Нет	2.13	Нет	Нет
Флювиогляциальный песок	Застойный	3.00	0.83	0.77	26.3	-7.2	0.25	1.78	0.35	Силикатов
	Промывной	1.54	1.39	0.50	24.8	-5.7	0.87	0.94	1.19	Силикатов
	Контроль	0.83	0.07	0.91	1.5	Нет	Нет	0.51	Нет	Нет
	Застойный	0.48	0.29	0.60	0.9	-0.6	0.08	0.24	0.27	Силикатов
	Промывной	0.18	0.29	0.36	0.8	-0.7	0.21	0.07	0.44	Силикатов

растворяет Fe(II)-минералы. Кроме того, подсчитывали уменьшение количества разных форм Fe(III) в опытах. Снижение количества Fe(III) в составе (гидр)оксидов железа Δ(Fe₂O₃) дит (%) определяли из разницы:

$$\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}} = (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}_{\text{контр}}} - (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}_{\text{опыт}}}$$

а в силикатах Δ(Fe₂O₃) сил (%):

$$\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сил}} = (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сил}_{\text{контр}}} - (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сил}_{\text{опыт}}}$$

Сравнение величин этих двух приращений позволяет установить, какой из механизмов сильнее проявляется в различных породах и в разных условиях открытости системы: редукция (гидр)оксидов железа или редукция Fe(III) в составе силикатов.

Как видно из табл. 1, во всех вариантах оглеения происходит потеря как свободного (Δ(Fe₂O₃) дит > 0), так и силикатного железа (Δ(Fe₂O₃) сил > 0). Но размеры этих потерь не одинаковы в разных вариантах. Только при застойном режиме влажности у лёссовидного бескарбонатного суглинка потери свободного железа больше, чем силикатного (0.67% > 0.40%). Значит в этих условиях редукция (гидр)оксидов железа доминирует. Но во всех остальных вариантах потеря силикатного Fe гораздо выше, чем свободного. Она достигает 5-6-кратного различия при промывном режиме опыта с лёссовидным бескарбонатным суглинком и флювиогляциальным песком. Это явление мы объясняем преимущественным распадом слоистых силикатов. Зайдельман (1992) связывает снижение содержания илстых частиц в

опыте при промывном режиме с лёссовидным суглинком с лессиважем илистой фракции (уменьшение ее содержания составило 8%). Однако убедительных доказательств в пользу лессиважа не представлено. Обогащение нижнего слоя породы илом не отмечено. Кроме того, нужно обратить внимание еще на одно обстоятельство. Оглеение и лессиваж относятся к процессам, развивающимся с разной скоростью. Козловский (2003) относит оглеение к быстрым процессам с характерным временем до 10 лет. Действительно, в опыте Зайдельмана за два года за счет оглеения произошли видимые изменения в морфологии пород. Лессиваж илистой фракции, относится к среднескоростным процессом с характерным временем от 10 до 100 лет (Козловский, 2003). Таким образом, есть серьезные основания усомниться в развитии лессиважа за короткий срок опыта, и можно отнести наблюдаемый эффект снижения содержания ила, хотя бы частично, за счет быстрого процесса распада слоистых силикатов.

Обратимся теперь к другому вопросу – о связи силикатного обезжелезнения с редуционным распадом глинистых минералов. Опыт Зайдельмана позволяет проанализировать эту связь, поскольку определен гранулометрический состав пород. В табл. 1 внесено два столбца: содержание илстых частиц менее 1 мкм и приращение количества ила ДИл в результате моделирования переувлажнения. Оказалось, что приращение содержания илстых частиц может быть как положительным, так и отрицательным. В трех вариантах отмечается снижение содержания илстых частиц, вероятно, за счет редуционного распада слоистых силикатов. Распад кристаллической решетки слоистых силикатов шел особенно интенсивно в условиях кислой реакции и промывного режима увлажнения, так как эти условия обеспечили возможность кислотного гидролиза силикатов и удаление продуктов распада из сферы реакции. В остальных трех вариантах содержание илстых частиц увеличилось за счет распада Fe-цемента микроагрегатов.

Построим зависимость приращения количества илстых частиц от размеров потери силикатного железа $\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сил}}$. Как видно из рис. 8, для трех пород выявлена обратная зависимость: увеличение потерь силикатного железа влечет за собой снижение содержания илстых частиц. Эта обратная связь отчетливо выражена для суглинков и слабо – для песка, где содержание илстых частиц ничтожно. Эта обратная связь, вероятно, обусловлена распадом илстых частиц за счет потери силикатного железа при оглеении в условиях

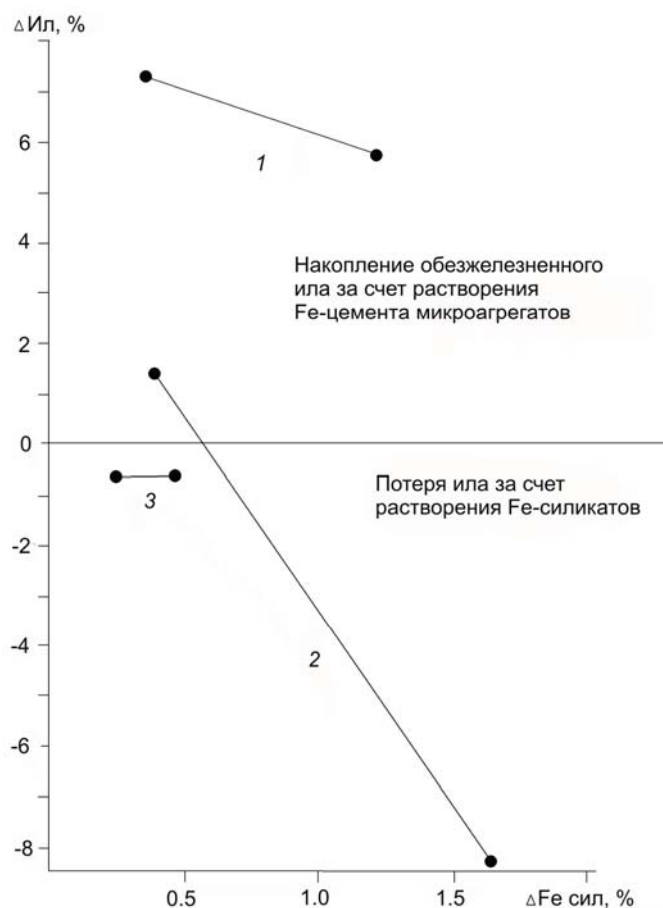


Рис. 8. Зависимость приращения содержания илестых частиц ($\Delta\text{Ил}$) от потери силикатного железа ($\Delta\text{Fe сил}$) в результате оглеения моренного (1) и лёссовидного (2) суглинков и песка (3). Исходные данные Зайдельмана (1992).

промывного режима в опыте. Но в природных условиях у глинистых почв чаще всего проявляется утяжеление состава оглеенных горизонтов за счет разрушения Fe-цемента, высвобождающего слоистые силикаты. Утяжеление достигает 12% в оглеенных почвах на пермской карбонатной глине по сравнению с породой. В почвах, где роль Fe-цемента ниже, меньше и приращение содержания ила (2%), как это имеет место в оглеенных горизонтах почв на кислой моренной глине или лёссовидной глине (Зайдельман, 1991).

В отличие от редукции (гидр)оксидов железа, редукционный распад слоистых силикатов сопровождается явлениями несвойственными оглеению. Как уже отмечалось, вместо утяжеления гранулометрического состава (как при классическом оглеении) происходит его облегчение за счет разрушения части глинистых минералов. Такое явление обнаружено в поверхностно-глеевой суглинистой почве, образовавшейся в кустарниковой тундре (Слобода, 1980). Под влиянием элювиально-глеевого процесса алюмосиликатные минералы разрушаются, а продукты их распада выносятся из профиля. В результате в оглеенном горизонте снижается содержание илестых частиц по сравнению с породой от 28 до 8-10%.

Обратимся к опыту изучения состава глинистых минералов в гидроморфных почвах. Таких данных немного. Рассмотрим исследования, выполненные под руководством Т.А. Соколовой в таежных почвах на территории Центрально-лесного государственного биосферного заповедника (Тверская обл.).

Изучали профили подзолистых почв разной степени гидроморфизма (Регуляторная роль..., 2002; Соколова и др. 2004). Морфоны гор. $A2_{\text{ih}}$ и $A2_{\text{бел}}$ в торфянисто-подзолисто-глееватой почве по сравнению с морфонами, имеющими палевые и охристые тона окраски подзолистой почвы, содержат значительно меньше хлоритизированных структур и больше лабильных компонентов. Предполагается, что указанные различия в минералогии связаны с тем, что светлые морфоны, развивающиеся в условиях пониженного редокс потенциала, имеют более

кислую реакцию (pH водный = 4.2-4.4) и богаче наиболее агрессивными органическими кислотами, чем палевые и охристые, что способствует трансформации слюд и илитов.

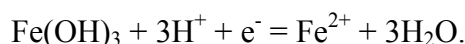
Влияние протонирования и комплексообразования являются универсальными факторами, влияющими на все слоистые силикаты. Влияние редукции ощутимо только для глинистых минералов, обогащенных Fe(III), и тогда вклад биогенной редукции в растворение минералов может быть решающим (особенно в нейтральной среде). Это убедительно показано на примере (гидр)оксидов железа (Водяницкий, 2006). Вклад в их растворение трех факторов отвечает ряду: химическая редукция > комплексообразование > протонирование. Влияние биоты не меняет последовательности, а только усиливает отрыв редукции от остальных факторов. Если экстраполировать полученный ряд факторов на Fe(III)-содержащие слоистые силикаты, то можно предположить, что характер их превращения в нейтральной среде оглеенных горизонтов будет иной, чем в описанных кислых элювиальных горизонтах торфянисто-подзолисто-глееватой почвы.

Данный гидроморфный процесс минералогически и химически отличается от классического оглеения и требует особого наименования и индексации диагностического горизонта. По сути дела новая разновидность оглеения выражается в редукционном метаморфизме Fe(III)-филлосиликатов, который можно кратко обозначить как «силикатообезжелезнение». Соответствующему горизонту дадим индекс GsdF.

Глава 3. ПРОЯВЛЕНИЕ ЗАБОЛАЧИВАНИЯ В ПОЧВАХ РАЗНОЙ ТЕКСТУРЫ

Обсудим роль гранулометрического состава в реакции почв на переувлажнение. Рассматривая проявление заболачивания в почвах лесной зоны, Зайдельман (1998) отделяет почвы на тяжелых (су)глинистых породах от почв на легких (су)песчаных породах. Для такого различия есть все основания. Например, образование ортзандов и рудяков характерно только для легких почв, образование железистых ортштейнов – для тяжелых почв. Имеются различия в цвете. У глеевых песчаных горизонтов в отличие от (су)глинистых не яркая синевато-сизая окраска, а белесая со слабым голубоватым, сизоватым оттенком. Такая окраска глеевых песчаных горизонтов обусловлена потерей зернами кварца железо-глинистых пленок.

Имеются принципиальные различия и в химических свойствах оглеенных горизонтах почв разной текстуры. В (су)глинистых почвах с увеличением степени увлажнения снижаются актуальная, обменная и гидролитическая кислотности (Зайдельман, 1998). Вероятно, это происходит, хотя бы отчасти, за счет редукционного растворения гидроокиси железа согласно реакции:



В ходе растворения одной молекулы гидроокиси железа расходуется три протона, что влечет за собой соответствующее снижение кислотности почвы.

Напротив, в легких почвах активного водообмена заболачивание сопровождается увеличением активной и потенциальной кислотности. Зайдельман (1998) объясняет это интенсивным выщелачиванием оснований и накоплением грубого гумуса. Легкие почвы отличаются низкой буферностью за счет небольшого содержания глинистых частиц и гумуса. В результате в легких почвах величина pH (и некоторые другие свойства) определяются химическим составом грунтовых вод, а не составом самой почвенной массы, как в заболоченных почвах тяжелого состава. Эти и другие различия указывают на необходимость различать заболоченные минеральные почвы разной текстуры на высоком таксономическом уровне.

Глей

Классическое оглеение свойственно почвам среднего и тяжелого гранулометрического состава. Действительно, Высоцкий в качестве термина «глей» взял украинское и южнорусское слово, означающее глину. Согласно Международной базе почвенных данных (Мировая коррелятивная база..., 2007, с. 203) глеесоли «отличаются средним и тяжелым гранулометрическим составом». Савич с соавт. (1999) подчеркивают рост дисперсности и липкости оглеенных горизонтов, что присуще почвам тяжелого гранулометрического состава. В Классификации почв России (Классификация и диагностика..., 2004) обращается внимание на тиксотропность глееземов, а при описании перегнойно-глеевых почв подчеркивается их формирование преимущественно на породах тяжелого гранулометрического состава. Распространение понятия глей на песчаные почвы противоречит сути глея как вязкой, глинистой, часто тиксотропной массы.

В условиях застоя влаги и плохого дренажа тяжелых почв причиной сизого цвета при заболачивании становится накопление Fe(II) преимущественно в сорбированной форме. Таким понимал глей А.А. Роде. В частности, Роде в примечании к перепечатанной статье Высоцкого (1962, с. 88) говорит следующее: «Наиболее характерной чертой оглеения является образование вторичных глинистых минералов, содержащих в себе закись железа, которая в такой форме довольно устойчива к процессам окисления. Эти минералы окрашены в зеленоватые, голубоватые, иногда даже синие тона, чем и определяют соответствующий цвет глея. Вынос железа в закисной форме часто сопутствует оглеению, но не является обязательным явлением».

Точка зрения А.А. Роде зафиксирована в статье «Глей» в Толковом словаре по почвоведению (1975): «Глей в современном понимании обозначает горизонт, измененный биохимическим восстановлением в условиях переувлажнения, наличия органического вещества и соответствующей микрофлоры. В окраске преобладает зеленоватый, голубоватый

или сизый цвет» (с. 62). То же самое сказано в современном Словнике (Большаков и др., 2004). Как видно, в этой формулировке нет упоминания об обезжелезнении горизонта.

Внесем изменения в формулировку глея. Во-первых, представление о «биохимическом восстановлении» отражает уровень науки 70-х годов прошлого века. Сейчас выявлена огромная роль железоредуцирующих бактерий, о чем говорится в нашей книге. Поэтому в определении глея надо добавить биологическое восстановление. Во-вторых, из характеристики глея следует исключить зеленоватый цвет, поскольку позеленение может быть связано не с восстановительными, а с окислительными процессами, как это убедительно показал Корнблум (Козловский, Корнблум, 1972), выдвинув концепцию «оливизации». В-третьих, необходимо выделить эффект обезжелезнения для одного из видов глея. В-четвертых, следует различать характер обезжелезнения огленного горизонта: потери Fe за счет (гидр)оксидов железа или Fe(III)-содержащих слоистых силикатов. И, наконец, в-пятых, следует ограничить оглеение почвами среднего и тяжелого гранулометрического состава. Дадим уточненное определение глея и процесса оглеения.

Глей обозначает горизонт среднего и тяжелого гранулометрического состава, измененный биохимическим и биологическим восстановлением в условиях переувлажнения, наличия органического вещества и соответствующей микрофлоры. В окраске преобладает голубоватый или сизый цвет. В зависимости от характера превращений соединений железа глей разделяется на два вида: обезжелезненный (Gdf) преимущественно при промывном режиме влажности и редуцированный (Gr), включающий образование Fe(II)-соединений, преимущественно при застойном режиме.

Обезжелезнение протекает по-разному в зависимости от степени исходного оксидогенеза в почве. В почвах с развитым оксидогенезом глеевое обезжелезнение захватывает преимущественно (гидр)оксиды железа, что приводит к резкому изменению цвета горизонта от теплых тонов до холодных сизых тонов и повышению содержания илстых частиц за счет растворения Fe-цемента микроагрегатов. В тяжелых почвах с неразвитым оксидогенезом глеевое обезжелезнение захватывает преимущественно Fe(III)-содержащие слоистые силикаты, что мало сказывается на цвете огленного горизонта, но приводит к сокращению содержания илстых частиц.

Таким образом, мы учитываем две концепции глея: обезжелезненного, по Высоцкому, и редуцированного, содержащего Fe(II)-соединения, по Роде. В природных условиях встречаются оба вида глея. Предпринятая дифференциация, желательна не только для классификационных, но и для сельскохозяйственных и экологических целей, поскольку свойства двух видов оглеенных горизонтов меняются по-разному.

Редукционная точка зрения принята международным обществом почвоведов. В Международной базе почвенных данных глей Gr идентифицируют на основании низкого значения показателя парциального давления водорода $pH < 19$, полученного для реакции редукции $Fe(OH)_3$ до Fe^{2+} . Следует обратить внимание, что редуцированный глей образуется в особых условиях, при застое влаги в депрессиях или на бессточных равнинах, куда поступает Fe с грунтовой водой. В результате почвенный профиль характеризуется не обезжелезнением, а наоборот – ожелезнением. Таковы отличительные черты редуцированного глея, содержащего Fe(II)-минералы.

Ареноаквазем

Песчаные почвы с признаками гидроморфизма следует отделить от тяжелых, истинно глеевых, предложив для них новое название «ареноаквазем», от лат. *arena* – песок.

В России и Белоруссии переувлажнение легких почв наиболее ярко проявляется в полесьях – флювиогляциальных низменностях, почвенный покров которых формируется в условиях неглубокого залегания грунтовых вод разного химического состава: пресных, железистых или карбонатных. В профиле заболоченных легких почв часто образуется ортандовый горизонт, под которым лежит глеевый горизонт. В профиле аллювиальных легких почв формируются плиты рудяка, содержащие до 10% Fe и даже выше. Ниже плиты располагается слой сизого оглеенного песка.

Другая особенность ареноаквазема – образование в нем самостоятельных Fe(II)-минералов. Один из них «грин раст» в Международной базе почвенных данных фигурирует как типоморфный минерал редуцированного глея (World reference... 1994, 1998).

Между тем, обнаружить грин раст можно не в любых гидроморфных почвах. Доказано, что он образуется в ареноакваземах белорусского полесья, определяя сизый цвет песка, лежащего под рудяковыми плитами (Ковалев, 1985). Кроме того, грин раст формирует скопления при окислении сидерита FeCO_3 в залежи торфа. Накопление «зеленой массы» идет через фазу окисления ионов Fe^{2+} в растворе. Чем дольше идет этот процесс, тем меньше остается светлого сидерита и больше накапливается гидроксидов железа смешанной окисленности. Кроме грин раста в общей минеральной массе торфа присутствуют зерна гетита, а также фитоморфозы магнетита. Пересчет данных химического состава тонкой фракции (< 0.01 мм) на минералы в торфах Белоруссии дал следующие результаты: 73% грин раста, 11% гидромагнетита $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 14% фосфата железа и только 2% остаточного сидерита (Ковалев, 1985). Таким образом, из грин раста состоит основная часть минеральной зеленой массы торфа.

Важно подчеркнуть, что грин раст (в торфяной толще на месте окисления сидерита или в песке под рудяковой плитой) формируются только в отсутствие глинистых минералов, поскольку многие глины способны поглощать Fe. Другими словами, для грин раста благоприятна минералогически пассивная среда: либо толща торфяника, либо песок. Поэтому образование грин раста не возможно в оглеенных почвах тяжелого гранулометрического состава, где Fe^{2+} входит в решетку слоистых силикатов. Это уточнение следует внести в Международную базу почвенных данных, где грин раст фигурирует в качестве типоморфного минерала переувлажненных почв независимо от их текстуры.

Глава 4. ОЛИВИЗАЦИЯ И ГИДРОПОЛИОЗАЦИЯ

Почвенные горизонты с оливковой, зеленоватой окраской традиционно считались глеевыми. На генетические различия окраски сизых (голубовато-серых) и оливковых горизонтов обращалось мало внимания. Оливковые и сизые тона в равной степени ассоциировались с развитием глеевого процесса (Высоцкий, 1962; Зайдельман, 1992; World reference..., 1998). Но некоторые авторы обращали внимание на различие окраски переувлажненных почв. Детально изучая влияние оглеения на цвет почв, Карманов (1974, с. 107) выявил, что «под общим термином «оглеение» рассматриваются существенно разные процессы, неодинаково влияющие на спектральную отражательную способность почв». У некоторых глеевых горизонтов голубоватый тон неустойчив, он резко и быстро изменяется в окислительных условиях. У других почв холодная окраска изменяется мало. Моделирование показало, что зеленая окраска становится устойчивой после обработки в восстановительной среде образца монтмориллонита, предварительно насыщенного Fe. В природных условиях зеленая окраска долго сохраняется в глеевых подпахотных горизонтах некоторых тропических рисовых почв с тяжелым гранулометрическим составом. Эти наблюдения говорят о закреплении Fe в решетке смектитов.

Развивая идею дифференциации механизмов оглеения, Кауричев и Орлов (1982) показали целесообразность разделения почв с контрастным редокс режимом на почвы с кислым или щелочным глееобразованием. У болотно-подзолистых и глеевых почв подзолистого ряда с одной стороны, и у солодей и луговых солонцов с другой разные механизмы минеральной трансформации в условиях переувлажнения.

Детальное исследование причин различия холодных тонов горизонтов переувлажненных почв провел Корнблум (1967, 1978). Его данные показывают, что сизые и оливковые горизонты пойменных почв генетически различны, а диагностическое значение соответствующих окрасок неодинаково. Сизые горизонты образуются в переувлажненных почвах с развитием восстановительных процессов. При аэрации окраска сизых горизонтов меняется на бурую. Напротив, оливковая окраска устойчива только в окислительной среде и пропадает при усилении восстановительных процессов. Корнблум доказал, что оливковый цвет является собственным цветом глинистых минералов, лишенных железистых пленок, и обусловлен влиянием ионов Fe^{3+} в октаэдрической сетке глинистых минералов. Широко распространенное мнение об оглеенном, восстановленном состоянии оливковых горизонтов, по мнению Корнблума, должно быть отставлено. Нет сомнений, что оливковая окраска – это результат совместного действия переменных восстановительных и окислительных процессов и связана с временным переувлажнением (подобно Fe-Mn ортштейнам). При данном процессе в степных почвах в основном происходит перераспределение ресурсов железа между двумя его главными формами: Fe решетки слоистых силикатов и свободным Fe гидроксидов. Основным источником железа, поглощаемого решеткой силикатов, служат Fe гидроксиды. Внедрение железа в решетку происходит в форме Fe^{2+} при развитии весенних восстановительных процессов.

Поглощение Fe филлосиликатами – «оливизация» почв по Корнблуму (1967, 1978) – это почвообразовательный процесс, при котором тонкодисперсная минеральная часть почв (смектиты и иллиты) приобретает оливковую или зеленовато-серую окраску. Оливковая окраска устойчива в окислительной среде. Если она маскируется гумусовыми соединениями, то выявляется после их окисления перекисью водорода. Механизм оливизации – поглощение железа из состава бурых гидроксидных пленок октаэдрическим слоем 2:1 слоистых силикатов в виде ионов Fe^{2+} в восстановительной среде переувлажненных почв. После аэрации почв железо фиксируется в решетке в виде Fe^{3+} , и горизонт приобретает оливковый цвет (Козловский, Корнблум, 1972; Корнблум, 1978).

Оливизация, вызванная поглощением железа вакантными октаэдрическими позициями иллита, названа «глауконитовой»; она распространена в луговых солодах лиманов и подов. В отличие от глауконизации поглощение железа глинистыми минералами слитых почв Волго-

Ахтубы сопровождается потерей калия 2:1 пакетами. Этот процесс Корнблум называет «нонтронитизацией».

Развитие олививизации зависит от источников свободного железа в слитых горизонтах, которые весьма ограничены. Наряду с поглощением октаэдрической сеткой слоистых силикатов, часть свободного железа сегрегируется в конкреции. В результате ресурсы (гидр)оксидов железа, содержащиеся в материнской породе, полностью исчерпываются.

Значение олививизации для почвообразования определяется тем, что гидроморфная почва лишается свободных (гидр)оксидов железа, без изменения содержания тонкодисперсных частиц. Козловский (2003) рассматривает олививизацию как частный процесс в составе общего процесса «оглинивания» почв.

К сожалению, важные идеи Э.А. Корнблума 40-летней давности были забыты. В настоящее время в соответствии с современной Классификацией почв России (2004) выделяется отдел неглеевых гидрометаморфических почв. Почвы отдела характеризуются наличием темногумусового или перегнойного горизонта, постепенно переходящего в специфический гидрометаморфический горизонт, в котором, несмотря на регулярное переувлажнение, нет обычных цветовых признаков глея в виде сизых и голубых пятен. Окраска гидроморфных горизонтов стальная или оливковая.

Отдел гидрометаморфических почв, включает гумусово- и перегнойно-гидрометаморфические, а также агрогумусово- и агроперегнойно-гидрометаморфические почвы. Гидрометаморфический процесс наблюдается в степных и лесостепных почвах с нейтральной или слабощелочной реакцией среды; соответствующему горизонту придан индекс Q. Гидрометаморфические горизонты выделяются также на подтиповом уровне в других степных почвах: в солонцах, черноземах и т.п. Вероятно, гидрометаморфический процесс по своей природе сложный и неоднозначный, поскольку гидрометаморфические горизонты характеризуются как оливковым, так и серым (стальным) цветами, имеющими генетические различия. Оливковая окраска отмечена в переувлажненных черноземах или темных слитых почвах. Хитров (2006) выявил гидрометаморфические горизонты оливкового цвета в черноземовидных слитоземах Предкавказья с тяжелым гранулометрическим составом и с преобладанием среди глинистых минералов смектитов, что вполне согласуется с концепцией олививизации. В такого рода почвах оливковая окраска обеспечивается за счет ферритизации слоистых силикатов. Эти почвы следует выделить из большой неоднородной группы гидрометаморфических почв, придав им генетически обусловленное название «оливизированных» с соответствующим индексом диагностического горизонта «Ol». Описание «оливизированных» почв, следует дополнить характеристикой гранулометрического состава (тяжелый состав). Исходя из сути олививизации, можно сказать, что данный горизонт характеризуется накоплением феррисиликатов.

У других гидрометаморфических почв, в частности солонцов, окраска стальная или серая, если не становится оливковой после окисления гумуса пергидролем. Химия и минералогия этого процесса в этих серых почвах пока изучена недостаточно, во всяком случае, хуже, чем олививизация слитых почв черноземного ряда. Таким образом, большую группу степных переувлажненных минеральных почв можно разбить на две: оливизированные и собственно гидрометаморфические. При этом морфологически нейтральное название «гидрометаморфические» почвы лучше заменить на вполне определенное в цветовом отношении понятие «гидрополиозированные» почвы. Название этого термина включает греческое слово «полио» – серый. Приобретение почвой серой окраски часто обусловлено действием гумуса, но в гидроморфных почвах – и за счет минеральной части; такая вероятность выше при светло-серой окраске горизонта, чем темно-серой. Количественно характеризовать степень полиозации почвы удобно в оптической системе CIE- $L^*a^*b^*$, подробнее о ней сказано ниже. Сейчас только отметим, что степень полиозации выражается через светлоту L^* при условии, что краснота $a^* \rightarrow 0$ и желтизна $b^* \rightarrow 0$. Полиозация гидроморфных почв характеризуется высокой светлотой $L^* > 55$. При более низких значениях светлоты свое влияние оказывает гумус.

В заключение представим все варианты изменения форм соединений железа в переувлажненных минеральных почвах в виде схемы (рис. 9). Как видно, развитие переувлажнения зависит от степени оксидогенеза Fe в почве. Высокое развитие оксидогенеза Fe условно характеризуется долей свободного железа от валового $K_{св} = Fe_{св} : Fe_{вал} > 0.3$. У большинства переувлажненных минеральных лесных и степных почв переменный редокс режимом; при этом окислительный этап может влиять или не влиять на морфологию оглеенных горизонтов.

Влияние оксидогенеза становится морфологически значимым в случае образования пятен ферригидрита на сизой обезжелезненной матрице или морфологически не значимым в случае образования рассеянных частиц желтого гетита с низкой красноцветностью. В почвах со слабо развитым оксидогенезом редуцируется структурное Fe филлосиликатов, что приводит к их обезжелезнению и даже к распаду частиц глинистых минералов.

Оливизация характерна для степных почв тяжелого гранулометрического состава и с неразвитым оксидогенезом железа. Оливизированные слитые горизонты при сезонном

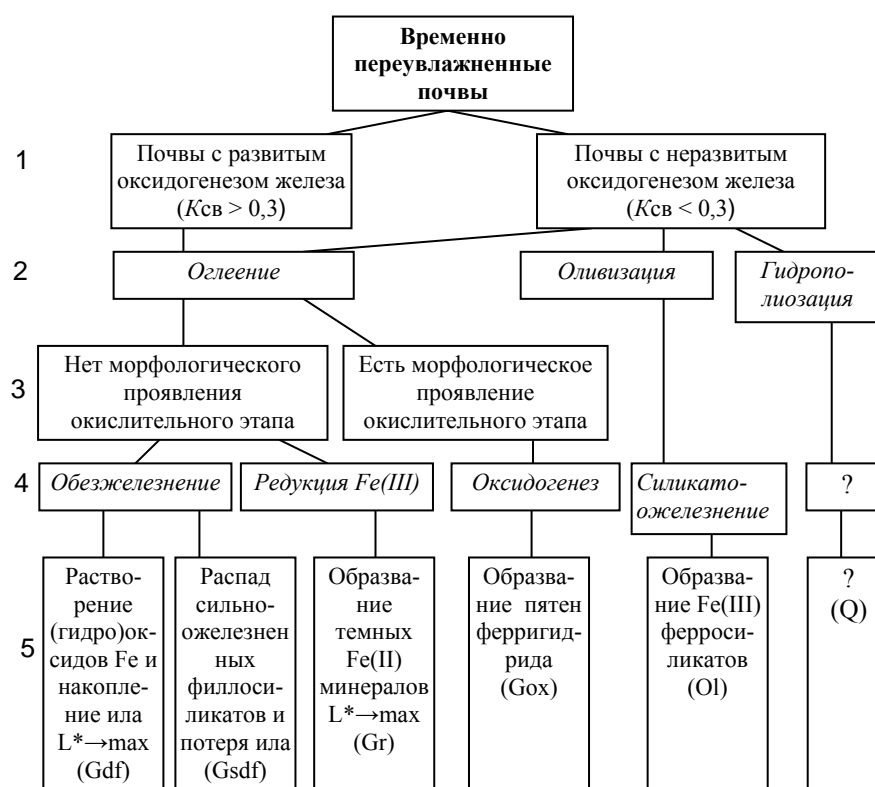


Рис. 9. Схема превращения железа в переувлажненных тяжелых минеральных почвах 1 – степень развития исходного оксидогенеза в почве; 2 – процесс гидроморфизма; 3 – проявление окислительного этапа; 4 – превращение соединений железа; 5 – изменение свойств гидроморфных почв и индексы горизонтов.

подъеме редокс потенциала буреют за счет образования гидроксидов железа. Гидрополиозация характерна для степных засоленных почв с неразвитым оксидогенезом железа.

Глава 5. ОКСИДОГЕНЕЗ Fe В ПЕРЕУВЛАЖНЕННЫХ ПОЧВАХ

Явление оксидогенеза в переувлажненных почвах как будто противостоит самой сути редуктоморфного процесса. Действительно, (гидр)оксиды железа в глеезолях отрицаются в проекте WRB, так как противоречат сизому цвету горизонта. Но факты говорят о том, что (гидр)оксиды железа сохраняются под прикрытием Fe(II)-соединений (Roden, Zachara, 1996). Более того, в период увеличения E_h (гидр)оксиды железа даже синтезируются из Fe(II), образуя окисленный глей Gox. Образование Fe-гидроксидов характерно не только для автоморфной почвы, но и гидроморфной, где они появляются в периоды усиления аэрации.

При рассмотрении основных элементарных почвообразующих процессов Козловский (2003) связывает их в пары: гумусонакопление – дегумификация, засоление – рассоление, уплотнение – разуплотнение, и, наконец, оглеение – окисление. Такое объединение учитывает обратимый, часто сезонный характер упомянутых почвенных явлений. Исходя из этого, при диагностике переувлажненных минеральных почв эти два взаимосвязанных процесса следует рассматривать как единое целое. Поэтому данная глава посвящена оксидогенезу железа – процессу, который имеет свою специфику в переувлажненных почвах.

Рассмотрим механизмы синтеза Fe(III)-минералов в переувлажненных почвах. Нами составлена схема (рис. 10) образования гидроксидов железа из Fe(II). Их формирование в гидроморфных почвах рассматривается как сложный процесс, состоящий из нескольких стадий, включающих химическое и биологическое окисление Fe(II), гидролиз, комплексообразование и дегидратацию.

Общий путь синтеза минералов железа в гидроморфных почвах на рис. 10 представлен идущим через окисление или гидролиз Fe(II). В зависимости от того, какой из этих процессов (окисление или гидролиз) доминирует на начальной стадии, формируются две группы (гидр)оксидов. При гидролизе Fe(II), образуются грин раст или гидромагнетит – минералы, сохраняющие в своей структуре Fe^{2+} . В случае неустойчивости грин раста из него образуется лепидокрокит $\gamma FeOOH$. Однако не всегда грин раст превращается в лепидокрокит. Согласно Ковалеву (1985), в торфяно-болотной обстановке, где образуется грин раст, лепидокрокита нет. Наличие органического вещества и карбонатов способствует длительному сохранению грин раста с частичной его раскристаллизацией до гетита.

Окисление Fe^{2+} приводит к формированию другого ряда гидроксидов. При этом сопряженное окисление Mn^{2+} способствует образованию фероксигита $\delta FeOOH$, обычно марганцевистого.

Окисление и гидролиз Fe(II) приводят к образованию $Fe(OH)_3$. Неустойчивая гидроокись железа превращается либо в метастабильный ферригидрит, либо в стабильный гетит

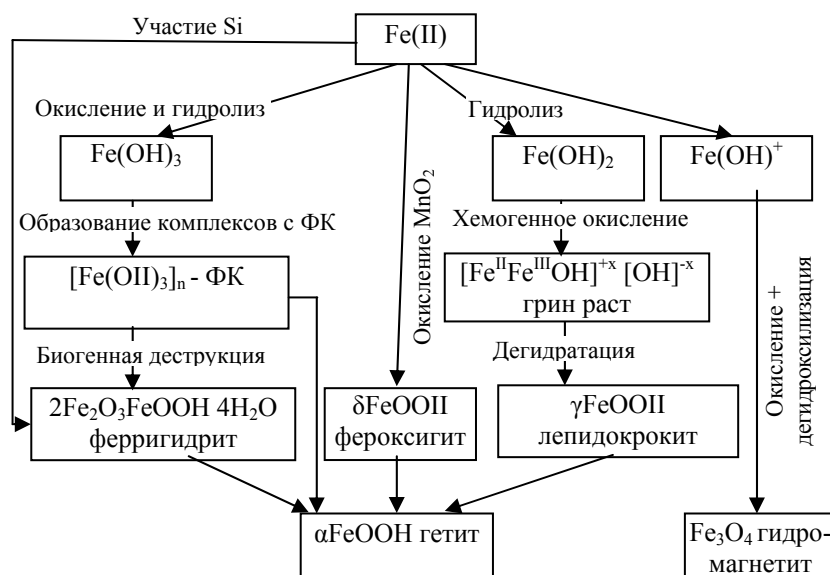


Рис. 10. Возможные пути образования (гидр)оксидов железа из Fe(II) в гидроморфных почвах.

αFeOOH . Образованию ферригидрита способствует высокая концентрация в растворе Si, который входит в виде примеси в состав этого гидроксида. Гетит как самый стабильный гидроксид образуется в результате старения всех других видов гидроксидов.

Гидроксиды железа образуются в оглеенных горизонтах в период подъема редокс потенциала E_h , причем в разной форме. Во-первых, в составе железо-марганцевых ортштейнов. Во-вторых, в плазме почвы. Здесь возможны варианты. Гидроксиды железа могут рассеяться среди частиц мелкозема, и тогда они мало влияют на цвет оглеенного горизонта. В других условиях они формируют скопления – красно-бурые пятна на сизой матрице глея. Окислительный этап, обеспечивающий те или иные морфологические особенности, имеет значение для диагностики переувлажненных почв.

Фероксигит. Наиболее часто фероксигит δFeOOH образуется в условиях переменного редокс режима в составе железо-марганцевых ортштейнов. Подробно диагностическое значение состава этих ортштейнов отражено в главе 7.

Прежде считалось, что гидроксиды железа в ортштейнах представлены только гетитом (Бабанин и др., 1995). В последние годы с использованием электронной просвечивающей микроскопии доказан разнообразный набор гидроксидов железа, включая фероксигит (Водяницкий, Лесовая и др., 2003).

Мы анализировали встречаемость различных гидроксидов железа в составе мелкозема и Fe-Mn ортштейнов ряда почв лесной зоны европейской части России (Водяницкий, Лесовая и др., 2003). Развитию гидроксидогенеза железа в этих почвах способствуют высокая подвижность Fe в период сезонных восстановительных процессов и влияние органических кислот на разрушение Fe-силикатов и оксидов железа. Известный почвоведом типоморфизм железа в лесных ландшафтах проявляется преимущественно в синтезе гидроксидов, но не оксидов. По распространенности в мелкоземе лесных почв гидроксиды располагаются в ряд: гетит > фероксигит > ферригидрит > лепидокрокит (рис. 11).

В конкрециях содержание гидроксидов выше, чем в мелкоземе. Наши данные показали, что все 100% конкреций содержат те или иные гидроксиды железа. Следовательно, в конкрециях гидроксидогенез железа реализуется полнее, чем в мелкоземе, где доля образцов, содержащих гидроксиды железа, ниже – 82%. По распространенности в конкрециях лесных почв гидроксиды располагаются в следующий ряд: фероксигит > гетит > лепидокрокит \approx ферригидрит. Этот ряд отличается от ряда встречаемости гидроксидов железа в мелкоземе лесных почв, в первую очередь, за счет доминирования фероксигита. Следует отметить также, что в конкрециях чаще, чем в мелкоземе образуются лепидокрокит и ферригидрит. Как видно, основным гидроксидом конкреций является Mn-фероксигит, как правило, биогенный.

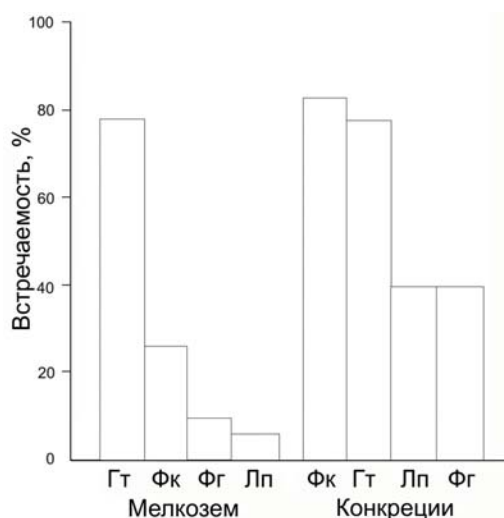


Рис. 11. Гистограммы распределения гидроксидов Fe (Гт – гетита; Лп – лепидокрокита; Фг – ферригидрита; Фк – фероксигита) в мелкоземе и конкрециях лесных почв.

По основному гидроксиду железа молодые фероксигитовые ортштейны, доминирующие в одних горизонтах можно отличать, от старых, где фероксигит полностью или частично

перешел в гетит; гетитовые ортштейны доминируют в других горизонтах. Очевидно, что наличие фероксигитовых ортштейнов отражает современную контрастную редокс обстановку, тогда как присутствие гетитовых ортштейнов – контрастную обстановку, существовавшую в прошлом.

В кислых почвах окисление Fe(II) ускоряют железоокисляющие микроорганизмы. В последние годы показано, что Mn(II) влияет на тип (гидр)оксидов железа (Ebinger, Schulze, 1989). Широкое распространение марганецсодержащего фероксигита в марганцево-железистых конкрециях кислых почв обязано именно влиянию Mn(II), поскольку чистый фероксигит химически синтезируется только в щелочной среде (Гипергенные окислы..., 1975).

Лепидокрокит. Лепидокрокит γFeOOH часто рассматривают как минералогический индикатор гидроморфных условий (Schwertmann, Taylor, 1977). В лаборатории лепидокрокит образуется за счет быстрого окисления грин раста. Лепидокрокит очень часто встречается в переувлажненных рисовых почвах Японии, но обычно отсутствует в таковых юго-восточной Азии (Breeman, 1988). Причина отсутствия лепидокрокита может заключаться в повышенной кислотности многих тропических рисовых почв, включая Юго-Восточную Азию. Так, в рисовниках Бангладеш вместо лепидокрокита образуются бурые пятна алюмогетита, содержащего 5-13% Al. Тейлор и Швертман (Taylor, Schwertmann, 1978) показали, что алюминий ингибирует образование лепидокрокита при окислении растворенного Fe^{2+} и благоприятствует синтезу гетита. Высокий уровень CO_2 , характерный для кислых рисовых почв, также способствует образованию скорее гетита, чем лепидокрокита.

Ферригидрит. В результате синтеза ферригидрита $\text{FeOOH}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ цвет огненного горизонта меняется. Морфологически это проявляется в виде ярких красно-желтых пятен, образующихся на сизой матрице. Часто пятна дают мраморовидную окраску и тогда горизонт обозначают Gmr. Но с точки зрения редокс процессов особый характер расположения слоев с разным цветовым тоном (дающий мраморовидность) не имеет значения. Имеет значение подъем E_H на окислительном этапе. Будем называть все эти гидроксидсодержащие формы глея «окислительными» с индексом Gox. Вероятно, такие красно-желтые пятна образуются на микроокислительных барьерах, за счет биогенного превращения Fe(III) в ферригидрит. Таким образом, глей окисленный Gox образуется в условиях переменного редокс режима за счет осаждения Fe в виде ферригидрита на окислительных микробарьерах в пределах огненного горизонта.

Ранее ферригидритовая охра в ручьях детально описана Чухровым (Гипергенные окислы..., 1975). Но химия и биология охристых пятен в окисленном глеевом горизонте изучены плохо. Детальное исследование этих пятен современными методами позволит лучше понять природу окисленного глея – чрезвычайно распространенной формы оглеения в лесных и степных почвах.

Гетит. Образование термодинамически стабильного гетита αFeOOH имеет свою специфику в гидроморфных почвах. Считается, что в автоморфных почвах ферригидрит служит предшественником гематита (Гипергенные окислы..., 1975). Но в гидроморфных почвах ситуация меняется. Здесь большое значение имеет высокая концентрация Fe(II) в огненных горизонтах в определенные периоды времени. Трансформация ферригидрита в окисленном глее сильно зависит от присутствия Fe(II). В этом случае ферригидрит очень быстро превращается в гетит. Полупериод этой трансформации в лабораторных опытах занимает всего 6.4 ч при pH 7 (Yee et al., 2006). Fe(II) адсорбируется на поверхности ферригидрита и действует как редуцтант, перенося электроны к поверхностным атомам Fe(III). Редуцированные структурные атомы Fe(II) неустойчивы, окисляются и осаждаются в форме гетита. В противоположность огненным почвам, в автоморфных почвах тропиков ферригидрит без участия Fe(II) преобразуется в гематит медленно. Полупериод этой твердофазной трансформации в лабораторных опытах занимает 112 сут при pH 7 (Yee et al., 2006).

Влияние окислительного этапа на превращение железа и марганца наиболее ярко проявляется при образовании Fe-Mn ортштейнов в огненных почвах. Не так заметно влияет увеличение редокс потенциала E_H на формирование гидроксидов железа в плазме почвы. В

слабодренированных почвах разного генезиса оксидогенез железа в сухой период выражается в образовании рассеянных частиц гетита αFeOOH – слабого пигмента, не влияющего на сизый тон матрицы.

Это отчетливо установлено в аллювиальных почвах Предуралья. За счет низкой красноцветности новообразованный гетит почти не влияет на сизый тон оглеенных горизонтов. В этих горизонтах (g или G) доля условного красного пигмента низкая: (Немусл) < 0.1 , несмотря на высокое содержание свободного железа $> 1.0\%$ (Fe_2O_3)_{дит}. При таком высоком содержании свободного железа автоморфные лесные почвы отличаются явным бурым цветом с величиной красноты $a^* > (3-6)$ (Водяницкий, Шишов, 2004). Но в оглеенных почвах высокое содержание свободного железа не обеспечивает бурого цвета, благодаря низкой красноцветности гидроксидов железа или маскировке их частиц соединениями Fe (II). Например, в гор. АУg аллювиальной глеево-гумусовой оруденелой почвы катены Кама обнаружены ферроксигит, гематит и гетит. В гор. G" гумусово-глеевой тяжелосуглинистой почвы катены Бекрята содержится гетит; при этом содержание свободного железа достигает высокого значения – 3.3% (Fe_2O_3)_{дит} (Водяницкий, Васильев и др., 2006).

Таким образом, если в глее в окислительный период накапливается рассеянный гетит, то в силу его слабой пигментирующей способности сизый тон горизонта почти не меняется.

ЧАСТЬ 2. КРИТЕРИИ ГИДРОМОРФИЗМА ЛЕСНЫХ И СТЕПНЫХ ПОЧВ

Во второй части книги мы обсудим эффективность разных критериев гидроморфизма в лесных и степных почвах. В главе 6 изложены результаты работ, выполненных под руководством автора на почвах Предуралья. Эти исследования включали как полевые режимные наблюдения, так и лабораторный анализ минералов железа.

В главе 7 дан обзор наиболее известных критериев гидроморфизма, а также описан новый критерий, который апробирован на почвах разного генезиса.

Глава 6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЦВЕТОВЫЕ КРИТЕРИИ ОГЛЕЕНИЯ (НА ПРИМЕРЕ ПОЧВ СРЕДНЕГО ПРЕДУРАЛЬЯ)

Характеристика почв Среднего Предуралья и методы исследования

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 (Бабанин и др., 1995). Гематит неустойчив в гумидном климате среднего Предуралья. В условиях переувлажнения и обилия органического вещества, выступающего как источник энергии и электронный челнок (Lovley, 1987; Lovley, 2001; Lovley, Fraga et al., 1998), гематит редуцируется в периоды уменьшения E_h , а при его последующем увеличении Fe(II) окисляется до гидроксидов железа.

В качестве физико-химического критерия, характеризующего редокс режим почв, использовали отрицательный логарифм парциального давления водорода gH почвенного раствора. В Международной базе почвенных данных (World reference ..., 1998) для оглеенных почв принято значение $gH < 19$, отражающее актуальную (наблюдаемую в данный период) редукцию $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до Fe^{2+} . Такое низкое значение показателя gH характерно для почв тундры (Кауричев, Орлов, 1982). Когда редукция $\text{Fe}(\text{OH})_3$ прекращается в силу иссушения почвы, либо истощения источника Fe(III), т.е. недостатка Fe(III)-минералов с достаточно высокой энергией Гиббса ΔG° , либо в силу нехватки органического вещества как источника энергии для протекания этой эндотермической реакции, то показатель gH возрастает. Если в оглеенных горизонтах фиксируется $gH > 19$, то это означает, что морфологически мы фиксируем остаточный глей при создавшихся окислительных условиях в горизонте. Такой остаточный глей очень распространен в почвах лесной зоны.

Для понимания состояния оглеенных горизонтов необходимы режимные наблюдения. Целесообразно сопоставить содержание и состав (гидр)оксидов железа со значениями показателя gH почвенного раствора.

Ранее в почвах Предуралья с помощью электронной просвечивающей микроскопии обнаружили два основных гидроксида железа: гетит αFeOOH и ферроксигит δFeOOH , а также оксид – гематит $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Водяницкий, 2003; 2006). К сожалению, применявшийся метод микродифракции электронов качественный и не позволяет определить количество этих гидроксидов в почвах. Количественный метод мессбауэровской спектроскопии дает такую возможность, но с определенными ограничениями: определить содержание ферроксигита можно только при глубоком охлаждении образца до гелиевой температуры (4 К). Количество же достаточно крупного и упорядоченного гетита можно определить и при комнатной температуре. Это и было нами выполнено, что позволило оценить влияние гидроморфизма почв на степень развития гидроксидогенеза железа в форме образования гетита.

Объекты исследования. Изучали почвы (4 катены) разной степени гидроморфизма центральной части Пермского края, сформировавшиеся на современном и древнем аллювии.

На древнеаллювиальных отложениях надпойменных террас р. Кама изучали две катены. Первая катена Ласьва (Краснокамский р-н) представлена разрезами песчаных агроземов (разр.1-2) и супесчаной дерновой глееватой почвой (разр. 3). Вторая катена Бекрята

(Краснокамский р-н) представлена тяжелосуглинистыми агродерново-подзолистыми (разр. 11-13) и тяжелосуглинистой гумусово-глеевой почвами (разр. 14). Протяженность катен 500-1000 м. Свойства этих почв описаны ранее (Водяницкий, Васильев и др., 2006).

Третья и четвертая катены представляют аллювиальные почвы. Третья катена расположена в пойме на правобережной части долины крупной р. Кама в г. Пермь и включает 3 разреза (41-43). Четвертая катена находится на правобережной части поймы малой р. Мулянка (левый приток р. Камы) в 5 км к югу от г. Пермь и включает 3 разреза (32-34). Протяженность каждой катены около 500 м. Почвы на современном аллювии внутри катен различаются по гранулометрическому составу и степени гидроморфизма. Характеристики этих почв даны ранее (Водяницкий, Васильев и др., 2006). Все четыре катены расположены в пределах Средне-Камской низменной равнины.

Методы исследования. Валовое железо определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе Tefa-6111.

Содержание свободных соединений железа по Мера-Джексону (Fe_2O_3)_{дит} определяли после двукратной обработки почвы дитионит-цитрат-бикарбонатом. Массовое отношение дитионит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: почва = 1 : 1. Один грамм дитионита растворяли в 100 мл буферного раствора. После фильтрации суспензии содержание Fe дит в растворе определяли с помощью атомной абсорбции на спектрофотометре ААС-3.

Определение органического углерода (C орг) в почве проводили по методу Тюрина.

Фазовый состав минералов Fe и Mn определялся на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100С. Использовался метод микродифракции электронов в сочетании с качественным определением состава той или иной фазы на микроанализаторе «Кевек» (Водяницкий, 2003).

Цвет почв исследовали 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. Образец массой 8-10 г насыпается в прозрачную кювету и уплотняется. Затем кювета вставляется в прибор и на нее направляется луч лампы. После каждой вспышки лампы кювета немного сдвигается для того, чтобы при последующей вспышке луч попадал на другой участок почвенного образца. В результате прибор снимает спектральную кривую с трех участков образца, а затем компьютер суммирует и усредняет полученную информацию о цвете почвы. Дальнейшая свертка информации о полной спектральной кривой с помощью компьютера выявляет вклад четырех основных цветов и светлоты в координатах системы CIE-L*a*b*.

Для изучения пигментирующей роли гумуса использовали двукратную обработку почвы 50% H_2O_2 . Первый раз почву обрабатывали при комнатной температуре, второй раз – на водяной бане.

Значения рН и E_H почвенного раствора измеряли в поле при естественной влажности в трехкратной повторности в верхних горизонтах почв в 2005 г. Использовали портативный рН-метр HI-9025 фирмы Hanna Instruments. Для измерения E_H применяли комбинированный редокс электрод с хлорсеребряным электродом сравнения HI 3230. Замеренные значения ЭДС приводили к E_H относительно водородного электрода. Для измерения рН использовали рН-электрод HI 1230. Измерения проводили главным образом один раз в декаду в свежевыкопанной прикопке в трехкратной повторности. Затем рассчитывали среднее значение показателей для каждого горизонта.

Расчет отрицательного логарифма парциального давления водорода rH вели по уравнению:

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

где $\theta = 2.3 RT/F$ – температурный коэффициент, значения которого брали из монографии Кауричева и Орлова (1982).

Информативное значение показателя парциального давления водорода rH

Сложилось общее мнение, что две важнейшие характеристики оглеения: показатель парциального давления водорода rH почвенного раствора и цвет почвы – должны

коррелировать между собой (World reference ..., 1998). Развитие оглеения, выражающееся в снижении гН, будет сопровождаться усилением сизого тона почвы. Попытки доказательства наличия прямой корреляции между показателем гН и цветовыми признаками оглеения предпринимались давно (Кауричев, Орлов, 1982).

Сейчас цвет почвы мы можем характеризовать более точно, чем ранее. В системе CIE- $L^*a^*b^*$ нарастание сизого тона отражается в снижении содержания условного красного пигмента Нем усл. Бурые горизонты отличаются высоким содержанием условного красного пигмента Нем усл > 0.1 , а сизые оглеенные низким – Нем усл < 0.1 .

Показатель гН почвенного раствора, определенный в полевых условиях, характеризует напряженность редокс процессов. Их связь с цветом почвы обусловлена реакциями восстановления (гидр)оксидов железа, что приводит к потере почвой красного или бурого тона, и приобретением сизого цвета. Таким образом, между значением гН и Нем усл в оглеенных почвах должна соблюдаться прямая статистическая связь.

Однако на практике возникает вопрос: какое значение гН, полученное в ходе режимных наблюдений, следует сравнивать с критическим (гН крит = 19)? При невозможности проведения режимных наблюдений, ответ на этот вопрос позволит установить, в какой период полевого сезона, можно получить наиболее представительные данные о показателе гН в лесных переувлажненных почвах.

Мы рассмотрели два варианта выбора критического уровня показателя в выборке: средний гН_{ср} или минимальный гН_{мин}. Среднее во времени значение гН_{ср} используют для группировки почв по редокс режиму, подразделяя их на почвы с господством окислительных или восстановительных процессов и на различные промежуточные варианты (Кауричев, Орлов, 1982). Минимальные значения гН_{мин} используют для классификационных целей реже, но есть основания полагать, что глеевые горизонты они будут идентифицировать точнее, чем средние значения.

Рассмотрим эффективность среднего значения показателя гН_{ср}, полученного за сезон режимных наблюдений. Усредненные средние значения показателя гН_{ср(ср)} оглеенных горизонтов в двух катенах составляют 30.7 в катене Бекрята, 31.4 – в катене Орлы и 29.5 – в катене Соболи. Они значительно выше рассчитанного для редукции Fe(OH)₃ (гН_{кр} = 19). Но самое главное, что бурые и сизые горизонты в двух катенах по значениям средних величин гН_{ср} различаются не существенно: значения *t*-критерия различия усредненных средних низкие и варьируют от 0.3 до 2.1 (табл. 2).

Рассмотрим теперь минимальные значения гН_{мин} для каждого из генетических горизонтов (табл. 3). Для почв катены Бекрята гН_{мин(ср)} = 29.8 в бурых горизонтах и 28.1 в сизых и темных горизонтах; величина *t*-критерия различия усредненных минимальных значений достигает 3.8, что достоверно при $P = 0.95$.

У почв катены Соболи в бурых горизонтах гН_{мин(ср)} = 27.9. Выборка сизых горизонтов по величине гН_{мин} оказалась весьма неоднородной. У большей части оглеенных гори зонтов ($n = 5$) минимальная величина показателя гН_{мин} = 25.2-28.8, составляя в среднем 26.9. Но в этой катене выявлены два оглеенных горизонта, где гН_{мин} опускается до 10.3-

Таблица 2. Средние величины показателя гН_{ср} в горизонтах почв Предуралья с разным содержанием условного красного пигмента Нем усл

Катена	Бурые горизонты (Нем усл > 0.1)	Среднее	Сизые и темные горизонты (Нем усл < 0.1)	Сред-нее	<i>t</i> -критерий
Бекрята	PY(31.5), ELBT(32.1)	31.8	PY(31.6), EL(31.4), PY(31.6), Elg(28.9), Aug(30.7), G(30.0)	30.7	2.1
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. Горизонты: PY – агросветлогумусовый, PU – агротемногумусовый, AU – темногумусовый, BM – метаморфический, BEL – переходный элювиальный, H – перегнойный, G – глеевый, EL – элювиальный, ELBT – переходный; C – материнская порода.

Таблица 3. Минимальные величины показателя гН_{мин} в горизонтах почв Предуралья с разным содержанием условного красного пигмента Нем усл

Катена	Бурые горизонты (Нем усл > 0.1)	Среднее	Сизые и темные горизонты (Нем усл < 0.1)	Среднее	t-критерий
Бекрята	PY(29.6) ELBT(30.0)	29.8	PY(29.1) EL(28.8) PY(28.9) Elg(26.9) Aug(27.9) G(26.7)	28.1	3.8*
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
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) AU(10.3) G(16.2)	26.1 13.2	1.5 4.8*

* Достоверно при $P = 0.95$.

16.2. Их отличие от бурых горизонтов достоверно при $P = 0.95$ (t -критерий = 4.8).

Таким образом, при свертке результатов режимных наблюдений средние значения гН оказываются менее информативными, чем минимальные для цели различения оглеенных и неоглеенных горизонтов. Связано это с тем, что в лесных почвах глей образуется не постоянно, а только в периоды уменьшения гН, а при увеличении гН горизонт может сохранять свой оглеенный облик. Поэтому минимальные значения показателя гН_{мин} лучше различают гидроморфные горизонты от автоморфных.

Эти результаты соответствуют литературным данным. Так, в лесотундровых почвах Приобья между степенью оглеения (морфологической) и интервалом гН имеется определенное согласие. Слабая глееватость почвы фиксируется при гН = 26-29; средняя – при гН = 24-27; сильная – при гН = 18-24 и глей редуцированный – при гН = 19-23 (Кауричев, Орлов, 1982). Видно, что критическое значение гН_{кр} = 19 больше согласуется с минимальным значением гН, чем с серединой интервала его варьирования. В более южных лесных регионах морфологические признаки оглеения также согласуются с минимальными величинами гН. Средние значения гН в оглеенных горизонтах гораздо выше 19, а к этому значению приближаются (да и те не очень близко) только минимальные значения гН. Таким образом, при характеристике глея в тундровых и, особенно, в лесных почвах надо использовать минимальные значения гН, полученные обычно в период весеннего переувлажнения и прогревания почвы. Именно тогда и формируется глей, сохраняя в той или иной степени свою морфологию в период летнего увеличения гН.

Зависимость редукции гематита от показателя парциального давления водорода гН_{мин}

Обезжелезнение в почвах на красноцветных отложениях среднего Предуралья выражается в потере гематита. В условиях переувлажнения литогенный гематит становится неустойчивым и растворяется за счет редукции. При изучении редукции естественно связать содержание гематита с величиной парциального давления водорода в почвенном растворе гН, полученной при режимных наблюдениях. Поскольку минимальное значение гН_{мин} более четко отражает развитие оглеения, чем среднее гН_{ср}, то в качестве аргумента используем именно минимальное значение показателя гН_{мин}. Теперь построим зависимость содержания Fe в составе гематита (определенного методом мессбауэровской спектроскопии) от величины гН_{мин} в почвах Предуралья (рис. 12).

Ожидаемая прямая связь Fe гем ~ гН_{мин} наблюдается только при низком содержании гематита: Fe гем < 1%. Вероятно, при низком содержании в почве частицы гематита оказываются тонкими и способными к быстрому редукционному растворению. Напротив, в почвах с высоким значением гН_{мин} гематита много, он более крупный и оказывается стабильным.

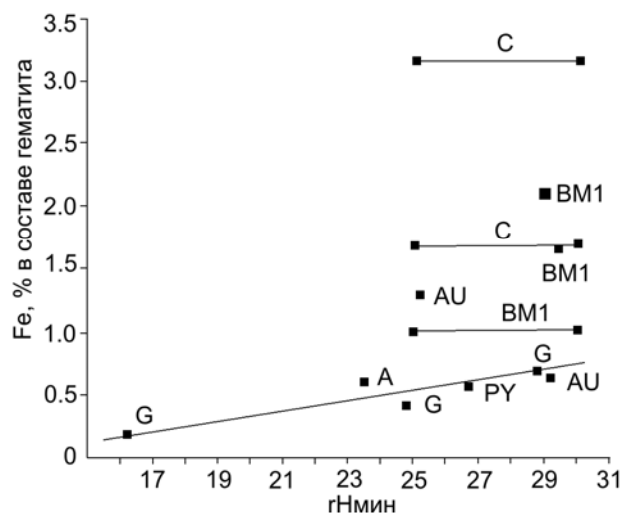


Рис. 12. Диаграмма зависимости содержания Fe в составе гематита от минимального значения редокс потенциала гНмин почвенного раствора.

Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что в почвах Предуралья частицы гематита полидисперсные. По величине эффективного магнитного поля разделим их на две группы: крупные с высоким значением Нэфф > 500 кЭ и мелкие с низким значением Нэфф < 490 кЭ. Теперь можно проследить, в какой последовательности редуцируются частицы гематита разной крупности, т.е. с разным значением величины эффективного магнитного поля Нэфф. Этот казалась бы теоретический вопрос имеет практическую значимость. В биологическом опыте (Roden, Zachara, 1996) получена прямая линейная зависимость редукции Fe(III) от удельной поверхности не зависимо от типа кристаллической решетки минерала (рис. 13).

Очевидно, при однородной минералогии железа, например, при одном только гематите в почве, его тонкие частицы растворяются быстрее, чем крупные. Поэтому в условиях застойного режима влажности можно ожидать, за счет остаточного накопления крупных частиц, увеличения их доли.

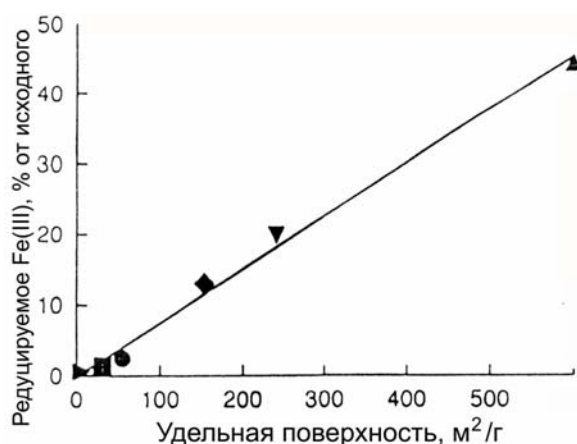


Рис. 13. Доля биоредуцируемого Fe(III) через 30 сут инкубации в зависимости от удельной поверхности (гидр)оксидов железа. Прямая линия представляет уравнение регрессии (Roden, Zachara, 1996).

В условиях промывного водного режима исследуемых почв Предуралья ситуация может быть сложнее, чем в модельном опыте в закрытом реакторе. Попытаемся разобраться в этой ситуации. Построим график зависимости доли крупных частиц гематита с Нэфф > 500 кЭ от логарифма содержания гематита, точнее – от содержания Fe в составе гематита ($\lg n$). В данных координатах опытные точки удовлетворительно аппроксимируются прямыми линиями (рис. 14).

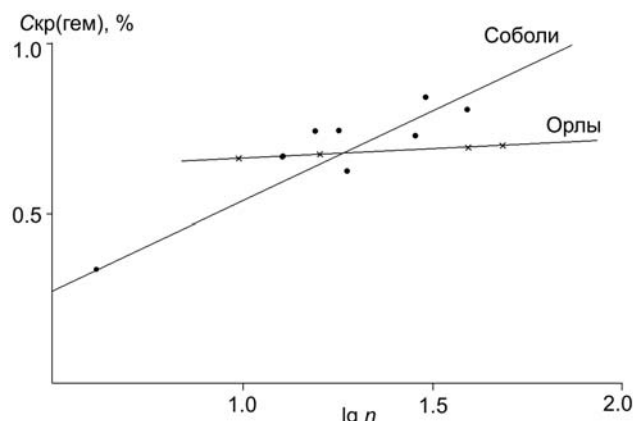


Рис. 14. Зависимость доли крупных частиц гематита и гетита (Скр) от логарифма доли Fe в их составе в почвах.

Получены две различные прямые зависимости Скр(гем) от $\lg n$. Прямой характер зависимости указывает на следующее. Очевидно, в почвах с промывным режимом сначала полностью растворяются тонкие частицы, а затем частично и более крупные, которые становятся тонкими. Это резко повышает долю тонких частиц за счет сокращения доли крупных в оглеенных горизонтах. Таким путем формируется прямая статистическая зависимость. В этом состоит главное отличие состояния почв Предуралья от объектов в закрытой системе, где биологическая редукция захватывает только тонкие частицы Fe(III)-минералов.

По углу наклона прямой можно судить об интенсивности растворения крупных частиц (гидр)оксидов железа в каждой катене. Видно, что в минимальной степени крупные частицы переходят в мелкие, судя по низкому значению коэффициента в уравнении регрессии в катене Орлы, и это подтверждается натурными наблюдениями: $\gamma_{\text{Нмин}} \rightarrow \text{max}$. Морфологически более значительное оглеение в катене Соболи согласуется с тем, что величины $\gamma_{\text{Нмин}}$ там ниже.

Таким образом, в почвах на красноцветных отложениях Предуралья редукционное растворение захватывает не только тонкие, но и крупные частицы гематита. В результате почвенный раствор обогащается Fe^{2+} , служащим материалом для синтеза гидроксидов железа. Так, в гидроморфных почвах идет смена минералов железа: литогенного гематита на педогенные гидроксиды железа.

Оптическая система CIE- $L^*a^*b^*$.

Описание цвета входит в число обязательных процедур как в Российской классификации почв (2004), так и в Мировой базе почвенных данных (World reference..., 1998). В Российской классификации принято словесное описание цвета почв. В Мировой базе данных цвет почв описывается в системе Манселла.

Предложенные ранее колориметрические системы: Манселла и МКО-31 – мало удобны для численной оценки цвета почв. В системе Манселла основная характеристика цвета – его цветовой тон Hue – выражена в полярных координатах, что неудобно. В системе МКО-31 (CIE- Uxy) величины красного (x) и зеленого (y) цвета почв варьируют очень незначительно, что затрудняет использование системы.

Разработанная в 1976 г система CIE- $L^*a^*b^*$ в декартовых координатах представляет собой универсальное цветовое пространство, в рамках которого четко выделяются цветовые различия почв разного генезиса (Barron, Torrent, 1986; Водяницкий, Шишов, 2004). Ось абсцисс характеризует степень красноты ($+a^*$) и зелености почвы ($-a^*$) от +100 до -100, ось ординат – степень желтизны ($+b^*$) и синевы ($-b^*$) от +100 до -100, точка в начале координат – серый цвет (рис. 15).

Третья ось, перпендикулярная плоскости a^*-b^* , определяет светлоту почвы L^* от 0 до 100. Для численной оценки цвета мы развили методику Баррона–Торрента (Barron, Torrent, 1986), основанную на анализе цвета большого набора гематитсодержащих почв. Согласно нашей методике (Водяницкий, Шишов, 2004), в начале определяется показатель красноцветности почвы $R(ab)$ в координатах a^*-b^* :

$$R(ab) = a \cdot (a^2 + b^2)^{1/2} / 7 b.$$

Затем по эмпирическому уравнению подсчитывается содержание в процентах условного красного пигмента Нем усл:

$$\text{Нем усл} = [R(ab) - 0.54] : 1.97.$$

Цветовые характеристики почвы зависят от пигментирующей силы и содержания каждого из основных пигментов. В своей работе Шейност и Швертман (Scheinost, Schwertmann, 1999) проанализировали большое количество

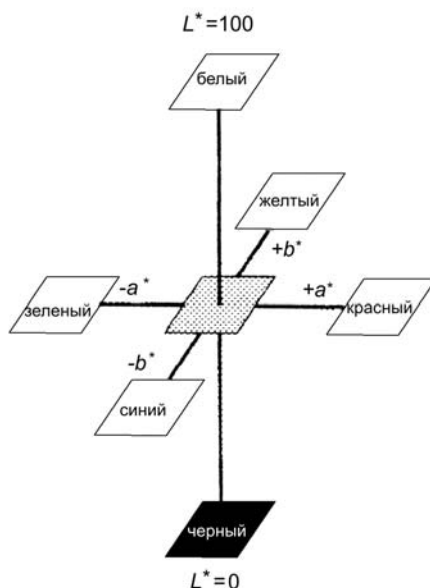


Рис. 15. Цветовое пространство в системе CIE-L*a*b* (Torrent, Barron, 2002).

($n = 277$) эталонных образцов минералов железа: гематита $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, маггемита $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, гетита αFeOOH , лепидокрокита γFeOOH , ферригидрита $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeOOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ферроксигита δFeOOH . Ориентировочное представление о ранге пигментирующей силы Fe(III)-(гидр)оксидов дает величина цветового тона. По этому показателю гидроксиды образуют ряд: гематит > ферроксигит > ферригидрит > гетит. Поэтому редуционное растворение гематита наиболее сильно снижает красноту оглеенных почв.

Оптических характеристик эталонных минералов железа в системе CIE-L*a*b* нам не известно. Поэтому мы определили оптические характеристики некоторых минералов железа и марганца (табл. 4).

Поскольку степень окристаллизованности и размеры частиц влияют на их цвет, то не удивительно, что у двух образцов гематита (I) и (II) цветовые характеристики различаются, особенно по степени желтизны b^* . Краснота гематитов варьирует меньше и достигает $a^* = 16.4-23.1$.

Гетит отличается значительной желтизной $b^* = 34.8$ и низкой краснотой $a^* = 6.4$. У смеси деферитизированной почвы с небольшим количеством гетита (< 5%) при высокой степени желтизны $b^* \gg 0$ присутствует зеленый компонент $a^* < 0$ (Barron, Torrent, 1986).

Таблица 4. Оптические характеристики некоторых минералов железа и марганца

Минерал	L^*	a^*	b^*
(Гидр)оксиды железа			
Магнетит Fe_3O_4	30.7	1.0	0.9
(I) Гематит $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	34.0	16.4	7.4
(II) Гематит $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	35.5	23.1	23.5
Гетит αFeOOH	51.9	6.4	34.8
Сульфид железа			
Пирит FeS_2	47.6	-0.3	2.4
Оксиды марганца			
Вернадит δMnO_2	19.5	2.3	4.0
Пиролюзит MnO_2	18.0	1.8	2.8
Бернессит $(\text{Na,Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$	16.7	3.0	4.5

Магнетит характеризуется низкой краснотой, желтизной и светлотой. По нашим данным, светлота образца природного магнетита ($L^* \approx 31$) ниже светлоты гематита и тем более гетита.

Магнетит способен заметно снижать светлоту оглеенных почв при значительном содержании и высокой дисперсности.

У сульфида железа – пирита – зеленый тон $a^* = -0.3$ и низкая желтизна $b = 2.4$.

Оксиды марганца имеют низкую светлоту $L^* = 17-19$, что делает их конкурентоспособными с гумусом в отношении уменьшения светлоты почв при высоком их содержании, например, в составе Mn-конкреций.

Методика оценки цвета почв

Содержание условного красного пигмента. Глееобразование часто выражается в потере железа почвой. При этом сизые тона оглеенного горизонта определяются цветом глинистых частиц, лишенных пленки (гидр)оксидов железа (III). Модельные исследования почв при промывном режиме говорят также о частичной потере железа глинистыми минералами. Но установить факт обезжелезнения глинистых минералов без наличия контроля весьма трудно.

В первом приближении по низкому содержанию условного красного пигмента Нем усл < 0.1 мы отделяем оглеенные сизые почвы от бурых. Но из-за малого интервала изменения (от 0 до 0.1) дифференцировать оглеенные почвы по этому показателю трудно. Требуются новые показатели, включая светлоту L^* почв.

Устранение маскирующего влияния гумуса. Слабую цветовую дифференциацию оглеенных горизонтов усиливали за счет устранения конкурирующего пигмента – гумуса – путем обработки почв пероксидом водорода. В своих опытах мы окисляли органическое вещество путем двукратной обработки 50% раствором H_2O_2 : сначала при комнатной температуре, а затем на водяной бане. Цвет обработанных образцов описывается через приращение светлоты ΔL^* , нормированной на $(1 + \lg C \text{ орг})$, и красноты Δa^* .

После обработки почв пергидролом определяли два показателя. Первый – это прирост светлоты $\Delta L^* = L^*_{H_2O_2} - L^*_{Исх}$, зависящий от исходного содержания и степени окисления органического вещества. Чтобы выявить степень окисляемости органического вещества, содержание углерода логарифмировали, и выражение $(1 + \lg C \text{ орг})$ использовали в дальнейшем в структуре нового показателя – удельного осветления почвы за счет окисления органического вещества (Light): $Light = \Delta L^* / (1 + \lg C \text{ орг})$. Второй показатель – это приращение красноты почвы после окисления органического вещества Δa^* : $\Delta a^* = a^*_{H_2O_2} - a^*_{Исх}$, что позволяет установить тип доминирующего пигмента. После окисления гумуса остаток почвы краснеет $\Delta a^* > 0$ или зеленеет $\Delta a^* < 0$. Удаление маскирующего гумуса ведет к покраснению автоморфных почв за счет более сильного проявления красящей силы (гидр)оксидов железа, в первую очередь – гематита (Михайлова, Орлов, 1986). С другой стороны, обработка пергидролом серых слитых почв приводит к их позеленению за счет усиления оливкового тона филлосиликатов (Козловский, Корнблюм, 1972). Таким образом, в обоих случаях окисление маскирующего гумуса усиливает цвет основного минерального пигмента.

Зависимость цвета почв от соединений железа

Оптические характеристики (L^* , a^* и b^*) исходных почв Предуралья, а также почв после обработки пергидролом даны в табл. 5-8. В них же даны оптические показатели Нем усл и Light. Рассмотрим отдельно горизонты с признаками гидроморфизма и без них (Водяницкий, Васильев и др., 2007).

Горизонты без признаков гидроморфизма. Основным красным пигментом в почвах является гематит αFe_2O_3 . В агроземах, агродерново-подзолистых и аллювиальных почвах Средне-Камской низменной равнины гематит встречается

Таблица 5. Оптические свойства легких почв на двучленных древнеаллювиальных отложениях р. Кама (Пермский край, Краснокамский р-н, катена Ласва)

Горизонт	Глубина, см	Минералы Fe и Mn	(Fe_2O_3) дит, %	L^*	a^*	b^*	Нем усл, %	Light
Агрозем песчаный неоглеенный, разр. 1								
РУ	0-34	Fe-вер-	1.30	47.0	4.1	13.3	0.04	He

PY	(H ₂ O ₂)*	надит, гетит	Не опр.	57.3	4.9	24.9	0.09	7.3	
EL	34-48	«	1.20	53.6	4.1	15.2	0.04	Не опр.	
BT1	48-63	«	1.05	52.2	5.2	16.7	0.12	«	
BT2	63-84	«	1.06	51.5	5.8	17.1	0.17	«	
BT2	(H ₂ O ₂)*	«	Не опр.	52.3	5.9	17.0	0.18	«	
D1	84-120	«	2.20	48.4	8.4	19.2	0.39	«	
D2	120-...	«	2.00	51.8	9.3	21.9	0.46	«	
Агрозем песчаный глееватый, разр. 2									
PY	0-31	Fe-вер- надит, гетит	1.44	51.9	4.4	15.5	0.06	Не опр.	
PY	(H ₂ O ₂)*	Не опр.	Не опр.	57.9	5.3	17.6	0.13	«	
ELg'	31-40	«	1.29	53.4	4.3	14.4	0.05	«	
BT	40-62	«	1.09	52.9	5.7	16.2	0.16	«	
D1	62-82	«	2.26	53.2	8.5	19.9	0.40	«	
D2	82-...	«	2.26	50.4	9.2	20.0	0.46	«	
Дерновая оподзоленная супесчаная глееватая почва, разр. 3									
Aye	3-25	Нет	1.53	53.4	4.3	14.4	0.05	Не опр.	
Aye	(H ₂ O ₂)*	Не опр.	Не опр.	60.0	4.1	15.4	0.03	3.8	
ELg''	25-38	Ферри- гидрит, сидерит	0.78	62.0	2.8	14.3	0.00	Не опр.	
ELg'	H ₂ O ₂	Не опр.		64.5	2.5	14.7	0.00	2.5	
BTg'	38-60	Ферри- гидрит, сидерит, ферок- сигит, гетит	1.18	61.1	3.3	15.6	0.00	Не опр.	
BTg'	(H ₂ O ₂)*	Не опр.	Не опр.	62.2	3.6	16.0	0.00	0.6	

* (H₂O₂) – цвет почв после обработки H₂O₂ (здесь и в табл. 6-8).

Таблица 6. Оптические свойства тяжелосуглинистых почв на древнеаллювиальных отложениях р. Кама (Пермский край, Краснокамский р-н, катена Бекрята)

Гори- зонг	Глуби-на, см	Минералы Fe и Mn	(Fe ₂ O ₃) дит,%	L*	a*	b*	Hem усл,%	Light
Агродерново-подзолистая неоглеенная почва, разр. 11								
PY	0-30	Fe-вернадит, Mn-феро- ксигит	1,74	51,9	4,9	15,8	0,10	Не опр.
PY	(H ₂ O ₂)*	Не опр.	Не опр.	60,2	6,1	20,0	0,19	6,2
EL BT	30-55	«	2,11	54,1	8,4	20,9	0,38	Не опр.
BT1	55-69	«	2,28	53,5	9,1	21,9	0,44	«
BT2	69-91	«	1,90	52,5	10,5	23,6	0,74	«
Агродерново-подзолистая глееватая почва, разр. 12								
PY	0-30	Fe-вернадит, гетит	1,99	49,9	4,7	15,3	0,07	Не опр.
PY	(H ₂ O ₂)*	Не опр.	Не опр.	59,2	5,8	20,0	0,16	6,3
ELg'	30-42	«	1,75	53,4	4,4	14,2	0,06	Не опр.
BT1	49-70	«	2,42	52,3	9,8	22,7	0,50	«
BT2	70-105	«	2,20	51,0	10,4	23,5	0,55	«
C	135-155	«	2,05	53,5	9,7	23,7	0,49	«
Агродерново-подзолистая глеевая почва, разр. 13								
PY	0-28	Mn-феро- ксигит	2,08	46,3	4,4	14,4	0,06	Не опр.
PY	(H ₂ O ₂)*	Не опр.	Не опр.	57,0	6,1	20,5	0,19	6,9
ELg'''	28-42	«	2,25	46,0	4,0	12,7	0,03	Не опр.
BTg'''	42-55	«	2,05	40,7	3,9	10,7	0,03	«
BT1g'	55-65	«	2,14	47,8	7,0	18,6	0,27	«

BT2g'	65-87	«	2,11	49,8	4,4	13,9	0,06	«
C	112-...	«	2,18	56,1	7,0	22,1	0,26	«
Темногумусово-глеевая почва, разр. 14								
AUg''	6-23	Fe-вернадит, Mn-фероксигит	2,34	47,9	4,7	14,7	0,08	Не опр.
AUg''	(H ₂ O ₂)*	Не опр.	Не опр.	57,8	5,6	18,5	0,15	6,6
G''	23-43	Fe-вернадит, гетит	3,29	39,6	3,9	11,7	0,02	Не опр.
G''	(H ₂ O ₂)*	Не опр.	Не опр.	47,4	4,0	17,4	0,02	
BTg'''	43-80	«	2,20	54,9	7,5	22,9	0,30	Не опр.

Таблица 7. Оптические свойства почв на современных аллювиальных отложениях (Пермский край, Карагайский р-н, катена Кама)

Горизонт	Глубина, см	Минералы Fe и Mn	(Fe ₂ O ₃) дит, %	L*	a*	b*	Hem усл, %	Light
Аллювиальная гумусово-глеевая орудненная легкосуглинистая почва, разр. 41								
Ayg	0-25	Фероксигит, гематит, гетит	0.46	47.6	6.0	19.2	0.18	Не опр.
C1g	25-31	Гетит, протофероксигит	3.82	49.0	6.4	18.6	0.22	«
G	31-55	Не опр.	2.52	53.5	7.0	21.4	0.26	«
G2g	55-75	«	2.49	53.3	7.1	20.3	0.27	«
Аллювиальная светлогумусовая типичная легкоглинистая почва, разр. 42								
AY1	0-20	Протофероксигит, гематит, гетит, сидерит	1.75	45.2	5.3	14.5	0.14	Не опр.
AY2	20-30	Не опр.	2.81	47.1	4.5	12.0	0.07	«
AY3	30-53	«	1.95	56.8	4.9	16.5	0.10	«
C2g	55-75	«	2.12	49.3	7.4	19.0	0.30	«
C3g	75-100	«	2.08	51.9	7.2	17.8	0.32	«
C4g	100-150	Протофероксигит, гетит, сидерит	2.58	52.5	8.0	21.2	0.35	«
C4g	(H ₂ O ₂)*	Не опр.	Не опр.	53.8	7.6	22.0	0.31	2.0
C5g	150-170	«	0.77	55.1	5.8	16.1	0.17	Не опр.
Аллювиальная торфяно-глеевая типичная тяжелосуглинистая почва, разр. 43								
TR	0-23	Протофероксигит	1.46	41.8	4.8	13.8	0.09	Не опр.
TR	(H ₂ O ₂)*	Не опр.	Не опр.	60.2	1.7	13.3	0.00	9.0
T	23-89	«	1.39	36.7	5.4	9.9	0.16	Не опр.
G	89-110	Протофероксигит	0.52	44.5	2.6	9.9	0.00	«
G	(H ₂ O ₂)*	Не опр.	Не опр.	61.4	0.2	12.5	0.00	14.4
C1g	110-130	«	0.65	54.7	2.9	15.9	0.00	Не опр.
C1g	(H ₂ O ₂)*	«	Не опр.	62.9	1.7	18.0	0.00	11.3

Таблица 8. Оптические свойства почв на современных аллювиальных отложениях (Пермский край, катена Мулянка)

Горизонт	Глубина, см	Минералы Fe и Mn	(Fe ₂ O ₃) дит, %	L*	a*	b*	Hem усл, %	Light
Аллювиальная перегнойно-глеевая типичная почва, разр. 32								
H	3-15	Гематит, гетит	2.30	38.3	4.6	9.4	0.10	Не опр.
AH	15-32	Не опр.	2.01	40.2	5.0	10.7	0.13	«
C1g~	32-49	«	1.65	48.8	6.2	13.9	0.22	«
C2g~	49-78	Гематит, гетит	1.35	48.4	6.0	14.0	0.20	«
G~	78-92	Не опр.	1.30	45.8	5.0	11.4	0.12	«

TR	92-110	«	0.40	26.0	4.7	2.1	0.56	«
TR	(H ₂ O ₂)*	«	Не опр.	57.7	0.4	7.0	0.00	12.6
TE	110-150	«	0.26	25.6	6.4	4.6	0.31	Не опр.
Агрозем аллювиальный светлый тяжелосуглинистый, разр. 33								
PY	0-29	Гематит, фероксигит, гетит, сидерит	1.88	38.8	3.8	10.5	0.02	Не опр.
PY	(H ₂ O ₂)*	Не опр.	Не опр.	54.0	6.7	17.6	0.24	«
C1~	29-49	«	1.69	47.8	6.0	16.4	0.19	«
C2~	49-75	«	1.85	48.4	6.4	17.6	0.22	«
C3~	75-107	«	1.81	47.0	6.4	17.4	0.22	«
C4gt~	107-137	Гетит, гематит, сидерит	1.97	50.6	5.8	17.0	0.17	«
C5g~	137-150	Не опр.	2.21	50.7	8.0	19.0	0.36	«
C5g~	(H ₂ O ₂)*	«	Не опр.	52.3	9.0	21.3	0.43	2.3
Аллювиальная слоистая типичная почва, разр. 34								
AУ	0-30	Гематит, фероксигит, гетит	1.52	42.3	4.9	13.7	0.10	Не опр.
C1~	30-41	Не опр.	1.32	45.8	5.3	12.2	0.15	«
C2~	41-48	«	1.60	43.6	5.0	14.7	0.11	«
C3~	48-76	«	1.55	42.9	5.1	14.3	0.12	«
C4~	76-100	«	1.43	44.9	5.7	12.5	0.18	«
C5~	100-108	Гематит, гетит	1.45	48.8	5.0	14.3	0.11	«
C6~	108-130	Не опр.	1.23	46.3	4.6	14.0	0.08	«
C6~	(H ₂ O ₂)*	«	Не опр.	50.9	5.9	14.9	0.19	«
C7~	130-150	«	1.52	43.6	5.8	13.1	0.19	«

редко. Гематит не обнаружен в верхней части профиля ни в одном из семи разрезов почв легкого и тяжелого гранулометрического состава на древнеаллювиальных отложениях.

В аллювиальных почвах ситуация более сложная. В пойме долины крупной реки Кама гематит обнаружен в верхней части разр. 41 и 42, вскрытых на самых высоких отметках. В пойме долины малой реки Мулянка гематит есть во всех трех разрезах.

Таким образом, почвы дифференцируются по присутствию гематита. В почвах на древнеаллювиальных отложениях оксид железа – гематит – не устойчив в гидроморфных условиях, благоприятных для образования гидроксидов железа: фероксигита и гетита. Напротив, в гумусовых горизонтах аллювиальных почв гематит устойчив в почвах на высоких элементах рельефа. В почвах на пониженных элементах рельефа, подверженных современному аллювиальному процессу, ситуация иная. Современный аллювий обогащает почвы гетитом: общая тенденция выражается в замене гематита на гидроксиды железа.

Фероксигит является вторым по силе после гематита красным пигментом (Scheinost, Schwertmann, 1999). Другим возможным носителем красноты может быть Fe³⁺ в составе вернадита. Оба эти минерала доминируют среди Fe-минералов в изученных почвах Предуралья (табл. 5-8).

Чтобы сравнить вклад в красноту разных по силе пигментов, все почвы с известной минералогией железа разбили на две выборки. Одну ($n = 12$) составили образцы, содержащие фероксигит и Fe-вернадит, вторую – почвы, содержащие гематит ($n = 11$). Оказалось, что содержание условного красного пигмента в этих выборках близко. В первой выборке оно варьирует от 0 до 0.35, составляя в среднем Нем усл = 0.09%. Во второй (гематитсодержащей) выборке оно варьирует от 0 до 0.34, составляя в среднем Нем усл = 0.14%. Различие средних, оцененное по t -критерию Стьюдента (1.28), не достоверно даже при вероятности $P = 0.8$. Из этого следует два вывода: во-первых, вклад гематита в красноту этих почв не является исключительным; во-вторых, влияние как фероксигита и Fe-вернадита, так и гематита, на красноту почв нельзя признать высоким. Среднее содержание условного красного пигмента низкое и близко к критическому значению Нем усл = 0.1%, характеризующему оглеенные почвы.

Оглеенные минеральные горизонты. Согласно проекту Международной базы данных (World reference ..., 1994) минералогия глинистой фракции глееволей представлена следующим набором Fe-минералов: в редуктоморфных горизонтах – Fe(II)-Fe(III)-гидроксидом (грин растом) и иногда сидеритом и вивианитом, а в оксиморфных горизонтах – ферригидритом иногда вместе с гетитом. Для стагносолей характерно образование лепидокрокита γFeOOH . Очевидно, что описанная минералогия не является повсеместной. Преобладание ферроксигита δFeOOH в оглеенных почвах Предуралья отличает их от типичных глееволей и стагносолей.

Есть еще одно важное отличие. Классические редуктоморфные горизонты глееволей обезжелезены, в них содержание свободных соединений железа (Fe_2O_3)дит минимально (World reference ..., 1994). Но в некоторых оглеенных почвах Пермского Предуралья содержание (Fe_2O_3)дит превышает 1%. Больше того, в ряде оглеенных (сизых) горизонтов присутствует гематит. Это относится к гор. АУg в аллювиальной гумусово-глеевой оруденелой почве в катене Кама, гор. С2g в аллювиальной перегнойно-глеевой типичной почве и гор. С4gt в агроземе аллювиальном светлом (обе в катене Мулянка).

Возникает вопрос – как согласовать красный цвет гематита с сизым цветом оглеенных горизонтов? Интересно, что это противоречие характерно и для речных и морских осадков, находящихся в анаэробных условиях, так как в них отмечается значительное содержание (гидр)оксидов Fe(III) (Roden, Urrutia, 2002). Вероятно, можно принять доказательства микробиологов (Roden, 2004; Roden, Urrutia, 2002) о селективной редукции бактериями слабоупорядоченных частиц гидроксидов железа, не затрагивающих крупные хорошо упорядоченные частицы. При застойном режиме влажности новообразованное биогенное Fe(II) сорбируется на поверхности частиц оксидов железа (Liu et al., 2001; Roden et al., 2000), что уменьшает скорость их бактериальной редукции и обеспечивает сизый цвет почв и осадков, содержащих крупные частицы гематита, или говоря более обще, с высоким содержанием (Fe_2O_3)дит.

Оторфованные горизонты. Классификация торфов в настоящее время основана только на свойствах органического вещества (Классификация и диагностика..., 2004; World reference..., 1998). Между тем, идентификация Fe-минералов позволила бы различать оторфованные горизонты по их редокс условиям (Ковалев, 1985).

Нами в оторфованном горизонте (TR) торфяно-глеевой почвы поймы р. Кама (разр. 43) обнаружен единственный минерал железа – ферроксигит δFeOOH . Горизонт слабооторфован (С орг = 11.2%) и слабообезжелезен (Fe_2O_3)дит = 1.46%. Насколько нам известно, это первая находка ферроксигита в оторфованном горизонте почв лесных ландшафтов, что говорит об окислительных условиях в нем в современный период почвообразования.

Оптические критерии гидроморфизма почв

Обратимся к центральной проблеме диагностики и классификации почв гумидных регионов – к оценке степени гидроморфности почв. Для почв среднего Предуралья характерны три главных признаков гидроморфизма: оглеение, конкрециеобразование и оторфовывание. Как известно (Зайдельман, 1992; 1998; Классификация и диагностика..., 2004; World reference..., 1998), диагностика гидроморфных почв основана главным образом на цвете почв. Горизонты без признаков гидроморфизма характеризуются теплыми тонами, тогда как гидроморфные – холодными. Обычно полевое описание профиля ограничивается либо словесной характеристикой цвета, либо его оценкой по альбому Манселла. Лабораторный анализ цвета в современной системе CIE-L*a*b* открывает новые возможности. Однако при лабораторном анализе почв возникают свои трудности: во-первых, после высушивания оглеенных почв их цвет часто изменяется; во-вторых, в некоторых почвах после измельчения педов, доля сизых кутан на их поверхности снижается за счет бурой внутрирегатной массы, что уменьшает насыщенность почвы холодным тоном. Недостатки лабораторного анализа перекрываются его достоинствами – возможностью количественной оценки компонентов цветового тона, а также светлоты.

Цвет исходных почв. В поле у оглеенных горизонтов сизый или синий цвета (Таргульян и др., 1987; Зайдельман, 1992; 1998; Классификация и диагностика..., 2004; World reference..., 1998). Этот тон прямо выявляется в системе CIE- $L^*a^*b^*$ по значениям $b^* < 0$ для синего тона. Но в оглеенных почвах Русской равнины, по нашим данным, значения b^* всегда положительны, отражая ту или иную желтизну почв. Важно, что между показателями a^* и b^* существует прямая связь (Водяницкий, Шишов, 2004), указывающая на возможность их замены при расчетах. В системе CIE- $L^*a^*b^*$ степень оглеения целесообразно оценивать величиной координаты a^* (краснота-зеленость), которая иногда действительно достигает отрицательных значений.

Обсудим вопрос об изменении также светлоты оглеенного горизонта. Как отмечал Зайдельман (1991, 1998), при оглеении происходит не только снижение яркости цветового тона, но и осветление горизонта. Последнее изменение в рамках системы CIE- $L^*a^*b^*$ выражается в увеличении показателя светлоты L^* . Каснемся этого вопроса детальнее.

Действительно, при глеевом обезжелезнении горизонта происходит как снижение красноты a^* , так и рост светлоты L^* . В качестве примера рассмотрим катену почв подзолистого ряда супесчано-песчаного состава в катена Ласьва (Пермский край). В глееватой почве в гор. Elg и BTg содержание свободного Fe_2O_3 снижается до 0.78-1.1.8% против содержания его в гумусовом горизонте AYe (1.53%). В результате обезжелезнения краснота оглеенного горизонта a^* уменьшается от 4.3 до 2.8-3.3. Одновременно здесь значительно увеличивается светлота L^* от 53.3 до 62.0-61.1. Эту разницу нельзя полностью отнести за счет низкого содержания гумуса в оглеенном горизонте: в гумусовом горизонте AYe окисление гумуса после обработки пергидролем увеличило светлоту всего до $L^* = 60.0$.

Но при ожелезнении гидроморфных почв светлота L^* меняется иначе. Рассмотрим катену Бекрята тяжелосуглинистых почв (Пермский край), где оглеение гидроморфных почв сопровождается ожелезнением профиля (Водяницкий, Васильев и др., 2007). В профиле неоглеенной агродерново-подзолистой почвы средневзвешенное содержание валового Fe_2O_3 составляет 5.8%, оно снижается в глееватой почве до 5.5%, но возрастает до 6.1% в темnogумусовой-глеевой почве. Таким образом, ожелезнение профиля по мере развития гидроморфизма налицо. Краснота глеевого горизонта G'' в темnogумусовой-глеевой почве снижается до $a^* = 3.9$, против $a^* = 4.7$ в гумусовом горизонте AUg. При этом в глеевом горизонте G'' светлота уменьшается до $L^* = 39.6$; это заметно ниже, чем в гумусовом горизонте AUg, где светлота достигает 47.9. Очевидно, что низкая светлота глеевого горизонта связана не с количеством гумуса, которого там мало: C орг = 0.5%, против 3.3% в гумусовом горизонте. Остается допустить, что причина темной окраски глеевого горизонта заключается в накоплении Fe(II)-минералов, обладающих низкой светлотой. Так, рассеянный дисперсный магнетит с низкой светлотой L^* (табл. 4) изменяет окраску бактериально редуцированного ферригидрита и смеси его с гетитом с оранжевого на черный (Benner et al., 2002). Таким образом, накопление темных Fe(II)-минералов (магнетита, сульфидов железа) в оглеенном ожелезненном горизонте способно ощутимо повысить его черноту.

Следовательно, по изменению светлоты дифференцируются группы по-разному оглеенных почв. Обезжелезненные почвы отличаются не только холодным тоном (низкой краснотой a^*), но и небольшой светлотой L^* , вероятно, вследствие промывного режима и удаления продуктов редукции (гидр)оксидов железа. Напротив, оглеенные горизонты в ожелезненных почвах (хотя и имеют также низкую красноту) отличаются низкой светлотой L^* за счет синтеза темных Fe(II)-минералов в условиях слабого оттока продуктов редукции Fe(III) при застойном режиме влажности.

Очевидно, что в оглеенных почвах необходимо учитывать влияние посторонних факторов, включая латеральный транспорт Fe с грунтовой водой. Поскольку гидроморфные почвы располагаются в низких позициях рельефа, то процесс обезжелезнения оглеенного горизонта часто не фиксируется в силу притока Fe с почвенно-грунтовой водой. Обратимся к данным Зайдельмана (1998) о содержании валового железа в верхней 1.5-2.0 м толще дерново-подзолистых почв разной степени гидроморфизма на лёссовидных суглинках (Рузский стационар, Московская обл.). Подсчет средневзвешенного содержания валового Fe_2O_3 дает

такие результаты: в неоглеенной почве – 4.2; в глубокооглеенной и глееватой – 4.5 и до 5.2% – в глеевой. Таким образом, в нижней позиции рельефа за счет гидрогенного привноса Fe почва в целом ожелезняется, не смотря на признаки оглеения

Привнос Fe очень широко распространен в лесных ландшафтах. Высокого ожелезнения достигают легкие гидроморфные почвы, где формируются ортзандовые слои. Ортзанды образуются в районах распространения ожелезненной грунтовой воды. Характерно, что они генетически связаны с расположением глеевых горизонтов, образуя их верхнюю кровлю. Гидрогенное происхождение ортзандов доказано ранее (Зайдельман, 1998). Хотя глеевый горизонт отличается небольшим содержанием Fe по сравнению с ортзандовым, можно сказать, что оглеенные ортзандовые почвы образуются в условиях преобладания накопления, а не выноса Fe.

Таким образом, по изменению светлоты в оглеенном горизонте можно судить о накоплении или потере железа. Увеличение светлоты говорит об обезжелезнении, тогда как снижение светлоты за счет накопления Fe(II)-минералов, отражает ожелезнение горизонта.

Цвет почв, обработанных пергидролем. Такую обработку использовал Корнблум (Козловский, Корнблум, 1972) для разделения по цвету оглеенных и оливизированных пойменных почв. Применяли обработку H_2O_2 и другие почвоведы (Карманов, 1974; Михайлова, Орлов, 1986), хотя известно, что полностью органическое вещество не окисляется. Так, после обработки H_2O_2 содержание C орг в черных хлопковых почвах Индии сократилось на 55-63 отн.% (Карманов, 1974).

После окисления органического вещества пергидролем остаток почвы краснеет $\Delta a^* > 0$ или зеленеет $\Delta a^* < 0$. Степень осветления почвы после окисления гумуса Light изменяется в широком диапазоне. Результаты окисления органического вещества мы выразили на рис. 16 в виде диаграммы в координатах: $\Delta a^* \sim \text{Light}$. Показатели слабо зависят друг от друга; коэффициент корреляции между Δa^* и Light несущественный: $r = -0.45$.

На рис. 16 видны два облака точек. Верхнее облако представлено автоморфными гумусированными горизонтами, которые краснеют после устранения темного гумуса, маскировавшего красные Fe-пигменты ($\Delta a^* > 0$). Это подтверждается прямой зависимостью между Δa^* и Light, т.е. по мере окисления гумуса, возрастает степень красноцветности остатка, в первую очередь за счет цвета бурых частиц гематита и ферроксигита, не растворившихся пергидролем.

Нижнее облако представлено гидроморфными почвами, их индексы, полученные в поле: G, g и T. Важная особенность оглеенных и оторфованных почв – сильное позеленение после обработки пергидролем. Один из оторфованных горизонтов с C орг = 11% зеленеет до $\Delta a^* = -3$, а более органогенный горизонт с C орг = 31.5% – даже до $\Delta a^* = -4.2$. Обратный характер связи между Δa^* и Light указывает на доминирование зеленых пигментов; по мере усиления осветления почвы за счет окисления гумуса вклад этих зеленых пигментов увеличивается. В особенности ярко проявляется участие зеленых пигментов (вероятно, Fe(II)-минералов) в оторфованных горизонтах, так как на диаграмме угол наклона прямой $\Delta a^* = f(\text{Light})$ круче, чем для оглеенных минеральных почв.

Таким образом, области гидроморфных и автоморфных почв различаются по характеру прироста красноты после обработки H_2O_2 : $\Delta a^* > 0$ или $\Delta a^* < 0$. Для автоморфных почв усиление красноты после удаления маскирующего гумуса связано с усилением вклада красных пигментов – гематита и/или ферроксигита. Напротив, для гидроморфных почв уменьшение красноты после окисления гумуса вызвано увеличением вклада зеленых пигментов, видимо, Fe(II)-минералов.

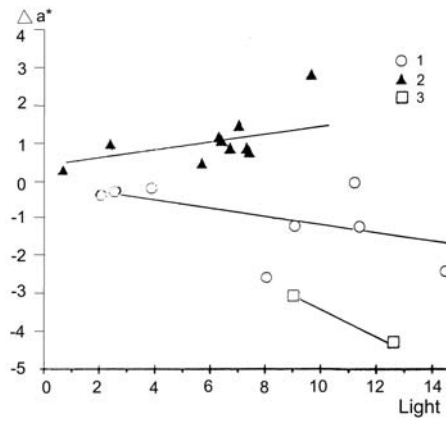


Рис. 16. Соотношение прироста красноты и осветления почв после обработка пергидролем. 1 – оглеенные, 2 – автоморфные, 3 – оторфованные горизонты.

Подводя итоги, отметим следующее. В оглеенных горизонтах тяжелых почв со слабым водообменом сохраняется много свободных соединений железа (до 3.2% (Fe_2O_3)дит), которые мало влияют на красноту, возможно, из-за накопления Fe(II) -соединений на поверхности частиц (гидр)оксидов железа в условиях застойного режима влажности. Отличительная черта гидроморфных почв – увеличение зелености после окисления маскирующего органического веществ.

Глава 7. ХИМИЧЕСКИЕ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ГИДРОМОРФИЗМА НА ОСНОВЕ СОДЕРЖАНИЯ Fe

Поскольку железо является макроэлементом с переменной валентностью, не удивительно, что ему уделяют большое внимание как диагностическому критерию гидроморфизма. Кроме Fe способностью менять степень окисленности обладает Mn. Железо и марганец в разной степени чувствительны к снижению E_H ; MnO_2 редуцируется при более высоком значении редокс потенциала, чем $FeOOH$. Естественно использовать их отношение для характеристики редокс режима почв. На этом основано диагностическое значение отношения Fe : Mn, разработанное Зайдельманом.

Другие критерии оглеения используют различие в соотношении форм соединений железа. Это относится к критериям Бодегома, Швертмана и новому, предложенному автором. Три последних критерия основаны на использовании двух вытяжек: оксалатной по Тамму и дитионитной по Мера–Джексоу. При этом для подсчета критериев Бодегома и Швертмана используют параллельную схему анализа, при которой каждую экстракцию Fe выполняют из отдельной навески. Напротив, новый критерий гидроморфизма основан на последовательной схеме, когда из одной навески сперва извлекают оксалаторастворимое Fe, а затем дитиониторастворимое. Критерий Зайдельмана основан на изучении химического состава Fe-Mn ортштейнов.

Химический состав ортштейнов и критерий Зайдельмана

Железо-марганцевые ортштейны привлекают внимание как показатели оглеения почв. Установлена определенная приуроченность содержания ортштейнов к географии ландшафтов. Известно, что ортштейны характеризуют не столько степень заболоченности, сколько контрастность редокс режима в почве. Действительно, согласно Македонову (1966), железо-марганцевые ортштейны являются индикаторами определенной ландшафтной зоны, а именно лесной зоны умеренного пояса и в особенности ее таежной подзоны. Напротив, в степных почвах такие конкреции образуются гораздо реже. Накопление ортштейнов связано с переменными редокс условиями. В период снижения E_H железо редуцируется до Fe(II), а при иссушении окисляется до Fe(III), которое гидролизуеться до $FeOOH$. Марганец редуцируется до Mn(II), а в период иссушения окисляется до MnO_2 . Таким образом, для образования ортштейнов необходимы и выраженный восстановительный, и выраженный окислительный периоды. Если один из них представлен слабо, то в почвах Fe-Mn ортштейнов мало или вовсе нет.

Это подтверждается географическими исследованиями. В степных почвах накопление массы конкреций лимитируется слабовыраженным восстановительным периодом. В лесных почвах тяжелого гранулометрического состава содержание ортштейнов достигает максимального уровня – до 20% от массы почвы. В тундре образование конкреций лимитируется недостаточно выраженным окислительным периодом (Македонов, 1966). Следовательно, в широтном направлении количество массы ортштейнов изменяется экстремальным образом. Так же изменяется содержание ортштейнов в пределах геохимических катен, пересекающих почвы разной степени заболоченности.

Но данное правило справедливо при условии достаточного ресурса доступного Fe(III) в почвах: образование ортштейнов требует источника Fe(III). Обычно это условие соблюдается и на него не обращают внимание. Но в некоторых лесных почвах ожидаемого развития конкрецеобразования нет. Это относится в частности к аллювиальным почвам в лесной зоне Предуралья, где содержание конкреций не превышает 0.1-0.3%. Причиной может быть дефицит Fe(III) в этих почвах, наилки которых содержат повышенное содержание Fe(II)-минералов, унаследованных от коренных пород.

Состав ортштейнов. Состав Fe-Mn ортштейнов как биогенных новообразований зависит от биохимических условий среды. Содержание органического углерода представляет собой, хотя и простую, но важную характеристику, способную отражать биохимические условия формирования конкреций (Водяницкий, Сивцов, 2004).

Рассмотрим состав конкреций. Используем данные о Fe-Mn ортштейнах, изученных Ципановой (1984) в тундровой почве, Виттом (1985) – в глеевой северо-таежной, Полтевой и Соколовой (1967) – в подзолистой среднетаежной, Росликовой (1996) – в подбелах, Оглезневым (1968) – в гидроморфных дерново-подзолистых и Дегтяревой (1990) – в пойменной почвах. Сведения об океанических конкрециях взяты из статьи Александровой и Скорняковой (1994). Вся выборка включает океанические конкреции ($n = 10$) и крупные (> 1 мм) почвенные ортштейны ($n = 31$).

Построена зависимость отношения Fe : Mn от содержания C орг. Максимальная связь параметров отмечается для ортштейнов подзолисто-глеевой почвы ($r = 0.99$), подбелов ($r = 0.82$) и глеезема таежного ($r = 0.81$). Результаты корреляционного анализа всей выборки показывают прямую достоверную связь между отношением Fe : Mn и C орг: $r = 0.87$ при $P = 0.999$ (рис. 17). При исключении из выборки океанических конкреций коэффициент корреляции немного уменьшается до 0.83, оставаясь достоверным при $P = 0.999$. Очевидно, органическое вещество влияет на образование конкреций.

Обобщая полученные результаты, можно предположить, что влияние органического вещества на отношение Fe : Mn проявляется на разных стадиях развития ортштейнов как при формировании, так и созревании. На начальном этапе формирования ортштейнов имеет значение способность органических лигандов, в первую очередь фульвокислот (ФК), образовывать комплексы разной прочности с металлами: более

прочные с Fe(II),
растворе

которых приводит к
же значению pH
меньшей степени.
может отражать
слабое – оксидов

На следующем
окисляется.

для Mn(IV) и
фактора на

При высоком
при этом доля
отношения Fe : Mn в

некоторые частные
понятным

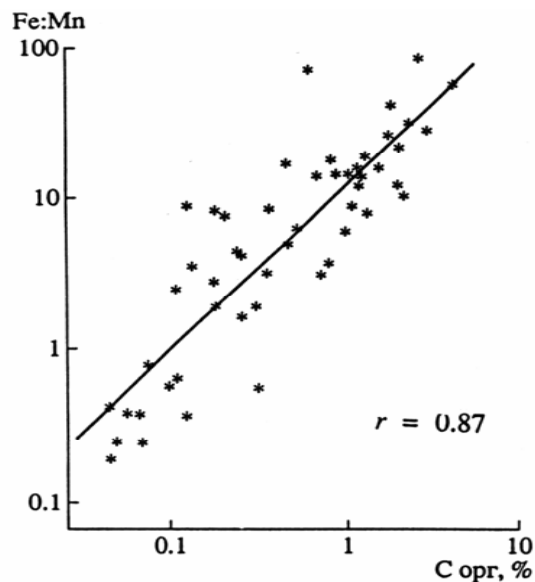


Рис. 17. Статистическая зависимость отношения Fe : Mn от содержания органического углерода в крупных (>1 мм) почвенных ортштейнах и океанических

чем с Mn(II) (Линник, Набиванец, 1986). За счет этого механизма в почвенном определенной доля Fe(II) представлена комплексами Fe(II)-ФК, окисление образованию гидроксидов железа в составе ортштейнов. Но при одном и том накопление оксидов марганца через фазу распада Mn(II)-ФК происходит в Таким образом, рост отношения Fe : Mn при увеличении содержания C орг активное участие органических лигандов в образовании гидроксидов железа и марганца на начальном этапе конкрецеобразования.

этапе органическое вещество ортштейна (во многом это микробная масса) Легкоокисляемое органическое вещество является сильным восстановителем слабым – для Fe(III) (Линник, Набиванец, 1986). Влияние биохимического восстановление оксидов Mn(IV) гораздо заметнее, чем на гидроксидов Fe(III). содержании органического вещества происходит восстановление Mn(IV) и оксидов марганца заметно сокращается, что отражается в увеличении ортштейнах.

Восстановительная функция органического вещества способна объяснить результаты корреляционного анализа характеристик ортштейнов. Становится отсутствие влияния органического вещества на отношение Fe : Mn в

ортштейнах тундровой почвы. Возможная причина кроется в специфических условиях этой переувлажненной почвы. Здесь влияние восстановительной функции органического вещества перекрывается глубоким анаэробиезом почвы.

Из прямой зависимости (Fe : Mn) от C орг следует, что отношение Fe : Mn, используемое для оценки степени заболоченности почв, не является самостоятельным показателем, а зависит от содержания органического вещества в ортштейнах.

Для характеристики гидроморфизма почв можно использовать минеральный состав ортштейнов. По типу основного гидроксида железа ортштейны подразделяются на «гетитовые» и «фероксигитовые». Образование гетита – процесс, развивающийся во времени – идет за счет старения неустойчивых биогенных гидроксидов: в первую очередь фероксигита. Таким образом, молодые ортштейны имеют преимущественно фероксигитовый составом и характеризуют актуальное оглеение. Более старые – гетитовые ортштейны отражают унаследованное оглеение. На рис. 18 представлена обобщенная характеристика Fe-Mn ортштейнов в зависимости от их химического и минералогического состава.

Критерий Зайделямана – отношение Fe : Mn, полученное на основе экстракции этих элементов из ортштейнов с помощью 1 н. раствора серной кислоты (Зайделяман, 2004), которое широко используется в России. Кондрашкин (1990) доказал, что для оценки степени гидроморфности подзолистых почв могут применяться отношения Fe : Mn в вытяжках Тамма или Мера–Джексона, а также отношение валового количества данных элементов.

ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА В ПОЧВАХ

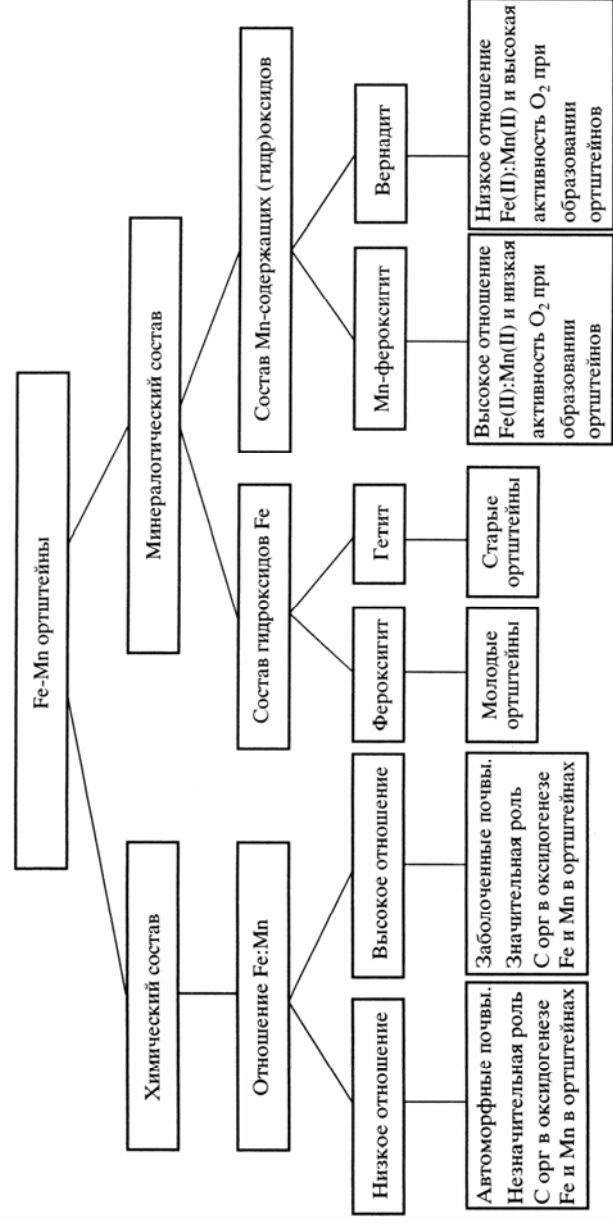


Рис. 18. Характеристика Fe-Mn ортштейнов в почвах по химическому и минералогическому составу и генетическое значение характеристик.

При использовании критерия Зайделямана следует обратить внимание на то, что при кислотной обработке ортштейнов Fe и Mn извлекаются из состава (гидр)оксидов и тем самым отражают соотношение между гидроксидами Fe и оксидами Mn, образовавшимися при конкрецеобразовании. Таким образом, отношение Fe : Mn характеризует не только восстановительный этап в жизни почвы, но и окислительный, поскольку именно при увеличении E_H образуются (гидр)оксиды Fe и Mn. В этом состоит недостаток отношения Fe : Mn как показателя заболоченности почв.

Величина отношения Fe : Mn в железо-марганцевых ортштейнах не во всех почвах выполняет функцию критерия заболоченности. Отношение не характеризует степень заболачивания почв на карбонатных породах (Зайдельман, Никифорова, 2001). Росликова (1996) применила критерий Fe : Mn к самым разнообразным новообразованиям: ортзандам, роренштейнам, бобовой руде, округлым ортштейнам, которые характерны для тех или иных ландшафтов юга Дальнего Востока. В результате получено, что показатель заболоченности варьирует очень значительно. В подзолистых незаболоченных почвах показатель составляет 40-93; торфянисто-подзолистых 300-400; лугово-аллювиальных 1470-4780; лесных подбелах 3-9; лугово-глеевых 214; луговых подбелах 20-25, в их осушенных вариантах 10-16. Особенно бросается в глаза необычно высокие значения отношения Fe : Mn в новообразованиях лугово-аллювиальных почв (1470-4780).

Попытаемся разобраться в этой аномалии. Максимальные значения получены при анализе роренштейнов, образовавшихся вокруг корней растений или деревьев. В них содержание марганца ниже предела обнаружения и, строго говоря, отношение Fe : Mn обращается в ∞ . Очевидно, что крайне обедненные Mn роренштейны, образуются иным путем, чем круглые и эллипсовидные Fe-Mn конкреции. Образование последних, используемых в качестве критерия заболоченности (по Зайдельману), связано с переменными редокс условиями. В период снижения E_H образуются подвижные формы Fe(II) и Mn(II), а в период увеличения E_H эти элементы образуют обогащенные гидроксидами железа и оксидами марганца округлые Fe-Mn конкреции. Совсем иначе образуются роренштейны. Эти железистые трубочки формируются в восстановительных условиях вокруг корней, выделяющих в процессе роста органические кислоты (щавелевую кислоту и др.), которые растворяют минералы, содержащие железо и марганец. При этом образуются прочный оксалат Fe(II) и непрочный оксалат Mn(II). В результате формируются ожелезненные роренштейны, практически лишенные Mn. Таким образом, роренштейны формируются в восстановительной среде за счет прочных органических комплексов с Fe, а не за счет переменных редокс процессов, ответственных за образование Fe-Mn конкреций. Поэтому химический состав роренштейнов не согласуется с составом ортштейнов. Разница в генезисе конкреций отражается в различных геохимических ассоциациях. Приведем пример. В аллювиальных почвах в г. Пермь образуются роренштейны, а в почвах подзолистого ряда на древнеаллювиальных отложениях (в 30 км к северо-западу от города) – ортштейны. Корреляционный анализ показал, что геохимические ассоциации элементов в этих конкрециях различны. В ортштейнах с железом достоверно ассоциированы As и P, а с марганцем – Pb. В роренштейнах выявлена только одна ассоциация железа с Ni.

Все это указывает на образование морфологически и химически разных конкреций за счет различных геохимических микробарьеров. Ортштейны образуются за счет окислительного и часто щелочного микробарьеров в условиях переменного редокс режима почв. Роренштейны формируются за счет адсорбционных микробарьеров преимущественно в восстановительной среде, характерной для определенных горизонтов аллювиальных почв. Сказанное говорит о том, что роренштейны как конкреции иного генезиса не могут быть использованных для количественной характеристики заболачивания почв (Fe : Mn) в одном ряду с ортштейнами.

Другие достоинства и недостатки критерия Зайделямана подробно описаны в монографии Савича с соавт. (1999). Неудобство критерия состоит в том, что пределы его варьирования очень широки и зависят от региональных особенностей почв, что затрудняет составление единой группировки почв по степени оглеения. Этот недостаток критерия – неопределенность варьирования – легко можно устранить, слегка

модифицировав формулу. Для этого достаточно использовать отношение $Fe : (Fe + Mn)$. В таком виде критерий обретает строгие границы от 0 до 1, что позволяет проградуйровать почвы по величине этого отношения.

Отметим в заключение еще одно важное обстоятельство. Состав ортштейнов, извлеченных из одного генетического горизонта, сильно варьирует. Так, в дерново-подзолистых почвах отдельные гранулометрические фракции содержат разное количество Fe и Mn, экстрагируемых раствором серной кислоты (Жевелева, 1987). Различия в содержании Fe достигают 1, а Mn – 0.1%. Максимум Fe обнаруживается в самых мелких ортштейнах (1-2 мм), а Mn – в самых крупных (>3 мм). В результате отношение (Fe : Mn) выше в мелких ортштейнах, чем в крупных. Химический состав ортштейнов зависит также от степени их магнитности. Из ортштейнов с высокой магнитной восприимчивостью переходит в вытяжку Тамма больше Fe, благодаря чему отношение (Fe + Mn) выше у сильномагнитных ортштейнов, чем у слабомагнитных (Пухов, 2002).

Таким образом, для классификации оглеения ортштейны мало пригодны в силу гетерогенности их состава как химического, так и минералогического. Усредненное определение отношения (Fe : Mn) не отражает всего разнообразия сложной системы, компоненты которой (ортштейны) зафиксировали пространственно-временное варьирование гидротермических и биохимических условий переувлажненной почвы.

Критерий Бодегома

Нидерландские ученые выбрали биологический подход для характеристики оглеения почв, что позволило связать количество фактически редуцируемого Fe(III) с содержанием обычно определяемых форм железа (Bodegom et al., 2003). По окончании микробиологического опыта с участием бактерий *Shewanella Putrefaciens* определяли содержание Fe(II), переходящего в 0.5 н. раствор HCl. Инкубировали 18 рисовых почв со всего мира. Найдено, что количество образуемого Fe(II) прямо зависит от содержания оксалаторастворимого Fe окс и обратно – от разницы (Fe дит – Fe окс) при параллельной схеме экстракции. Эмпирическое уравнение регрессии имеет вид:

$$Fe(II) \text{ биол} = 0.19 \cdot Fe \text{ окс} - 0.028 (Fe \text{ дит} - Fe \text{ окс}).$$

Апробация показала, что критерий Бодегома работоспособен на почвах далеких от тех, для которых он был выведен, что говорит о его универсальности.

Критерий Швертмана

Критерий Швертмана – это отношение оксалаторастворимого железа к дитиониторастворимому при параллельной схеме экстракции: $K_{III} = Fe \text{ окс} : Fe \text{ дит(парал)}$ (Schwertmann 1988). Интерпретация форм соединений железа, начиная с работ Зонна (1982), находится под влиянием парадигмы об аддитивности параллельных вытяжек. Считается, что более слабый экстрагент – реактив Тамма – растворяет аморфные и слабокристаллизованные соединения, составляющих часть от всех свободных дитиониторастворимых соединений Fe дит, т.е. Fe окс – это часть Fe дит. Соответственно, сильноокристаллизованные соединения, определяют из разности: Fe дит – Fe окс. На основе описанной парадигмы интерпретируется и критерий Швертмана: $K_{III} = Fe \text{ окс} : Fe \text{ дит} < 1$.

Аморфные и слабокристаллизованные соединения Fe(III) растворяются реактивом Тамма за счет редукции, а также под действием комплексообразования оксалатом и, отчасти, протонирования. Учитывая высокую эффективность оксалата как комплексообразующего реагента, можно допустить, что (гидр)оксиды Fe(III) растворяются преимущественно за счет комплексообразования и редукции, и критерий Швертмана представляет собой долю аморфных и слабокристаллизованных соединений, растворимых за счет этих механизмов.

Чувствительность критерия к переувлажнению почв объясняют по-разному. Сам Швертман (Schwertmann 1988; Schwertmann et al., 1986; Schwertmann, Taylor 1989) не рассматривает данное отношение как критерий гидроморфизма, вероятно, потому, что оно отражает степень оглеения не во всех почвах. Действительно, критерий Швертмана остается низким для обезжелезненного или унаследованного глея.

Исследования других авторов показали, что при актуальном оглеении, особенно в застойном режиме влажности, критерий Швертмана закономерно возрастает, что позволило ввести его как диагностический показатель для выделения глееослей в проекте Международной базы почвенных данных (World reference..., 1994).

Почему же критерий Швертмана реагирует на развитие оглеения? Часто высокие значения критерия Швертмана в оглеенных почвах объясняют увеличением доли аморфных соединений (Bremen, 1988; Зайдельман, 2004). Но микробиологи (Munch, Ottow, 1980; Roden, Zachara, 1996; Zachara et al., 1998) доказали, что в поликристаллической системе в первую очередь редуцируются как раз аморфные, а также слабокристаллизованные соединения Fe(III). Следовательно, доля рентгеноаморфных гидроксидов железа снижается, что приводит к относительному накоплению в оглеенных почвах устойчивых кристаллических соединений Fe(III). Этот установленный микробиологами факт четко подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии почв (Бабанин и др., 1995; Favre et al., 2002). Согласно им по мере ухудшения дренажа почвы средние размеры кристаллов (и степень кристалличности) гидроксидов железа в мелкоземе и конкрециях увеличиваются. Данная закономерность прослеживается в почвах разных регионов Русской равнины и многих регионов мира.

Таким образом, должны быть другие причины увеличения отношения Fe окс : Fe дит в оглеенных горизонтах. Одна из них – высокая чувствительность оксалата аммония к присутствию Fe(II), которое каталитически ускоряет растворение Fe(III)-(гидр)оксидов (Водяницкий, 2001; 2003). Этим же объясняется нарушение условия $K_{III} \leq 1$, когда явно фиксируется неселективность вытяжки Тамма, как ожидаемого экстрагента доли тонких и неупорядоченных Fe(III)-(гидр)оксидов от всех Fe(III)-(гидр)оксидов. Если в почве много Fe(II)-минералов, то они могут настолько завышать экстрагирующую способность реактива Тамма, что она превышает действие реактива Мера–Джексона.

Для почв со слабо выраженным оксидогенезом, где содержание (гидр)оксидов железа небольшое или они вовсе отсутствуют, а количество дисперсных и разупорядоченных Fe-филлосиликатов, напротив, значительно, сама идея критерия Швертмана как показателя аморфности свободных соединений Fe теряет смысл. В таких почвах оба реактива растворяют главным образом железо из состава филлосиликатов; упрощенно можно сказать, что Fe(II)-филлосиликаты растворяются реактивом Тамма, а Fe(III)-филлосиликаты – реактивом Мера–Джексона. Формальное применение к этим почвам критерия Швертмана будет отражать главным образом соотношение между растворимыми Fe(II)- и Fe(III)-филлосиликатами.

Дисбаланс в содержании Fe при параллельной и последовательной схемах фракционирования

Недостаток параллельной схемы экстракции Fe состоит в том, что иногда содержание сильноокристаллизованных соединений, определяемых по разнице (Fe дит – Fe окс) обращается в отрицательную величину. Это, впрочем, общий недостаток параллельного фракционирования. Он также проявляется при химическом фракционировании гумуса (Орлов и др., 2005). ЗаклЮчить в жесткие рамки значение химического критерия гидроморфизма можно путем перехода от параллельной (традиционной) к последовательной экстракции Fe. Но примеров последовательной экстракции соединений железа из почв в литературе практически нет.

Поэтому мы кроме традиционного параллельного определения Fe окс и Fe дит(парал) исследовали их содержание при последовательной схеме экстракции. В последовательной схеме вначале определяли содержание оксалаторастворимого железа Fe окс, а затем из остатка почвы

экстрагировали Fe дитионит-цитрат-бикарбонатом по Мера–Джексону, обозначим это железо Fe дит(посл). После этого сравнивали эффективность двух схем экстракции путем подсчета разницы: $\Delta Fe = Fe \text{ дит(парал)} - [Fe \text{ окс} + Fe \text{ дит(посл)}]$. В случае соблюдения аддитивности вытяжек должно соблюдаться примерное равенство действия двух схем и $\Delta Fe \sim 0$. Примем, что небольшие отклонения от равенства $\Delta Fe = \pm 0.1\%$ обусловлены неизбежными ошибками эксперимента, но более значительные отклонения уже вызваны принципиальными причинами. При новообразовании труднорастворимых Fe-оксалатов в ходе обработки реактивом Тамма будет наблюдаться неравенство $\Delta Fe > 0.1\%$, а в случае каталитического влияния Fe(II)-минералов – $\Delta Fe < -0.1\%$.

Объекты исследования. В Пермской обл. изучали 2 катены почв на элювии и делювии верхнепермских отложений: Орлы в Ильинском районе и Соболи в г. Пермь (почвы подробно описаны выше). Кроме того, исследовали аллювиальные почвы в пределах г. Пермь, а также новообразования, выделенные из этих почв. В Ставропольском крае изучали катену, включающую 3 разреза. Разрез 91-80 вскрыт на микроповышении, где сформирован чернозем слитизированный, разр. 91-81 на микросклоне, представленный темной слитой почвой и разр. 91-82 в западине – гумусово-гидрометаморфической слитизированной почвой. Почвообразующие породы однородны для всех трех разрезов и имеют глинистый гранулометрический состав. Рентгендифрактометрический фазовый анализ показал преобладание в илистой фракции пород смектитов и иллита (Ковда и др., 1992).

Характер дисбаланса Fe. Ожидаемое примерное равенство экстракций, т.е. $\Delta Fe = \pm 0.1\%$, наблюдается редко. Чаще отмечается тот или иной дисбаланс. Он различен в лесных и степных почвах.

Из лесных почв Предуралья при последовательной схеме после обработки оксалатом аммония реактив Мера–Джексона извлекает сравнительно мало железа (табл. 9 и 10). В результате для большинства образцов наблюдается неравенство: $\Delta Fe = Fe \text{ дит(парал)} - [Fe \text{ окс} + Fe \text{ дит(посл)}] > 0$. Размеры несогласия двух методик варьируют: величина ΔFe колеблется от -0.12 до 0.66% в разрезах катены Орлы и от 0.09 до 0.79% в разрезах катены Соболи. Особенно велик дисбаланс в нижних горизонтах, включая материнскую породу (BM2, BC и C), где величина ΔFe достигает почти 0.8%.

Вероятная причина положительного дисбаланса в почвах Предуралья на красноцветных отложениях – образование в ходе экстракции железа реактивом Тамма осадка Fe(II)-оксалата. Гипотеза об образовании оксалатов металлов согласуется с опытом по экстракции цинка, когда установлено новообразование Zn(II)-оксалата. Действительно, после обработки почвы кислым оксалатом аммония, по данным синхротронного рентгеновского анализа, образуется значительное количество оксалата Zn(II), включающего до половины валового цинка (Scheinost et al., 2002).

Последующая более сильная восстановительная обработка (аскорбиновая кислота + кислый оксалат аммония) при температуре 96°C оказалась мало эффективной для растворения ZnC₂O₄. После нее сохранилась половина новообразованного оксалата цинка.

Таблица 9. Цвет почв, выраженный через содержание условного красного пигмента (Нем усл); количество железа, экстрагированного по параллельной и последовательной схемам из лесных почв на красноцветных отложениях); критерий Швертмана (K_Ш) и критерий Водяницкого (K_В) (Пермский край, Ильинский район, катена Орлы)

Горизонт	Глубина, см	Нем усл	Fe в параллельной схеме		Fe дит в последовательной схеме	Сумма Fe в последовательной схеме	Разность, ΔFe (параллельное – последовательное)	K _Ш	K _В
			окс	дит					

		%							
Агролитозем темногумусовый, разр. 71									
PU	0-25	0,25	0,25	1,57	1,04	1,29	0,28	0,16	0,19
C _{Ca}	25 и >	0,60	0,02	0,50	0,48	0,50	0,00	0,04	0,04
Агробурозем, разр. 72									
PY _n	0-29	0,55	0,23	2,27	1,60	1,83	0,44	0,10	0,13
BM ₁	29-40	0,79	0,16	2,40	1,75	1,91	0,49	0,07	0,08
BM ₂	40-70	0,93	0,12	2,99	2,22	2,34	0,65	0,04	0,05
BC	70-110	1,02	0,07	2,90	2,20	2,27	0,63	0,02	0,03
C	110-130	1,19	0,04	3,00	2,40	2,44	0,56	0,01	0,02
Темногумусово-глеевая почва, разр. 73									
AU	2-30	0,02	0,60	1,32	0,81	1,41	-0,09	0,45	0,42
BTg	30-45	0,20	0,34	0,90	0,70	1,04	-0,14	0,38	0,33
G	45-59	0,00	0,45	1,16	0,67	1,12	0,04	0,39	0,40
BT	59-71	0,56	0,25	1,44	1,08	1,33	0,11	0,17	0,19
C ₁	105-120	0,79	0,20	2,77	2,00	2,20	0,57	0,07	0,09
C ₂	120-140	0,58	0,25	1,53	1,04	1,29	0,24	0,16	0,19

Отмечается также образование вторичных слаборастворимых оксалатов Fe, Al и Ca (Pickering, 1986).

Таким образом, получается следующая картина. При параллельной схеме экстракции критерий Швертмана оказывается заниженным в силу заниженного значения Fe окс при образовании осадка Fe(II)-оксалата. Следовательно, есть основание полагать, что положительная величина ΔFe характеризует снижение эффективности реактива Тамма: в остатке почвы сохраняются не полностью растворимые дитионитом новообразованные соединения железа, вероятно, FeC₂O₄·2H₂O. При последовательной схеме экстракции вели-

Таблица 10. Цвет почв, выраженный через содержание условного красного пигмента (Нет усл); количество железа, экстрагированного по параллельной и последовательной схемам из лесных почв на красноцветных отложениях); критерий Швертмана (K_Ш) и критерий Водяницкого (K_В) (Пермский край, Пермский район, катена Соболи)

Горизонт	Глубина, см	Нет усл	Fe в параллельной схеме		Fe дит в последовательной схеме	Сумма Fe в последовательной схеме	Разность, ΔFe (параллельное – последовательное)	K _Ш	K _В
			окс	дит					
%									
Агродерново-подзолистая почва, разр. 61									
PY	0-29	0,08	0,37	1,19	0,64	1,01	0,18	0,31	0,37
EL	29-40	0,11	0,25	1,16	0,71	0,96	0,20	0,22	0,26
BT ₁	60-90	0,48	0,23	1,55	1,13	1,36	0,19	0,15	0,17
C	140-150	0,08	0,19	1,79	1,19	1,38	0,41	0,11	0,14
Агродерново-подзолистая глееватая почва, разр. 62									
PYg	0-30	0,02	0,57	1,42	0,66	1,23	0,19	0,40	0,46
BELg	30-50	0,24	0,52	1,67	0,93	1,45	0,22	0,31	0,36

BT ₁	50-70	0,37	0,46	1,69	0,86	1,32	0,37	0,27	0,35
C	140-160	0,42	0,25	1,70	1,16	1,41	0,29	0,15	0,18
Агробурозем, разр. 63									
PY	0-30	0,30	0,18	1,79	1,35	1,53	0,26	0,10	0,12
BM ₁	30-49	0,36	0,11	1,91	1,39	1,50	0,41	0,06	0,07
BM ₂	49-71	0,61	0,08	2,85	1,97	2,05	0,80	0,03	0,04
BC	71-91	0,52	0,07	1,78	1,41	1,48	0,30	0,04	0,05
C	100-140	0,30	0,05	1,81	1,40	1,45	0,36	0,03	0,03
Темногумусово-глеяная почва, разр. 64									
AU	5-31	0,03	0,35	1,69	1,20	1,55	0,14	0,21	0,23
Bg	31-52	0,11	0,33	1,72	1,26	1,59	0,13	0,19	0,21
G	52-79	0,00	0,39	2,21	1,07	1,46	0,75	0,18	0,27
C	120-130	0,46	0,17	1,48	1,13	1,30	0,18	0,11	0,13
Перегнойно-гумусовая глеевая почва, катена Соболи, разр. 65									
A	2-33	0,01	0,66	1,41	0,57	1,23	0,18	0,47	0,54
G	33-56	0,00	0,64	1,90	0,94	1,58	0,32	0,34	0,40
Bg	56-80	0,10	0,59	2,04	1,19	1,78	0,26	0,29	0,33

чины Fe окс частично компенсируется заниженным значением Fe дит в силу неполного растворения дитионитом новообразованного Fe(II)-оксалата. В результате компенсации ошибок экстракции новый критерий оглеения, основанный на последовательной схеме экстракции, даст более правдоподобный результат, чем критерий Швертмана.

Отрицательный баланс Fe отмечен в аллювиальных почвах г. Пермь. Он достигает -5 и даже -7% в роренштейнах, отобранных из разрезов в катенах Ласьва и Мулянка (табл. 11). Это говорит о высокой доле Fe(II) в роренштейнах. В предуральских почвах подзолистого ряда (катена Бекрята) отрицательный баланс Fe также преобладает (табл. 12). В ортштейнах переувлажненных почв дисбаланс достигает почти -3%, что говорит о значительной доле Fe(II).

В степных почвах Ставрополя ситуация более сложная. В слитизированном черноземе на возвышенности преобладают положительные значения ΔFe , достигающие 0.34% на глубине 150-170 см (табл. 13). Напротив, в почвах на склоне и в западине доминирует отрицательный баланс железа. В темной слитой и в гумусово-метаморфической слитизированной почвах величина ΔFe составляет -0.4%.

Причиной отрицательного баланса Fe в аллювиальных почвах г. Пермь может быть влияние Fe(II)-минералов, служащих катализатором при растворении Fe(III)-минералов реактивом Тамма. Действительно, по данным мессбауэровской спектроскопии, в аллювиальной почве в пойме р. Ласьва выявлен глауконит – сложный алюмосиликат, в котором Mg обычно замещен на Fe^{2+} . В наилке этой почвы доля Fe(II) в глауконите составляет 8% от валового Fe. В аллювиальных почвах других малых рек г. Пермь источником Fe(II) служит литогенный хлорит. За его счет содержание Fe(II) в наилке достигает 20, а в мелкозем гумусового горизонта – до 12% от валового Fe.

Отрицательный баланс Fe в степных почвах также может быть связан с каталитическим влиянием Fe(II)-минералов в оксалатной вытяжке. Действительно, такие Fe(II)-минералы, как пирит FeS_2 и сидерит $FeCO_3$, выявлены в тонко- и средне-

Таблица 11. Цвет почв, выраженный через содержание условно красного пигмента (Нем усл); количество железа, экстрагированного по параллельной и последовательной схемам из аллювиальных почв; критерий Швертмана (K_{III}) и критерий Водяницкого (K_B) (г. Пермь)

Горизонт	Глубина, см	Нем усл	Fe в		Fe дит в после довате льной схеме	Сумма Fe в после довате льной схеме	Разность , ΔFe (парал- лельное – последо- вательно е)	К _ш	К _в
			паралле- льной схеме						
			окс	дит					
%									
Аллювиальная почва в пойме р. Данилиха									
Наилок	0-2	0.00	0.33	0.97	0.40	0.73	0.24	0.34	0.45
AJg	0-22	0.07	0.36	1.39	0.23	0.59	0.80	0.26	0.61
G [~]	22-70	0.00	0.54	1.27	0.65	1.19	0.08	0.43	0.45
Роренштейны, AJg	0-22		2.63	3.40	1.48	4.11	-0.71	0.77	0.64
Аллювиальная почва в пойме р. Егошиха									
Наилок	0-2	0.00	0.55	1.20	0.69	1.24	-0.04	0.46	0.44
AJg	0-15	0.00	0.37	1.26	0.82	1.19	0.07	0.29	0.31
G [~]	15-30	0.10	0.34	1.34	0.91	1.25	0.09	0.25	0.27
C1g [~]	30-50	0.09	0.41	1.39	0.75	1.16	0.23	0.29	0.35
Роренштейны, G [~]	15-30		4.57	11.1	6.47	11.04	0.07	0.41	0.41
Аллювиальная почва в пойме р. Ива									
Наилок	0-2	0.00	0.32	1.54	0.84	1.16	0.38	0.21	0.28
AJg	0-15	0.19	0.32	1.51	0.78	1.10	0.41	0.21	0.29
G [~]	15-30	0.05	0.20	1.18	0.62	0.82	0.36	0.17	0.24
C1g [~]	30-70	0.02	0.19	1.10	0.69	0.88	0.22	0.17	0.22
Роренштейны, AJg	0-15		2.77	3.19	0.55	3.32	-0.13	0.87	0.83
Аллювиальная почва в пойме р. Ласьва									
Наилок	0-2	0.00	1.13	1.44	2.12	3.25	-1.81	0.78	0.35
AJ	0-10	0.36	0.73	1.47	0.97	1.70	-0.23	0.50	0.43
C1g [~]	10-30	0.20	0.93	1.56	1.09	2.02	-0.46	0.60	0.46
C2g,h [~]	30-50	0.29	0.88	1.62	0.97	1.85	-0.23	0.54	0.48
C3g [~]	50-80	0.27	0.84	1.57	1.00	1.84	-0.27	0.54	0.46
C4g [~]	80-100	0.23	0.64	1.44	0.92	1.56	-0.12	0.44	0.41
Роренштейны, C1g [~]	10-30		8.96	12.6	10.96	19.92	-7.23	0.71	0.45
9									

Таблица 11. Окончание

Горизонт	Глубина, см	Нем усл	Fe в		Fe дит в после довате	Fe дит в после довате	Разность , ΔFe (парал- лельное	К _ш	К _в
			параллельн ой схеме						
			окс	дит					

			окс	дит	льной	льной	— последо- вательно е)		
			%						
Аллювиальная почва в пойме р. Ласьва									
Роренштейны, C3g [~]	50-80		5.66	4.10	1.72	7.38	-3.28	1.38	0.77
Роренштейны, C4g [~]	80-100		2.63	2.93	1.15	3.78	-0.85	0.90	0.70
Аллювиальная почва в пойме р. Мулянка									
AJg	0-10	0.05	0.87	1.42	0.95	1.82	-0.40	0.61	0.48
C1g [~]	10-20	0.02	0.92	1.64	0.98	1.90	-0.26	0.56	0.48
G [~]	30-70	0.00	1.00	0.63	0.85	1.85	-1.22	1.59	0.54
Роренштейны, AJg	0-10		7.81	11.84	7.77	15.58	-3.74	0.66	0.50
Роренштейны, C1g [~]	10-20		7.68	11.46	6.40	14.08	-2.62	0.67	0.55
Роренштейны, G [~]	30-70		8.10	10.70	7.66	15.76	-5.06	0.76	0.51

пылевой фракциях данных почв (Ковда и др., 1992). Ранее показано, что, несмотря на слабую растворимость сидерита $FeCO_3$, поступление Fe^{2+} в раствор Тамма многократно усиливает растворение гематита (Водяницкий, 2003). Влияние пирита на ускорение растворения оксалатом гематита αFe_2O_3 описано в работе (Водяницкий и др., 2007). В особенности велик эффект при низком и среднем содержании гематита (1 и 2%), когда его растворение превосходит контроль в 16-37 раз. Важно подчеркнуть, что пирит слабо растворяется реактивом Мера–Джексона: только на ~4%.

Таким образом, катализируя растворение пирита оксалатом, пирит при параллельной схеме слабо растворим ДЦБ, что отражается в чрезмерно высоком значении критерия Швертмана: $K_{Ш} > 1$. Влияние высокого содержания сульфидов на критерий Швертмана может быть очень значительным, как

Таблица 12. Цвет почв, выраженный через содержание условно красного пигмента (Нет усл); количество железа, экстрагированного по параллельной и последовательной схемам из подзолистых почв критерий Швертмана ($K_{Ш}$) и критерий Водяницкого ($K_{В}$) (Пермский край, Краснокамский район, катена Бекрята)

Горизонт	Глубина, см	Fe в параллельной схеме		Fe дит в последовательной схеме	Сумма Fe в последовательной схеме	Разность, ΔFe (параллельное – последовательное)	$K_{Ш}$	$K_{В}$
		окс	дит	%				
Агродерново-подзолистая неоглеенная почва								
РУ	0-30	0.25	1.17	0.78	1.03	0.14	0.21	0.24
Ортштейны, РУ	0-30	3.41	3.81	1.44	4.85	-1.04	0.90	0.70

Агродерново-подзолистая глееватая почва									
ELg'	30-42	0.28	0.80	0.85	1.13	-0.33	0.35	0.25	
Ортштейны, Elg'	30-42	3.50	1.58	1.38	4.88	-3.30	2.22	0.72	
Агродерново-подзолистая глеевая почва									
PY	0-28	0.69	1.26	0.79	1.48	-0.22	0.55	0.47	
Elg''	28-43	0.65	0.86	0.60	1.25	-0.39	0.76	0.52	
BTg'''	43-55	0.61	1.09	0.74	1.35	-0.26	0.56	0.45	
Ортштейны, PY	0-28	5.28	5.14	2.74	8.02	-2.88	1.03	0.66	
Ортштейны, Elg''	28-43	1.17	2.30	1.40	2.57	-0.27	0.51	0.46	
Ортштейны, Tg'''	43-55	2.29	2.58	1.53	3.82	-1.24	0.89	0.60	
Темногумусово-глеевая почва									
AUg''	6-23	0.59	1.18	0.57	1.16	0.02	0.50	0.51	
G''	25-42	2.16	2.28	0.78	2.94	-0.66	0.95	0.73	
Ортштейны, AUg''	6-23	6.47	11.03	6.84	13.31	-2.28	0.59	0.49	
Ортштейны, G''	25-42	6.25	9.64	5.99	12.24	-2.60	0.65	0.51	

Таблица 13. Содержание железа, экстрагированного по параллельной и последовательной схемам из степных почв центрального Предкавказья; критерий Швертмана ($K_{Ш}$) и критерий Водяницкого ($K_{В}$)

Горизонт	Глубина, см	Fe в параллельной схеме		Fe дит в последовательной схеме	Сумма Fe в последовательной схеме	Разность, ΔFe (параллельное - последовательное)	$K_{Ш}$	$K_{В}$	
		окс	дит						
		%							
Разр. 90-80. Чернозем слитизированный (микроповышение)									
Дернина	0-9	0.39	0.58	0.23	0.62	-0.04	0.67	0.63	
AU	9-15	0.35	0.67	0.27	0.62	0.05	0.52	0.56	
AUnc	15-36	0.32	0.71	0.30	0.62	0.09	0.45	0.52	
AUv,nc	36-55	0.30	0.68	0.29	0.59	0.09	0.44	0.51	
BCv,bc	112-135	0.23	0.80	0.34	0.57	0.23	0.29	0.40	
Cv	150-170	0.32	1.05	0.40	0.72	0.33	0.30	0.44	
Разр. 90-81. Темная слитая почва (микросклон)									

Дернина	0-6	0.72	0.59	0.20	0.92	-0.33	1.22	0.78
AU	6-15	0.63	0.68	0.17	0.80	-0.12	0.93	0.79
AU _{nn} *	8-13	0.73	0.66	0.35	1.08	-0.42	1.11	0.68
AU _v	15-30	0.43	0.77	0.24	0.67	-0.10	0.56	0.64
BC _{v,bc}	128-	0.20	0.94	0.87	1.07	-0.13	0.21	0.19
	145							
C _v	145-	0.16	1.07	0.91	1.07	0	0.15	0.15
	160							
Разр. 90-82. Гумусово-гидрометаморфическая слитизированная почва (микропонижение)								
AU	0-10	0.82	0.60	0.17	0.99	-0.39	1.37	0.83
AU _{nn} *	8-13	0.75	0.67	0.31	1.06	-0.39	1.12	0.71
AU _v	10-20	0.84	0.68	0.18	1.02	-0.34	1.24	0.82
AU _v	20-40	0.83	0.66	0.24	1.07	-0.41	1.26	0.77
BC _{q,bc}	130-	0.44	0.89	0.74	1.18	-0.29	0.49	0.37
	150							
C _{v,q}	150-	0.36	0.96	0.86	1.22	-0.26	0.38	0.29
	160							

* Ожелезненные зоны.

например, в сульфатнокислых почвах восточной Фенноскандии, где K_{III} достигает 3 (Красильников, Шоба, 1997). Тот же эффект может быть в тех торфяных почвах, где распространены сульфиды железа.

Новый критерий гидроморфизма почв

Выявить влияние всех факторов, определяющих причину дисбаланса в содержании железа в почвах разного генезиса, не представляется возможным. Это исключает внесение поправки в величину Fe окс. Но для целей группировки важно, чтобы изменение диагностического показателя не выходило за жесткие рамки, например, от 0 до 1. Поэтому предлагается новый критерий гидроморфизма, для которого будем использовать результаты химического фракционирования железа по последовательной схеме (Водяницкий, 2007). Новый критерий гидроморфизма (критерий Водяницкого, K_B), отражающий долю оксалаторастворимых соединений железа от суммы всех свободных, выражается так:

$$K_B = \text{Fe окс} : [\text{Fe окс} + \text{Fe дит(послед)}].$$

Критерий по своей структуре не способен выйти за рамки от 0 до 1. Он представляет собой долю аморфных и слабокристаллизованных Fe(III)-(гидр)оксидов и исходных Fe(II)-соединений от всех (гидр)оксидов Fe(III) + Fe(II)-минералов. Последние включают (гидр)оксиды (магнетит, грин раст), сульфиды (пирит), карбонаты (сидерит), алюмосиликаты (глауконит и др.).

В табл. 9-13 приведены значения критерия Швертмана K_{III} и критерия Водяницкого K_B в лесных и степных почвах. Предложена шкала градации гидроморфизма почв на основании нового критерия гидроморфизма K_B (табл. 14).

Таблица 14. Шкала градации гидроморфизма почв

Гидроморфизм	K_B
--------------	-------

Отсутствует	0.0-0.15
Слабый	0.15-0.30
Средний	0.30-0.45
Сильный	0.45-0.60
Очень сильный	0.60-1.0

Лесные почвы Предуралья на красноцветных отложениях. В целом значения нового критерия гидроморфизма немного выше критерия Швертмана. Чтобы сравнить эффективность критерия Швертмана и нового критерия, сопоставим их значения с цветом почв, выраженным в системе CIE- $L^*a^*b^*$. Степень красноты почв характеризуется содержанием условного красного пигмента Нем усл, значения которого варьируют от 0 в оглеенных до 1.0-1.1% в красных метаморфических иллювиальных горизонтах. Химические критерии гидроморфизма должны быть связаны с краснотой почвы обратной зависимостью. Следовательно, между величиной критерия гидроморфизма и Нем усл должна быть обратная связь. Проверим согласие двух критериев с цветом почв.

Корреляционный анализ показал, что между Нем усл и критерием Швертмана $K_{Ш}$ имеет место ожидаемая обратная статистическая связь: $r = -0.75$. Использование нового критерия гидроморфизма K_B сохраняет степень обратной связи с цветом почв: $r = -0.77$.

Теперь сравним морфологические признаки оглеения со значением нового критерия K_B . В ряде почв (агролитозем, агробурозем и др.) оба показателя согласуются, например, отсутствие морфологического проявления оглеения сочетается с низкими значениями критерия K_B . Но в других почвах ожидаемого согласия нет. В основном выбиваются гумусовые горизонты AU, PY и A темногумусово-глеевой, агродерново-подзолистых и перегнойно-гумусовой глеевой почв (катены Орлы и Соболи), где критерий K_B достигает 0.37-0.54, что отвечает среднему или сильному гидроморфизму. Отсутствие видимых признаков оглеения объясняется маскировкой сизых пятен гумусом. Один из первых на это обратил внимание Шишов (1962), фиксируя очень низкие значения редокс потенциала E_H в гумусовых горизонтах дерново-глеевых почв.

Аллювиальные почвы Предуралья (г. Пермь). Здесь значения нового критерия гидроморфизма K_B снизились по сравнению с критерием Швертмана (табл. 11). В разрезе аллювиальной почвы в пойме р. Ласьва обнаружилась более тесная связь с цветом нового критерия гидроморфизма ($r = -0.52$) по сравнению с критерием Швертмана ($r = -0.26$). В разрезе аллювиальной почвы в пойме р. Мулянка степень связи с цветом для нового критерия ($r = -0.80$) и критерия Швертмана ($r = -0.78$) одинакова.

Также анализировали ортштейны и роренштейны, образовавшиеся в небольшом количестве в аллювиальных почвах. У роренштейнов, выделенных из почв в пойме р. Ласьва, критерий Швертмана достигает аномальных значений 1.1-1.4. Аналогично, у ортштейнов, выделенных из подзолистых почв (катена Бекрята), критерий Швертмана составляет 1.0-2.2. Хотя новый критерий K_B в ортштейнах и роренштейнах ниже значений критерия Швертмана, он гораздо выше K_B мелкозема этих почв.

В роренштейнах критерий K_B варьирует от 0.41 до 0.80, составляя в среднем 0.63; в ортштейнах он изменяется от 0.46 до 0.72, составляя в среднем 0.59. При анализе новообразований значения нового критерия уже нельзя рассматривать как характеристику гидроморфизма, а следует принимать в первоначальном смысле, как долю аморфных и слабокристаллизованных Fe(III)-(гидр)оксидов + Fe(II)-соединений. При высоком значении K_B можно говорить о высокой доле Fe(II)-соединений в новообразованиях. Как видно, такая ситуация отмечается в роренштейнах и ортштейнах, выделенных из аллювиальных и подзолистых почв. В некоторых из них, судя по значениям K_B , достигающим 0.8, содержится высокая доля Fe(II)-соединений, действующих как катализатор на растворение различных Fe(III)-(гидр)оксидов.

Степные почвы Ставрополя. У 1/3 образцов отмечается аномально высокие значения критерия Швертмана (1.11-1.37), приходящиеся на темную слитую почву на микросколоне и гумусово-гидрометаморфическую слитизированную почву в микропонижении. У нового критерия гидроморфизма значения опускаются до более правдоподобных величин: $K_B = 0.68-0.83$.

Второе важное обстоятельство состоит в том, что верхние горизонты трех разрезов по новому критерию гидроморфизма сближаются. Если значение критерия Швертмана составляет в среднем 0.52 в слитизированном черноземе на микроповышении, то в гумусово-гидрометаморфической слитизированной почве в микропонижении оно в среднем 1.25, т.е. в 2.4 раза выше. Среднее значение нового критерия варьирует гораздо меньше ($K_B = 0.55$ и 0.78), т.е. различается в 1.4 раза, что кажется более правдоподобным, учитывая малое расстояние (3 м) между этими разрезами.

Таким образом, новый критерий гидроморфизма имеет преимущество, т.к. варьирует в строго определенных рамках, что позволит классифицировать его значения. Кроме того, он отчасти компенсирует ошибку в определении Fe окс при новообразовании Fe(II)-оксалата. Это позволяет уточнить степень оглеения почвы по сравнению с критерием Швертмана.

Показатель окисленности валового железа

Как эфемерные, так и более стабильные Fe(II)-минералы не являются единственными индикаторами гидроморфных почв. Fe(II) прочно закрепляется филлосиликатами. Поэтому доля Fe(II) в валовом железе также диагностирует гидроморфизм. Для этого можно использовать показатель окисленности железа $K_o = \text{Fe}^{3+} : (\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$, который выводят из данных валового химического анализа или мессбауэровской спектроскопии. Впрочем, мессбауэровская спектроскопия надежно выявляет Fe^{2+} только при ионной связи в минерале. Но при ковалентной связи ионов в составе сульфидов железа выявить точное содержание Fe^{2+} трудно, что искажает величину показателя окисленности железа K_o .

Информацию о степени окисленности Fe можно получить при традиционном валовом анализе, выполненном с применением «мокрой» химии. В последние годы «мокрая» химия уступила свое место более быстрому и дешевому методу рентгенофлуоресцентного анализа, при котором Fe не разделяется по формам окисленности, а все оно выражается в виде Fe_2O_3 . Этот метод не дает возможности определить показатель окисленности валового железа K_o .

Значения коэффициента K_o варьируют от 0.3 в модельных опытах по оглеению и от 0.4-0.5 в почвах на породах с высокой долей FeO до 1.0 в наиболее окисленных почвах. Данные граничные значения дают возможность классифицировать почвы по степени окисления железа (табл. 15).

Таблица 15. Группировка почв по степени окисления железа

Степень окисления	K_o
Очень высокая	1.0-0.9
Высокая	0.9-0.8
Средняя	0.8-0.7
Низкая	0.7-0.6
Очень низкая	0.6-0.0

Обсудим результаты модельного опыта Зайдельмана (1992) по оглеению пород при разных режимах увлажнения. Извлечем из него информацию о двух важнейших показателях: о степени обезжелезнения породы и об изменении степени окисления Fe в ее составе. Будем

выражать степень ожелезнения оглеенной породы через показатель $K_f = \text{Fe вал(глей)} : \text{Fe вал(контр)}$, тогда для контроля $K_f = 1$, а для оглеенных вариантов варьирует от 0 до 1.

Степень обезжелезнения оглеенной почвы K_{df} выразим как $K_{df} = 1 - K_f$. На рис. 19 представлена зависимость показателя ожелезненности K_f от коэффициента окисленности железа K_o , которую можно аппроксимировать прямой линией. Видно, что по мере оглеения степень обезжелезнения возрастает ($K_{df} \rightarrow \text{max}$), а степень окисленности железа снижается ($K \rightarrow \text{min}$). При этом размеры эффектов выше в условиях промывного режима влажности, чем в застойном режиме.

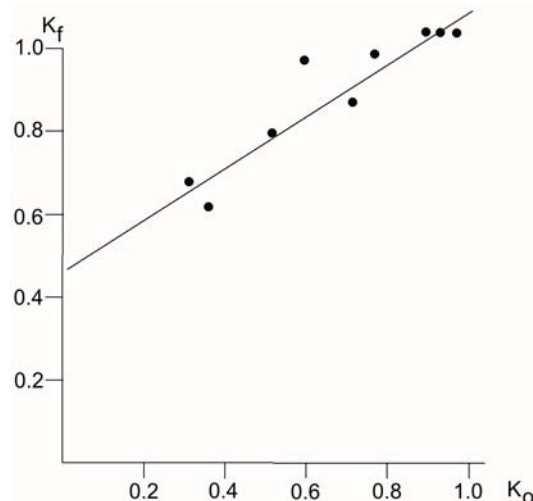


Рис. 19. Зависимость коэффициента ожелезнения от коэффициента окисленности железа в опытах по оглеению пород в застойном и промывном режимах влажности. Исходные данные Зайдельмана (1992).

Коэффициент окисления железа K_o успешно выступает как критерий оглеения в геохимически сопряженных ландшафтах центра Ставропольской возвышенности. Здесь при переходе от типичного чернозема к черноземно-луговой слитой, и далее к аллювиально-луговой почвам, K_o закономерно снижается в среднем с 1.0 до 0.93 и затем до 0.81 (Алексеева и др., 1988).

В лесных почвах северо-запада Русской равнины коэффициент окисления железа K_o также эффективен. В поверхностно-глееватой почве на моренном суглинке оглеенный горизонт A2g выделяется небольшим значением коэффициента окисления железа 0.73, против 0.78-0.94 в горизонтах без признаков оглеения. Критерий Швертмана показал свою не состоятельность: его значение в гидроморфной почве слишком мало (0.17) против 0.50-0.78 в горизонтах без признаков оглеения (Белозерский и др., 1978).

Критерий гидроксидогенеза железа

Почвоведы давно стремятся использовать в качестве диагностических минералогические показатели. Но для минералов железа эта объективная потребность сдерживалась трудностями технического порядка, которые преодолены после изобретения дифференциальной рентгендифрактометрии глинистой фракции, выявляющей количество гематита и гетита (Kampf, Schwertmann, 1983; Torrent et al., 1980).

Рассмотрим один из основных минералогических показателей – критерий гидроксидогенеза железа $K_{гг}$.

$$K_{гг} = \text{гидроксиды Fe} : (\text{гидроксиды Fe} + \text{оксиды Fe}) \approx \\ \approx \text{гетит} : (\text{гетит} + \text{гематит}).$$

Критерий $K_{гг}$ варьирует от 0 до 1 и представляет собой долю гидроксидов железа от суммы гидроксидов и оксидов железа.

Показатель гидроксидогенеза железа можно получить также на основе данных мессбауэровской спектроскопии. При использовании этого метода эффективность минералогического анализа (гидр)оксидов железа зависит от степени охлаждения образца при съемке. При максимальном охлаждении до гелиевой температуры (4 К) можно идентифицировать все виды гидроксидов железа и определить их количество, включая самые дисперсные и разупорядоченные частицы. При менее глубоком охлаждении до температуры жидкого азота (77 К) разрешающая способность мессбауэровской спектроскопии снижается. Идентифицируются не все виды гидроксидов железа, а их содержание оказывается меньше за счет самых тонких и разупорядоченных, не дающих сверхтонкого магнитного расщепления. И, наконец, при съемке при комнатной температуре разрешающая способность мессбауэровской спектроскопии еще ниже. При этом фиксируются только наиболее упорядоченные частицы гидроксидов железа без различия их видов. Чаще всего все эти частицы относятся к гетиту αFeOOH , как к наиболее устойчивому виду гидроксида, хотя иногда выявляют также крупные частицы других гидроксидов, например, фероксигита δFeOOH . Аналогичным образом, среди оксидов при комнатной температуре съемки фиксируются только самые крупные и упорядоченные частицы гематита. В настоящее время в России используют преимущественно съемку мессбауэровских спектров при комнатной температуре. С развитием криогенной техники эффективность мессбауэровской спектроскопии возрастет и, следовательно, увеличивается значимость критерия гидроксидогенеза железа.

Сгруппируем почвы по степени развития гидроксидогенеза на основании коэффициента $K_{гг}$ (табл. 16).

Таблица 16. Группировка почв по степени развития гидроксидогенеза

Гидроксидогенез Fe	$K_{гг}$
Очень слабый	0.0-0.2
Слабый	0.2-0.4
Средний	0.4-0.6
Сильный	0.6-0.8
Очень сильный	0.8-1.0

Критерий гидроксидогенеза $K_{гг}$ надежно отражает степень переувлажнения почв. Рассмотрим развитие гидроксидогенеза железа на основе мессбауэровских спектров образцов почв среднего Предуралья. В основе превращения гематита в почвах на красноцветных отложениях в Предуралье лежат следующие механизмы. Развитие гидроксидогенеза в условиях переувлажнения почвы связано с редуционным процессом, когда в период уменьшения E_H гематит редуцируется до Fe(II), а в период увеличения E_H Fe(II) окисляется до гетита. Такой же эффект лежит в основе прямой зависимости критерия гидроксидогенеза от содержания органического углерода в гумусовых горизонтах почв. Органическое вещество выступает как источник энергии и как электронный челнок, способствуя редукации гематита до Fe(II). Последующее окисление Fe(II) приводит к синтезу гетита.

Есть важная специфика предуральских почв. Если почвы лесной зоны на северо-западе России, где критерий гидроксидогенеза высокий $K_{гг} = 0.7 - 0.8$ (Белозерский и др., 1978), наследуют преимущественно гетит, то почвы Предуралья наследуют исключительно гематит. Действительно, низкие значения $K_{гг}$ (в основном ниже 0.25) говорят о преобладании гематита. Гетит, находящийся в небольшом количестве, отличается низкими значениями $N_{эф}$. 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, обычно гидрогетит в почвах не бывает литогенным, а образуется за счет редукции гематита до Fe(II) и последующего окисления.

Рассмотрим почвы среднего Предуралья подробнее. В них, по данным мессбауэровской спектроскопии, выявлены два вида (гидр)оксидов железа: унаследованный литогенный гематит $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ и гидратированный гетит (гидрогетит) $\alpha\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По крупности и упорядоченности частиц гетита изученные гематитсодержащие почвы Предуралья различаются. В материнской породе доля гетита низкая ($K_{\text{Гг}} = 0.02-0.03$), а частицы характеризуются величинами $\text{Нэфф} = 372-377$ кЭ. Если сравнивать с породой, то процесс оглеения оказывает следующее влияние на гетит. В большинстве оглееных почв наблюдается увеличение доли гетита до $K_{\text{Гг}} = 0.19-0.22$ при росте дисперсности и разупорядоченности его частиц (Нэфф уменьшается до 367-369 кЭ). Обратная связь между долей гетита и характеристикой его частиц (Нэфф) наглядно видна на рис. 20. Из этой связи следует, что при актуальном оглеении гематитсодержащих почв в окислительные периоды происходит неосинтез дисперсного гидрогетита: его доля возрастает, а размеры частиц снижаются. При этом за счет низкой краснотности новообразованный гетит почти не влияет на сизый тон оглееных горизонтов.

Представим теперь наши данные в виде диаграммы зависимости критерия гидроксидогенеза $K_{\text{Гг}}$ от минимального значения показателя $\text{гН}_{\text{мин}}$ почвенного раствора (рис. 21). На ней границей служит величина критерия $K_{\text{Гг}}(\text{крит}) = 0.2$. Сог-

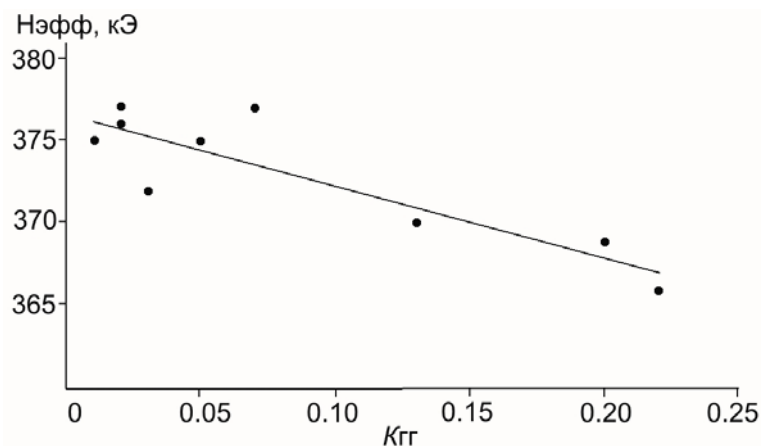


Рис. 20. Статистическая связь показателя гидроксидогенеза железа ($K_{\text{Гг}}$) и эффективного магнитного поля на ядрах Fe в гетите. Почвы Предуралья.

ласно принятой группировки, при $K_{\text{Гг}} < 0.2$ образование гидрогетита выражено очень слабо, а при $K_{\text{Гг}} = 0.2-0.4$ – слабо.

На диаграмме выделяются 2 области. В области, ограниченной условием $K_{\text{Гг}} > 0.2$, располагаются два глеевых горизонта. В гор. G в перегнойно-гумусово-глеевой почве (катена Соболи) идет не только современная редукция гематита до Fe^{2+} , но и окисление Fe^{2+} при увеличении E_{H} с образованием определенного количества гетита. Аналогично, в гор. G темногомусово-глеевой почвы (катена Орлы) при увеличении E_{H} гетит накопился благодаря большим запасам Fe^{2+} .

В области, ограниченной условием $K_{\text{Гг}} < 0.2$, гетита содержится очень мало. Это относится в особенности к нижним и средним горизонтам с долей гетита $K_{\text{Гг}} < 0.05$. Это не удивительно, учитывая гематитовый состав почвообразующих красноцветных пород.

Любопытно отметить ничтожное содержание гетита ($K_{гг} \sim 0.01$) в гор. G темногомусово-глеевой почвы катены Соболи, где, вероятно, оказалось недостаточно Fe(II), как субстрата для образования гетита при увеличении E_H . Этот глей отличается высоким редокс потенциалом $гН_{мин} \sim 29$,

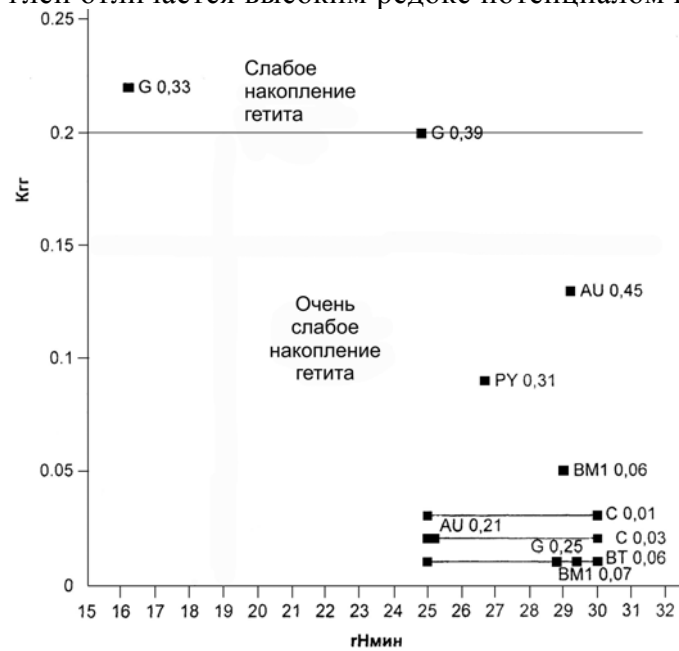


Рис. 21. Диаграмма зависимости критерия гидроксидогенеза железа от минимального значения показателя. Интервалом $гН = 25-30$ показана неопределенность значения $гН_{мин}$ в тех горизонтах, где показатель не измеряли.

включает 0.66% Fe в составе гематита и существенно отличается от двух других глеевых горизонтов с критерием $K_{гг} = 0.2-0.4$. В эту же область слабого гидроксидогенеза железа попали гумусовые горизонты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В минеральных почвах под влиянием переувлажнения происходят значительные изменения в основном благодаря превращению соединений железа. С этой точки зрения оглеение не является единственным процессом, происходящим в переувлажненных почвах. Принципиально отличаются от него процессы олиvizации и гидрополиозации. Да и само оглеение оказывается неоднородным. Элювиальное оглеение (обезжелезнение) сопровождается выносом железа из профиля; при этом снижается не только краснота почвы, но и увеличивается светлота. Редукционное оглеение выражается в накоплении Fe(II)-минералов, часто темноцветных; при этом уменьшается не только краснота, но и светлота почвы.

Исследования последних лет вскрыли особенности превращений железа в переувлажненных почвах. Оказалось, что в редукции Fe(III) принимает участие не только биохимический механизм, но и биологический, при участии бактерий-железоредукторов. Это потребовало внесения изменения в формулировку процесса оглеения.

В почвах среднего и тяжелого гранулометрического состава редукционное растворение захватывает не только (гидр)оксиды железа, но и Fe(III) в решетке слоистых силикатов. Предложено различать оглеение в почвах с развитым оксидогенезом, выражающееся в редукции (гидр)оксидов железа, от оглеения почв с неразвитым оксидогенезом, выражающимся в редукции Fe(III) в решетке слоистых силикатов.

Таким образом, проявление гидроморфизма можно разделить на три группы процессов: оглеение (несколько видов), олиvizацию и гидрополиозацию. Очевидно, требуются различные индексы для гидроморфных горизонтов разного генезиса.

Вероятно, этими процессами гидроморфизм минеральных почв не ограничивается, но выявить новые механизмы переработки почвенной массы в результате переувлажнения – дело будущего.

До недавнего времени при изучении гидроморфизма почв полностью господствовал морфологический подход: гидроморфный горизонт идентифицировали по сизому цвету. Сейчас для диагностики гидроморфных горизонтов стараются привлекать химические, минералогические и лабораторные колориметрические методы анализа образцов. Только новые методы позволят решить назревший вопрос о критериях и признаках почв разной степени и разного типа гидроморфизма. Внедрение в почвоведение новой оптической системы CIE-L*a*b* открывает в этом отношении весьма широкие возможности. Что касается химии и биологии гидроморфных почв, то без них невозможно понять причину чрезвычайно разнообразных, в основном неблагоприятных, последствий для почв. Современное развитие биологии, включая анаэробную микробиологию, позволяет надеяться на серьезный прорыв в понимании механизмов гидроморфизма.

Настоящая книга не ставит точку в проблеме диагностики переувлажненных почв. Это только подведение промежуточных итогов. Нерешенных проблем много. Среди них надо отметить необходимость развивать технику анаэробного отбора образцов, использовать такие модификации химического и минералогического анализа, которые позволяют сохранить элементы в низшей валентности. К сожалению, в настоящее время образцы в лабораторию поступают в частично окисленном состоянии, а аэробная техника анализа, разработанная для автоморфных почв, часто не пригодна для изучения гидроморфных объектов.

Другая важная проблема – изучить редукционные изменения слоистых силикатов в оглеенных почвах. Здесь прогресс достигнут гораздо более скромный, чем при изучении (гидр)оксидов железа. Между тем, об изменениях в структуре и свойствах слоистых минералов убедительно доказано во многих микробиологических опытах с бактериями-анаэробами. Но данных о редукции структурного Fe(III), полученных в почвах в естественных условиях, совершенно недостаточно.

Еще одна проблема – изучение новообразованных Fe(II)-минералов, находящихся в почве в рассеянном состоянии. Без решения всех этих вопросов невозможна научная диагностика переувлажненных почв.

Мы попытались предложить новые критерии гидроморфизма минеральных почв. Но совершенно ясно, что их недостаточно. Требуются новые критерии, основанные на особых физических, химических, минералогических и биологических свойствах гидроморфных почв.

Таким образом, полноценная диагностика переувлажненных почв – это вопрос будущего. Эта проблема – интересная и важная – ждет своих исследователей, в особенности молодых почвоведов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александрова О.А., Скорнякова Е.С.* Данные по составу органического вещества железо-марганцевых конкреций // *Геохимия*. 1994. № 1. С. 134-1143.
- Алексеева Т.В., Алексеев А.О., Ковалевская И.С., Осина Г.М., Моргун Е.Г.* Минералогический состав илистой фракции почв сопряженных ландшафтов центра Ставропольской возвышенности // *Почвоведение*. 1988. № 9. С. 113-124.
- Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О., Иванов А.В., Морозов В.В.* Магнетизм почв. М.-Ярославль, 1995. 222 с.
- 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.
- 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.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2004. 138 с.
- Боул С., Хоул Ф., Мак-Крекен Р.* Генезис и классификация почв. М.: Прогресс. 1977. 416 с.
- Витт В.С.* К характеристике глее-подзолистых и болотно-подзолистых суглинистых почв северной тайги Европейской территории Союза // *Почвоведение*. 1985. № 5. С. 20-31.
- Водяницкий Ю.Н.* О растворимости реактивом Тамма железистых минералов // *Почвоведение*. 2001. № 10. С. 1217-1229.
- Водяницкий Ю.Н.* Химия и минералогия почвенного железа. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2003. 238 с.
- Водяницкий Ю.Н.* Химия, минералогия и цвет оглеенных почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. 170 с.
- Водяницкий Ю.Н.* Новый показатель гидроморфизма почв по состоянию железа // *Докл. РАСХН*. 2007. № 4. С. 33-35
- 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.
- Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Кожева А.В., Сатаев Э.Ф., Власов М.Н.* Влияние железосодержащих пигментов на цвет почв на аллювиальных отложениях Средне-Камской равнины // *Почвоведение*. 2007. № 3. С. 318-330.
- Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Моргун Е.Г., Румянцева К.А.* Селективность реактивов при извлечении железа из почв // *Почвоведение*. 2007. № 10. С. 1205-1216.
- Водяницкий Ю.Н., Лесовая С.Н., Сивцов А.В.* Гидроксидогенез железа в лесных и степных почвах Русской равнины // *Почвоведение*. 2003. № 4. С. 465-475.
- Водяницкий Ю.Н., Мергелов Н.С., Горячкин С.В.* Диагностика оглеения в условиях низкого содержания оксидов железа (на примере почв тундры Колымской низменности) // *Почвоведение*. 2008. № 3.
- Водяницкий Ю.Н., Сивцов А.В.* Образование ферригидрита, ферроксигита и вернадита в почвах // *Почвоведение*. 2004. № 8. С. 986-999.
- Водяницкий Ю.Н., Шелоболдина Е.С.* Биологическая редукция (гидр)оксидов железа (III) и роль природного органического вещества в этом процессе // *Агрохимия*. 2007. № 8. С. 87-96.
- Водяницкий Ю.Н., Шишов Л.Л.* Изучение некоторых почвенных процессов по цвету почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2004. 88 с.
- Высоцкий Г.Н.* Глей. Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2. С. 70-91.
- Гипергенные окислы железа в геологических процессах. М.: Наука, 1975. 206 с.
- Горбунов Н.И.* Минералогия и коллоидная химия почв. М.: Наука, 1974. 313 с.
- Дегтярева А.К.* Железо в почвах, новообразованиях, почвенных растворах и дренажных водах Яхромской поймы: Автореф. дис. ... канд. биол. н. М.: 1990. 20 с.

Жевелева Е.М. Особенности пространственного варьирования содержания состава и свойств ортштейнов в дерново-подзолистых почвах: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1987. 25 с.

Заварзина Д.Г., Алексеев А.О., Алексеева Т.В. Роль железоредуцирующих бактерий в формировании магнитных свойств степных почв // Почвоведение. 2003. № 10. С. 1218-1227.

Зайдельман Ф.Р. Эколого-мелиоративное почвоведение гумидных ландшафтов. М.: Агропромиздат, 1991. 319 с.

Зайдельман Ф.Р. Естественное и антропогенное переувлажнение почв. СПб.: Гидрометеиздат, 1992. 288 с.

Зайдельман Ф.Р. Процесс глееобразования и его роль в формировании почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 300 с.

Зайдельман Ф.Р. Морфоглеогенез, его визуальная и аналитическая диагностика // Почвоведение. 2004. № 4. С. 389-398.

Зайдельман Ф.Р., Никифорова А.С. Генезис и диагностическое значение новообразований почв лесной и лесостепной зон. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 216 с.

Зонн С.В. Железо в почвах. М.: Наука, 1982. 206 с.

Карманов И.И. Спектральная отражательная способность и цвет почв, как показатели их свойств. М.: Колос, 1974. 351 с.

Кауричев И.С., Орлов Д.С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. М.: Колос, 1982. 246 с.

Келлерман В.В., Цюрупа И.Г. Источники подвижного железа в почве // Почвоведение. 1965. № 10. С. 53-61.

Ковалев В.А. Болотные минерально-геохимические системы. Минск: Наука и техника, 1985. 327 с.

Ковда И.В., Моргунов Е.Г., Алексеева Т.В. Формирование и развитие почвенного покрова гильгай (на примере центрального Предкавказья) // Почвоведение. 1992. № 3. С. 19-34.

Классификация и диагностика почв России / Под ред. Л.Л. Шишова, В.Д. Тонконогова, И.И. Лебедевой, М.И. Герасимовой. Смоленск: Ойкумена, 2004. 341с.

Красильников П.В., Шоба С.А. Сульфатнокислые почвы Восточной Фенноскандии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 1997. 160 с.

Козловский Ф.И. Теория и методы изучения почвенного покрова. М.: Геос, 2003. 535 с.

Козловский Ф.И., Корнблум Э.А. Мелиоративные проблемы освоения пойм степной зоны. М.: Наука, 1972. 220 с.

Кондрашкин Е.А. Содержание железа и марганца разной подвижности в ортштейнах подзолистых почв // Fe-конкреции в почвах. Состав, генезис, строение. Тбилиси, 1990. С. 35.

Корнблум Э.А. Прогноз изменения глинистых минералов почв сухих и пустынных степей СССР при длительной культуре риса // Проблемы почвоведения. М.: Наука, 1978. С. 279-284 с.

Корнблум Э.А. Изменения глинистых минералов при образовании почв Волго-Ахтубинской поймы // Почвоведение. 1967. № 11.

Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.

Македонов А.В. Современные конкреции в осадках и почвах и закономерности их географического распространения. М.: Наука, 1966. 284 с.

Мировая коррелятивная база почвенных ресурсов: основа для международной классификации и корреляции почв / Под ред. В.О. Таргульяна и М.И. Герасимовой. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2007. 278 с.

Михайлова Н.А., Орлов Д.С. Оптические свойства почв и почвенных компонентов. М.: Наука, 1986. 118 с.

Оглеzneв А.К. Новообразования тяжелых гидроморфных дерново-подзолистых почв и их значение для диагностики // Почвоведение. 1968. № 3. С. 27-39.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.

Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Высшая шк., 2005. 558 с.

Полтева Р.Н., Соколова Т.А. Исследование конкреций из сильноподзолистой почвы // Почвоведение. 1967. № 7. С. 37-48.

- Пухов Д.Э.* Роль микроорганизмов в формировании сильномагнитных почвенных новообразований: Автореф. дис. ... канд. биол. н. М., 2002. 24 с.
- Регуляторная роль почвы в функционировании таежных экосистем / Под ред. Г.В. Добровольского. М.: Наука, 2002. 364 с.
- Розанов Б.Г.* Морфология почв. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1983. 320 с.
- Росликова В.И.* Марганцево-железистые новообразования в почвах равнинных ландшафтов гумидной зоны. Владивосток: Дальнаука, 1996, 291 с.
- Савич В.И., Кауричев, И.С., Шишов Л.Л., Амергужин Х.А., Сидоренко О.Д.* Окислительно-восстановительные процессы в почвах, агрономическая оценка и регулирование. Костонай, 1999. 404 с.
- Слобода А.В.* Профильная и внутригоризонтная дифференциация веществ в поверхностно-глеевой суглинистой почве кустарниковой тундры // Почвоведение. 1980. № 1. С. 33-43.
- Соколов И.А.* Гидроморфное неглеевое почвообразование // Почвоведение. 1980. № 1. С. 21-32.
- Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Кирюшин. А.В., Борзенко С.Г., Колесников А.В.* Возможные механизмы взаимодействия и взаимного влияния биоты и глинистого материала в почвах таежной и полупустынной зон России / Роль почв в биосфере. Вып. 4. Почвы и биоразнообразие. М.–Тула, 2004. С. 84-129.
- Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И.* Глинистые минералы в почвах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 336 с.
- Спозито Г.* Теромодинамика почвенных растворов. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 240 с.
- Таргульян В.О., Герасимова М.И., Целищева Л.К., Шоба С.А.* Оглеение и морфотипы глея // Почвоведение. 1987. № 7. С. 16-24.
- Толковый словарь по почвоведению / Под ред. А.А. Роде. М.: Наука, 1975. 286 с.
- Хитров Н.Б.* Процессы почвообразования и их диагностика в глинистых набухающих почвах Центрального Предкавказья // Почвообразовательные процессы. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. С. 202-235.
- Ципанова А.Н.* Характеристика ортштейнов в тундровых поверхностно-глеевых почвах // Почвоведение. 1984. № 1. С. 107-113.
- Шишов Л.Л.* Окислительно-восстановительный потенциал дерново-глеевых почв // Докл. ТСХА. 1962. Вып. 76. С. 55-61.
- Allison, L.E., Scarseth G.D.* A biological reduction method for removing free iron oxides from soils and colloidal clays // Am. Soc. Agron. J. 1942. V. 34. P. 616-623.
- Balashova V.V., Zavarzin G.A.* Anaerobic reduction of ferric iron by hydrogen bacteria // Microbiology 1980. V. 48. P. 635-639.
- 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. 499-510.
- Barron V., Torrent J.* Evidence for simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. P. 499-510.
- Benner S.G., Hansel C.M., Wielinga R.W., Barber T.M., Fendorf S.* Reductive dissolution and biomineralization of iron hydroxide under dynamic flow conditions // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 1705-1711.
- Bodegom P.M., Reeve J., Gon H.A.C.D.* Prediction reducible soil iron content from iron extraction data // Biogeochemistry. 2003. V. 64. P. 231-245.
- Breemen N.* Long-term chemical, mineralogical, and morphological effects of iron-redox processes in periodically flooded soils // Iron in soils and clay minerals. NATO. Dordrecht: Reidel. 1988. P. 811-823.
- Coates, J.D., Councell T., Ellis D.J., Lovley D.R.* Carbohydrate oxidation coupled to Fe(III) reduction, a novel form of anaerobic metabolism // Anaerobe. 1998. V. 4. P. 277-282.
- Coates J.D., Ellis D.J., Blunt-Harris E.L., Gaw C.V., Roden E.E., Jovley D.R.* Recovery of humic-reducing bacteria from a diversity of environments // Appl. Environ. Microbiol. 1998. V. 64. № 4. P. 1504-1509.
- Coates J.D., Ellis D.J., Gaw C.V., Lovley D.R.* *Geothrix fermentans* gen. nov., sp nov., a novel Fe(III)-reducing bacterium from a hydro-carbon-contaminated aquifer // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 1999. V. 49. P. 1615-1622.
- Dong H., Kostka J.E., Kim J.* Microscopic evidence for microbial dissolution of smectite // Clays Clay Minerals. 2003. V. 51. P. 502-512.

- Dong H., Kukkadapu R.K., Fredrikson J.K., Zachara J.M., Kennedy D. W., Kostandarithes H. M. Microbial reduction of structural Fe(III) in illite and goethite // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 1268-1276
- Dyar M.D., Delaney J.S., Sutton S.R. Fe XANES spectra of iron-rich micas // European J. Mineral. 2001. V. 13. P. 1079-1098.
- Dyar M.D., Gunter M., Delaney J.S., Lanzarotti S.R. Sutton S.R. Systematics in the structure and XANES spectra of pyroxenes, amphiboles, and micas as derived from oriented single crystals // Can. Mineralogist. 2002. V. 40. P. 1375-1393.
- Ebinger M.H., Schulze D.G. Mn-substituted goethite and Fe-groutited synthesized at acid pH // Clays Clay Minerals. 1989. V. 37. N 2. P. 151-156.
- Essaid H.I., Bekins B.A. Godsy E.M., Warren E. Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude oil spill site // Water Resources Research. 1995. V. 31. № 12. P. 3309-3327.
- Favre F., Tessier D., Abdelmaula M., Genin J.M., Gates W.P., Boivin P. Iron reduction and changes in cation exchange capacity in intermittently waterlogged soil // Eur. J. Soil Sci. 2002. V. 53. P. 175-183.
- Fialips C-I., Huo D., Yan L., Wu J., Stucki J.W. Infrared study of reduced and reduced-reoxidized ferruginous smectite // Clays Clay Minerals. 2002. V. 50. P. 455-469.
- Fischer W.R. Microbiological reactions of iron in soils // Iron in soils and clay minerals. NATO. Dordrecht: Reidel. 1988. P. 715-748.
- Gates W.P., Jaunet A.-M., Tessier D., Cole M. A. Wilkinson H.T., Stucki J.W. Swelling and texture of iron-bearing smectites reduced by bacteria // Clays Clay Minerals. 1998. V. 46. P. 487-497.
- Gates W.P., Komadel P., Madejova J., Bujdak J., Stucki J.W., Kirkpatrick R.J. Electronic and structural properties of reduced-charge montmorillonites // Applied Clay Science. 2000. V. 16. P. 257-271.
- Gates W.P., Slade P.G., Manceau A., Lanson B. Site occupancies by iron in nontronites // Clays Clay Minerals. 2002. V. 50. P. 223-239.
- Jaisi D. P., Kukkadapu R.K., Eberl D.D., Dong H. Control of Fe(III) site occupancy on the rate and extent of microbial reduction of Fe(III) in nontronite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. № 23. P. 5429-5440.
- Kampf N., Schwertmann U. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils // Geoderma. 1983. V. 29. № 1. P. 27-39.
- Khaled E.M., Stucki J.W. Fe oxidation state effects on cation fixation in smectites // Soil Science Society America J. 1991. V. 55. P. 550-554.
- Komadel P., Lear P.R., Stucki J.W. Reduction and reoxidation of nontronite: Extent of reduction and reaction rates // Clays Clay Minerals. 1990. V. 38. P. 203-208.
- Kostka J.E., Stucki J.W., Nealson K.H., Wu J. Reduction of structural Fe(III) in smectite by a pure culture of the Fe-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens* strain MR-1 // Clays Clay Minerals. 1996. V. 44. P. 522-529.
- Kostka J.E., Wu, J., Nealson, K.H., Stucki, J.W. Effects of microbial reduction on physical and chemical properties of clay minerals // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 3705-3713.
- Lear P. R., Stucki J. W. Intervalence electron transfer and magnetic exchange in reduced nontronite // Clays Clay Minerals. 1987. V. 35. P. 373-378.
- Lear P. R., Stucki J. W. Magnetic properties and site occupancy of iron in nontronite // Clay Minerals. 1990. V. 25. P. 3-13.
- Lewis D.G. Factors influencing the stability and properties of Green Rusts // Adv. GeoEcology. Reiskirchen, 1997. V. 30. P. 345-372.
- Lin W. C., Coppi M. V., Lovley D. R. Geobacter sulfurreducens can grow with oxygen as a terminal electron acceptor // Appl. Environ. Microbiol. 2004. V. 70. P. 2525-2528.
- Liu C., Zachara J.M., Gorby Y.A., Szecsody J.E., Brown C.F. Microbial reduction of Fe(III) and sorption/precipitation of Fe(II) on *Shewanella putrefaciens* strain CN32 // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 1385-1393.
- Lovley D.R. Organic matter mineralization with the reduction of ferric iron: a review // Geomicrobiology J. 1987. V. 5. № 3/4. P. 375-399.

- Lovley D.R. Reduction of iron and humics in subsurface environments // *Subsurface Microbiology and Biogeochemistry* / Eds. J.K. Fredrickson, M. Fletcher. 2001. P. 193-217.
- Lovley D. R., Blunt-Harris E. L. Role of humic-bound iron as an electron transfer agent in dissimilatory Fe(III) reduction // *Appl. Environ. Microbiol.* 1999. V. 65. P. 4252-4254.
- Lovley D.R., Coates J.D., Blunt-Harris E.L., Phillips E.J.P., Woodward J.C. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration // *Nature.* 1996. V. 382. P. 445-448.
- Lovley D.R., Phillips E.J.P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese // *Appl. Environ. Microbiol.* 1988. V. 4. P. 1472-1480.
- 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.
- Lovley D.R., Holmes D.E., Nevin K.P. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction // *Adv. Microbial Physiology.* 2004. V. 49. P. 219-286.
- Luca V., Cardile C.M. Improved detection of tetrahedral Fe³⁺ in nontronite SWa-1 by Mossbauer spectroscopy // *Clay Minerals.* 1989. V. 24. P. 555-560.
- Luu Y.-S., Ramsay J. A. Review: microbial mechanisms of accessing insoluble Fe(III) as an energy source // *W. J. Microb. Biotechnol.* 2003. V. 19. P. 215-225.
- McKeague J.A., Day J.H. Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils // *Can. J. Soil Sci.* 1966. V. 46. P. 13-22.
- Munch J.C., Ottow J.C. G. Preferential reduction of amorphous to crystalline iron oxides by bacterial activity // *Soil Science.* 1980. V. 129. P. 15-21.
- Murad E., Fischer W.R. The geobiochemical cycle of iron // *Iron in soils and clay minerals.* NATO. Dordrecht: Reidel. 1988. P. 1-18.
- O'Reilly S.E., Watkins J., Furukawa Y. Secondary mineral formation associated with respiration of nontronite, NAu-1 by iron reducing bacteria // *Geochemical Transactions.* 2005. V. 6. № 4. P. 67-76.
- Pickering W.F. Metal ion speciation – soil and sediments (a review) // *Ore Geol. Rev.* 1986. V. 1. № 1. P. 83-146.
- Ponnamperuma F.N. The chemistry of submerged soils // *Advan. Agronomy.* 1972. V. 24. P. 29-96.
- Roden E.E. Analysis of long-term bacterial vs. chemical Fe(III) oxide reduction kinetics // *Geoch. Cosm. Acta.* 2004. V. 68. P. 3205-3216.
- Roden E.E., Urrutia M.M. Influence of biogenic Fe(II) on bacterial crystalline Fe(III) oxide reduction // *Geomicrobiology J.* 2002. V. 19. P. 209-251.
- Roden E.E., Urrutia M.M., Mann C.J. Bacterial reductive dissolution of crystalline Fe(II) oxide in continuous-flow column reactors // *Appl. Environ. Microbiol.* 2000. V. 66. P. 1062-1065.
- Roden E.E., Zachara J.M. Microbial reduction of crystalline Fe(III) oxides: influence of oxide surface area and potential for cell growth // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30. P.1618-1628.
- Rozenson I., Heller-Kallai L. Mossbauer spectra of dioctahedral smectites // *Clays Clay Minerals.* 1977. V. 25. P. 94-101.
- Russell J.D., Goodman B.A., Fraser A.R. Infrared and Mossbauer studies of reduced nontronites // *Clays Clay Minerals.* 1979. V. 27. P. 63-71.
- Saito M, Wada H. Effect of molecular hydrogen on the reduction process of submerged soil // *Soil Sci. Plant Nutr.* 1984. V. 30. P. 255-259.
- Scheinost A.C., Krezschmar R.S., Prister S., Roberts D.R. Combining selective sequential extractions, X-ray absorptoin spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 5021-5028.
- Scheinost A.C., Schwertmann U. Color identification of iron oxides and hydroxysulfates: use and limitations // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1999. V. 63. P. 1463-1471.
- Seabaugh J.L., Dong H., Kukkadapu R.K., Eberl D.D., Morton J.P., Kim J. Microbial reduction of Fe(III) in the Fitian and Muloorina illites: contrasting extents and rates of bioreduction // *Clays Clay Mineral.* 2006. V. 54. N. 1 P. 69-81.

- Shelobolina E.S., Anderson R.T., Vodyanitskii Y.N., Sivtsov A.V., Vuretich R., Lovley D. R.* Importance of clay size minerals for Fe(III) respiration in a petroleum-contaminated aquifer // *Geobiology*. 2004. V. 2. P. 67-76.
- Schuette R., Goodman B.A., Stucki J.W.* Magnetic properties of oxidized and reduced smectites // *Physics Chemistry Minerals*. 2000. V. 27. P. 251-257.
- Schwertmann U.* Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironment // *Iron in Soils and Clay Minerals*. NATO. Dordrecht: Reidel. 1988. P. 267-308.
- Schwertmann U.* Solubility and dissolution of iron oxides // *Plant and Soil*. 1991. V. 130. N 1. P. 1-25.
- Schwertmann U., Cornell R.M.* Iron oxides in the laboratory. WILEY-VCH. Weinheim (FRG). 2000. 188 p.
- Schwertmann U., Kodama H., Fischer W.R.* Mutual interactions between organics and iron oxides // *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*. 1986. Madison. P. 223-250.
- Schwertmann U., Taylor R.M.* Iron oxides // *Minerals in Soil Environments*. / Madison (Wis.), 1977. P. 145-180.
- Schwertmann U., Taylor R.M.* Iron oxides // *Minerals in soil environments*. / Ed. J.B. Dixon and S.B. Weed, Madison (Wis.), 1989. P. 379-438.
- Starkey R. L., Halvorson H. O.* Studies on the transformations of iron in nature. II. Concerning the importance of microorganisms in the solution and precipitation of iron // *Soil Sci*. 1927. V. 24. P. 381-402.
- Stucki J.W., Golden D.C., Roth C.D.* Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites // *Clays Clay Minerals*. 1984. V. 32. N 5. P. 350-356.
- Stucki J.W., Low P.F., Roth C.B., Golden D.C.* Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling // *Clays Clay Minerals*. 1984c. V. 32. P. 357-362.
- 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.
- Taylor R.M., Schwertmann U.* The influence of aluminum on iron oxides. I. The influence of Al on Fe oxide formation from the Fe(II) system // *Clays Clay Minerals*. 1978. V. 26. P. 373-383.
- World reference base for soil resources. Draft. Isss/Isric/Fao, Wageningen-Rome. 1994. 161 p.
- World reference base for soil resources. Isss/Isric/Fao, Wageningen-Rome. 1998. N 84. 88 p.
- Yee N., Shaw S., Benning L., Nguyen T.H.* The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(II) pathway // *Am. Miner.* 2006. V. 91. P. 92-96.
- Zachara J.M., Fredrickson J. K., Li S., Kennedy D.W., Smith S.C., Gassman P.L.* Bacterial reduction of crystalline Fe³⁺ oxides in single phase suspensions and subsurface materials // *Am. Miner.* 1998. V. 83. P. 1426-1443.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
ЧАСТЬ 1. РЕДУКЦИЯ Fe(III) И ОКСИДОГЕНЕЗ Fe	
В ПЕРЕУВЛАЖНЕННЫХ ПОЧВАХ	4
Глава 1. Редукция (гидр)оксидов железа в почвах с развитым оксидогенезом	4
Основные черты глеегенеза.....	4
Место Fe(III)-редукции среди процессов с акцептированием электронов	5
Участие биоты в редукции Fe(III).....	7
Роль органического вещества в редукции Fe(III).....	8
Потеря (гидр)оксидов Fe в обезжелезненном глее.....	11
Глава 2. Оглеение как редукция Fe(III)-филлосиликатов в почвах с неразвитым оксидогенезом	13
Особенности редукции Fe(III)-филлосиликатов	13
Обезжелезнение и распад смектитов	15
Обезжелезнение, обескремнивание и распад нонтронитов	17
Обезжелезнение и распад иллитов	19
Превращение Fe(III)-филлосиликатов в переувлажненных почвах	20
Глава 3. Проявление заболачивания в почвах разной текстуры	26
Глей.....	26
Ареноаквазем	27
Глава 4. Оливизация и гидрополиозация	29
Глава 5. Оксидогенез Fe в переувлажненных почвах	32
ЧАСТЬ 2. КРИТЕРИИ ГИДРОМОРФИЗМА ЛЕСНЫХ И СТЕПНЫХ ПОЧВ	36
Глава 6. Физико-химические и цветовые критерии оглеения (на примере почв Среднего Предуралья)	36
Характеристика почв Среднего Предуралья и методы исследования	36
Информативное значение показателя парциального давления водорода pH	37
Зависимость редукции гематита от показателя парциального давления водорода $pH_{мин}$	39
Оптическая система CIE- $L^*a^*b^*$	41
Методика оценки цвета почв.....	43
Зависимость цвета почв от соединений железа.....	43
Оптические критерии гидроморфизма почв.....	47
Глава 7. Химические и минералогические критерии гидроморфизма на основе содержания Fe	51
Химический состав ортштейнов и критерий Зайдельмана	51

Критерий Бодегома	56
Критерий Швертмана.....	56
Дисбаланс в содержании Fe при параллельной и последовательной схемах фракционирования	57
Новый критерий гидроморфизма почв.....	64
Показатель окисленности валового железа	66
Критерий гидроксидогенеза железа	67
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	71
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	73

Научное издание

Юрий Никифорович Водяницкий

**ДИАГНОСТИКА ПЕРЕУВЛАЖНЕННЫХ
МИНЕРАЛЬНЫХ ПОЧВ**

Заведующая редакционно-издательской группой

К.Т. Острикова

Редактор, компьютерная верстка Е.В. Манахова

Подписано в печать с оригинал-макета 10.01.08 г.
Формат 60 × 90 1/16. Бумага тип. № 1. Усл. печ. л. 9.

Тираж 300 экз. Заказ № . Цена договорная
ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева
119017, Москва, Пыжевский пер., 7

Типография Россельхозакадемии
115598, Москва, Ягодная ул., д. 12