

ПРЕВРАЩЕНИЕ (ГИДР)ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВАХ НА КРАСНОЦВЕТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРЕДУРАЛЬЯ

Ю.Н. Водяницкий¹, А.А. Васильев², В.Ю. Гилев²

¹ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН

² Пермская сельскохозяйственная академия им. Д.Н. Прянишникова

Красным пигментом красноцветных отложений Предуралья служат частицы гематита $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, которые наследуются почвой. Гематит неустойчив в гумидном климате Предуралья. В условиях переувлажнения и обилия органического вещества, выступающего как источник энергии и электронный челнок (Lovley, 1987; 2001, Lovley, et al, 1998), гематит редуцируется при уменьшении E_h , а при его последующем увеличении Fe(II) окисляется до гидроксидов железа.

Ранее в почвах Предуралья с помощью электронной просвечивающей микроскопии обнаружили два основных гидроксида железа: гетит αFeOOH и ферроксигит δFeOOH (Водяницкий, 2003). К сожалению, применявшийся метод микродифракции электронов качественный и не позволяет определить количество гетита и ферроксигита 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 (4К). Но количество гематита и гетита можно определить и при комнатной температуре, что и было нами выполнено методом мессбауэровской спектроскопии.

Оглеение идентифицируют по отрицательному логарифму парциального давления водорода gH почвенного раствора: $gH = 2 (pe + pH)$. В Международной базе почвенных данных (World reference base..., 1998) для оглеенных почв принято $gH_{\text{крит}} = 19$; ниже этого значения в ходе изменения фиксируется актуальная, сиюминутная редукция $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до Fe^{2+} . Когда эта реакция прекращается (в силу иссушения почвы, либо исчерпания источника Fe(III), т. е. недостатка Fe(III)-минералов с достаточно высокой энергией Гиббса, либо в силу нехватки органического вещества как источника энергии, необходимого для протекания этой эндотермической реакции), то показатель gH возрастает. Когда в оглеенных горизонтах фиксируется $gH > 19$, то морфологически фиксируется остаточный глей при создавшихся окислительных условиях в горизонте. Такой остаточный глей очень распространен в почвах лесной зоны, где отмечается $gH > 19$, тогда как в тундровых почвах часто фиксируют редукцию Fe(III) по низкому показателю $gH < 19$ (Кауричев, Орлов, 1982).

Поэтому для понимания (фиксирования) состояния оглеенных горизонтов необходимы режимные наблюдения. Целесообразно сопоставить со-

держание и состав (гидр)оксидов железа со значениями редокс-потенциала гН почвенного раствора. При этом надо иметь в виду следующее обстоятельство. Ранее мы доказали (Водяницкий и др., 2006), что минимальные значения гН_{мин} гораздо лучше, чем средние гН_{ср}, согласуются с цветом почв, подверженных в той или иной степени переувлажнению. Это связано с тем, что оглеение лесных почв как периодический процесс развивается, главным образом, в весенний период при максимальном снижении гН, тогда как при летнем подъеме редокс-потенциала оно в значительной мере сохраняет свои морфологические признаки.

Цель исследований – установить масштабы потери литогенного гематита и новообразования педогенного гидрогетита в переувлажненных почвах на красноцветных пермских отложениях.

Изучали две катены в Пермской обл. Катена Орлы в Ильинском районе протяженностью ~ 800 м представлена тремя разрезами, представляющими агролитозем темногумусовый; агробурозем и темногумусово-глеевую почву. По гранулометрическому составу почвы относятся в основном к легкой глине. Катена Соболи в г. Пермь протяженностью ~ 2000 м представлена пятью разрезами, включающими разнородные по гранулометрическому составу почвы: агродерново-подзолистую (средний суглинок), агродерново-подзолистую глееватую (тяжелый суглинок), агробурозем (легкая глина, подстилаемая супесью) и темногумусово-глеевую и перегнойно-гумусово-глеевую (обе легкие глины).

Мессбауэровскую спектроскопию проводили на спектрометре MS-1104Em в режиме постоянных ускорений с источником ⁵⁷Co в матрице хрома при комнатной температуре. Мессбауэровские спектры регистрировались в 256 каналах компьютера и обрабатывались на нем по программе «Univem MS». При этом использовались лоренцовая форма описания резонансных линий и равенство их ширины в каждом дублете. Критерием наилучшего разложения мессбауэровского спектра на составляющие являлся χ^2 – параметр, оценивающий приближение суммы расчетных спектров к экспериментальному.

Мессбауэровские спектры всех образцов представляют собой совокупность трех секстетов, двух дублетов от ионов Fe³⁺ и одного от ионов Fe²⁺ с разными интенсивностями в разных почвах. Два секстета, обусловленные ионами Fe³⁺ в октаэдрической координации в соответствии с изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением, относятся к гематитам с разной дисперсностью частиц. Наряду с достаточно совершенными кристаллами с магнитными полями на ядрах Fe ($H_{\text{эфф}} = 504\text{--}508$ кЭ), наблюдаются тонкие частицы с меньшими значениями ($H_{\text{эфф}} = 484\text{--}492$ кЭ), по сравнению с таковыми для стандартного гематита (515 кЭ) (Белозерский и др. 1978). Третий секстет относится к гидрогетиту $\alpha\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Содержание в почвах гематита и гетита определяли по площади спектра под соответствующими секстетамми.

Химические методы включали параллельное определение двух форм соединений железа: обработку дитионит-цитрат-бикарбонатом по Мера-Джексону и обработку кислым оксалатом аммония по Тамму (Водяницкий, 2003). Определение Федит и Феокс после каждой из обработок проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре ААС-3. После этого подсчитывали критерий Швертмана, $K_{III} = \text{Феокс} / \text{Федит}$.

Редокс-потенциал rH определяли в ходе режимных наблюдений, выполненных в верхних горизонтах почв обеих катен в 2005 г. С апреля по сентябрь примерно раз в декаду измеряли величины pH и E_H почвенного раствора. После этого значения E_H пересчитывали в *pe*, и подсчитывали показатель по формуле $gH = 2(pe + pH)$ (Кауричев, Орлов, 1982).

Зависимость содержания гематита от редокс-потенциала почвенного раствора rH_{мин}. Обезжелезнение, которое часто рассматривают как главную особенность глея (Высоцкий, 1905; Зайдельман, 1991), в почвах на красноцветных отложениях Предуралья выражается в потере гематита. Содержание Fe в составе гематита в материнской породе достигает 1.6-3.2%, снижаясь в иллювиальных горизонтах до 1.0-2.1%. В поверхностных и оглеенных горизонтах оно опускается ниже 1.0%. Поэтому на рис. 1 область сохранения исходного гематита ограничим содержанием Fe в составе гематита $> 1.0\%$. Другое граничное значение, принятое на диаграмме (рис. 1), это $gH_{\text{мин}} = 19$, согласно (World reference base ..., 1998). Таким образом, вся диаграмма на рис. 1 делится на 4 области. В область, ограниченную условиями $gH_{\text{мин}} < 19$ и Fe гем $> 1\%$ изучаемые горизонты не попали.

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

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

В области, ограниченной условиями $gH_{\text{мин}} > 19$ и Fe гем $< 1\%$, ситуация иная. Окислительные условия свидетельствуют о том, что в настоящее время процесс редукции Fe(III) закончился. Это относится к оглееным горизонтам G темногумусово-глеевых почв обеих катен.

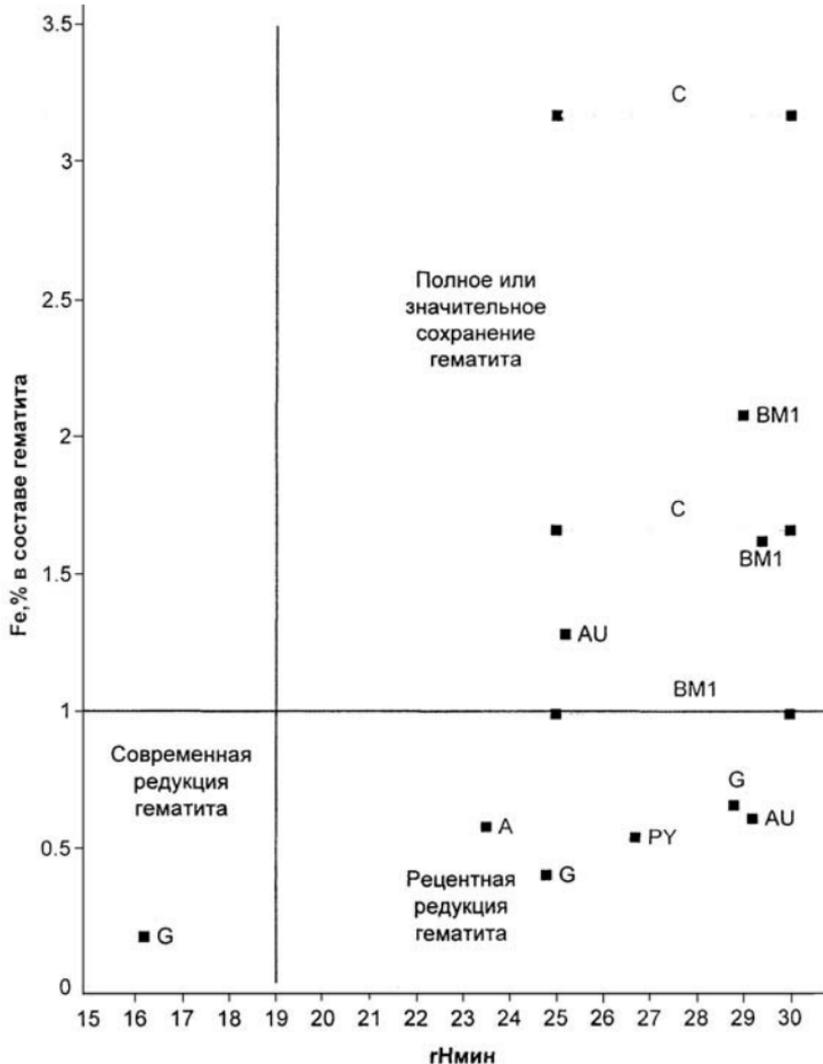


Рис. 1. Диаграмма зависимости содержания железа в составе гематита от минимального значения редокс-потенциала почвенного раствора.

В этих оглеенных горизонтах прекращение редукции Fe(III) нельзя объяснить израсходованием органического вещества, так как содержание C орг достаточно велико: 1.2–3.7%. Тем более этим нельзя объяснить прекращение редукции Fe(III) в гумусовых горизонтах А и PY в катене Соболи и гор. AU в катене Орлы, где содержание органического вещества еще больше. Редукция Fe(III) может прекратиться из-за растворения наиболее дисперсных частиц гематита в прошлом и экранирования оставшихся частиц органическими молекулами или Fe(II), что характерно для застойного режима влажности в этих почвах тяжелого гранулометриче-

ского состава. Таким образом, по значению показателя $g_{\text{Нмин}}$ различаются современные и остаточные формы редукции гематита. В настоящее время редуцируется гематит только в гидроморфной перегнойно-гумусово-глеевой почве, тогда как в темногумусово-глеевых почвах редукция гематита к настоящему времени завершена.

Зависимость критерия гидроксидогенеза железа от показателя парциального давления водорода почвенного раствора $g_{\text{Нмин}}$. Относительную долю гетита определяли из отношения: гетит / (гетит + гематит), назовем его «критерий гидроксидогенеза железа», обозначив K_{22} . Критерий гидроксидогенеза железа варьирует от 0 до 1. Его начали широко применять, после изобретения метода дифференциальной рентгендифрактометрии глинистой фракции почв (Kampf, Schwertmann, 1983; Torrent et al, 1980). С помощью этого метода определяют только высокое содержание гематита и гетита, преимущественно в (суб)тропических почвах. Примером могут служить почвы Испании, где в илистой фракции количество гематита + гетита достигает 22% (Torrent et al, 1980). Отметим два недостатка метода дифференциальной рентгендифрактометрии: применение ее только для илистой фракции и высокий порог содержания (гидр)оксидов железа. Используемая нами мессбауэровская спектроскопия лишена этих недостатков.

Критерий K_{22} надежно отражает степень переувлажнения почв. В Южной Бразилии степень переувлажнения почв характеризовали через режим влажности территории как разницу осадков и испарения (Kampf, Schwertmann, 1983). При небольшом избытке влажности 550–600 мм критерий K_{22} составил всего 0.2, при избытке влажности в 1000 мм он увеличился до 0.9–1.0. Очевидно, что развитие гидроксидогенеза в условиях переувлажнения почвы связано с редукционным 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 K_{22} от содержания органического углерода в гумусовых горизонтах почв. Органическое вещество выступает как источник энергии и как электрический челнок, способствуя редукции гематита до Fe(II). Последующее окисление Fe(II) приводит к синтезу гетита.

Вероятно, те же механизмы лежат в основе превращения гематита в почвах на красноцветных отложениях в Предуралье. Исследованные почвы имеют важную особенность. Если почвы тропиков или даже в лесной зоне, например, на северо-западе России, где K_{22} достигает 0.7–0.8, наследуют как гетит, так и гематит, то почвы Предуралья наследуют исключительно гематит. Действительно, низкие значения K_{22} (в основном меньше 0.25) говорят о преобладании гематита. Гетит, находящийся в небольшом количестве, отличается небольшими значениями $N_{\text{Эфф}}$. Это говорит о слабой упорядоченности и дисперсности частиц, что характер-

но для его гидратированной разновидности, то есть 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.

Обратимся к данным, представленным на диаграмме в виде зависимости критерия K_{22} от минимального значения редокс-потенциала $g_{\text{Нмин}}$ почвенного раствора (рис. 2). Здесь границами служат величины $K_{22}(\text{крит}) = 0.15$ и $g_{\text{Нмин}} = 19$. Условно допускаем, что при $K_{22} < 0.15$ образование гидрогетита выражено слабо, а при $K_{22} > 0.15$ – сильно. На этой диаграмме показаны также значения критерия Швертмана ($K_{\text{Ш}} = \text{Feокс} / \text{Feдит}$).

На диаграмме выделяются три области. В область, ограниченную условиями $g_{\text{Нмин}} < 19$ и $K_{22} < 0.15$, горизонты не попали. В области, ограниченной условием $K_{22} > 0.15$, располагаются два глеевых горизонта и один гумусовый. В глеевом горизонте G перегнойно-гумусово-глеевой почвы

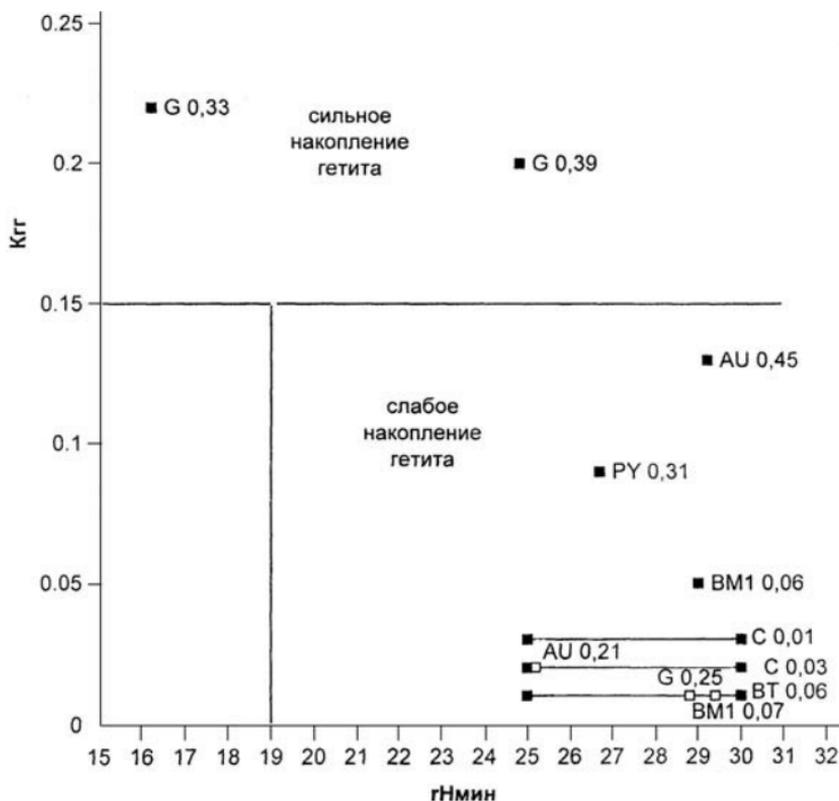


Рис. 2. Диаграмма зависимости критерия гидрокепдогенеза железа от минимального значения показателя. Интервалом $g_{\text{Н}} = 25\text{--}30$ показана неопределенность значения $g_{\text{Нмин}}$ в тех горизонтах, где показатель не измеряли.

катены Соболи идет не только современная редукция гематита до Fe^{2+} , но и окисление Fe^{2+} при увеличении E_H с образованием значительного количества гетита. Аналогично, в глеевом горизонте G темногомусово-глеевой катены Орлы и гумусовом горизонте А перегнойно-гумусово-глеевой почв катены Соболи при увеличении E_H гетит значительно накопился благодаря большим запасам Fe^{2+} .

В области, ограниченной условиями $gN_{\text{мин}} > 19$ и $K_{22} < 0.15$, гетита содержится мало. Это относится в особенности к нижним и средним горизонтам с очень малой долей гетита $K_{22} < 0.05$. Это не удивительно, учитывая гематитовый состав почвообразующих красноцветных пород. При сохранении гематита (гор. С) или слабой его редукции (гор. В) критерий Швертмана очень низкий 0.01 – 0.07.

Любопытно отметить ничтожное содержание гетита ($K_{22} \sim 0.01$) 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 значением показателя $gN_{\text{мин}} \sim 29$, включает 0.66% Fe в составе гематита и существенно отличается от двух других глеевых горизонтов, имеющих критерий $K_{22} > 0.20$.

В эту же область слабого гидроксидогенеза железа попали гумусовые горизонты, вероятно с высоким содержанием Fe(II) благодаря чему значения критерия Швертмана достигают 0.21-0.31 в катене Соболи и 0.45 в катене Орлы.

ВЫВОДЫ

1. В метаморфических горизонтах ВМ содержание гематита уменьшается по сравнению с материнской породой, вероятно, за счет кратковременной редукции Fe(III) . Еще ниже содержание гематита в оглеенных горизонтах. Выявлено уменьшение содержания гематита и в гумусовых горизонтах, несмотря на отсутствие морфологических признаков оглеения, в силу маскирующего влияния гумуса. По значению критерия Швертмана, равному 0.21-0.47, гумусовые горизонты не отличаются от глеевых (0.25-0.39), что подтверждает развитие редукционных процессов в гумусовых горизонтах.

2. Глеевые горизонты неоднородны по состоянию железа. В условиях максимального переувлажнения в глеевом горизонте перегнойно-гумусово-глеевой почвы фиксируется современная редукция гематита до Fe(II) , о чем говорят низкие значения $gN_{\text{мин}} < 19$. В менее увлажненных темногомусово-глеевых почвах, наблюдается высокий показатель $gN_{\text{мин}} > 19$, что характеризует оглеение как унаследованное. В этих оглеенных горизонтах возможно как сильное, так и слабое накопление гидрогетита.

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.

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., Васильев А.А., Гилев В.Ю., Сатаев Э.Ф. Формы оглеения в почвах на красноцветных отложениях Среднего Предуралья // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева, 2006. С. 80–86.

Высоцкий Г.Н. Глей // Почвоведение. 1905. № 4. С. 291–327.

Зайдельман Ф.Р. Эколого-мелиоративное почвоведение гумидных ландшафтов М.: Агропромиздат, 1991. 320 с.

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

Шишов Л.Л. Окислительно-восстановительный потенциал дерново-глеевых почв // Докл. ТСХА. 1962. Вып. 76. С. 55–61.

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.

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. Ed. J.K. Fredrickson, M. Fletcher. 2001. P. 193–217.

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.

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.

World reference base for soil resources. Isss/Isric/Fao. Rome. 1998. V. 84. 90 p.