

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Ю.Н. ВОДЯНИЦКИЙ

**КИСЛОРОД
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПОЧВ**

Москва
2018

УДК 631.41
ББК 40.3
В62

Рецензент:

доктор сельскохозяйственных наук А.С. Фрид

Водяницкий Ю.Н.

В62 Кислород в твердой фазе почв: научн. Изд. / Ю.Н. Водяницкий; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. М.: АПР, 2018 – 78 с.

Из-за невозможности напрямую определять содержание кислорода в твердой фазе валовой химический состав почв выражают в форме оксидов макроэлементов, что часто противоречит реальной минералогии почв. В книге предложены методики уточнения содержания кислорода и количества остальных макроэлементов. После коррекции у почвоведов появляется возможность ввести в оборот содержание кислорода в твердой фазе почв как новый геохимический показатель. На примере анализа оглеения и оподзоливания показаны возможности численной оценки этих двух деградиционных процессов по содержанию кислорода в почвах.

ISBN 978-5-904761-76-9

УДК 631.41
ББК 40.3

ISBN 978-5-904761-76-9

© Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова, 2018
© Водяницкий Ю.Н., 2018

ВВЕДЕНИЕ

Содержание кислорода в твердой фазе почвы, несмотря на его господствующее положение среди всех химических элементов, долгое время не привлекало внимание почвоведов и геохимиков. Для геохимиков ландшафта, изучающих миграцию «зольных» элементов, кислород не представлял большого интереса. Другая причина отсутствия интереса к твердофазному кислороду – ненадежность данных о его содержании. Эта ненадежность связана с трудностями прямого определения твердофазного кислорода.

Действительно, прямое определение кислорода в почвах до недавнего времени было невозможно. Поэтому количество кислорода подсчитывают по данным валового химического состава, приравняв к 100% сумму всех оксидов макроэлементов. Такой подход влечет серьезные ошибки, поскольку оксиды не являются единственной формой элементов в почвах. Согласно авторитетному источнику: «Валовой анализ почвы представляет комплекс приемов, позволяющих установить элементный состав почвы, т.е. получить представление об общем валовом содержании в почве химических элементов, независимо от того, в виде каких соединений они присутствуют в почвах» (Теория и практика..., 2006, с. 141). Показательно, что в этой же книге в перечне макроэлементов отсутству-

ет кислород, хотя его содержание в большинстве почв превосходит содержание кремния. Игнорирование состава природных соединений является источником ошибок в валовом химическом составе почв, эти ошибки иногда приобретают nepозволительно большие размеры (Водяницкий, 2018; Vodyanitskii, 2018).

Например, у пирита FeS_2 после пересчета состава оксиды их сумма составит 200%. Обратный пример дает каолинит $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, после пересчета на оксиды их сумма всего 88%.

Посмотрим критически на принятую форму выражения валового состава почв в форме оксидов макроэлементов. Например, оксид кремния SiO_2 отвечает своей формуле только кварцу, тогда как в составе каолинита отношение Si:O иное: не 1:2, а 1:2.5.

Что касается CaO, то «негашеная известь» в почвах вообще не встречается. В карбонатных почвах значительная доля кальция входит в состав кальцита CaCO_3 , где отношение Ca:O также отличается от 1:1. Аналогичная ситуация с MgO.

Оксид натрия также не типичен для почв. В засоленных почвах часто образуется NaCl, где отношение Na:O равно 1:0, а не 1:0.5. Такое искажение минералогии, как правило, создает ошибки в химическом составе за счет нарушения соотношений между макроэлементами. Искажение содержания кислорода в твердой фазе почвы отражается на точности величин всех зольных макроэлементов. В почвах тяжелого состава фактическое отношение зольных элементов к кислороду иное, чем представлено в таблицах валового химического состава: (Si : O) < 2; (Al : O) < 1.5; (Fe : O) < 1.5 и т. д.

Имеется мало информации о содержании кислорода, определенного впрямую. Его идентифицируют энергодисперсионные детекторы фирмы «Кевех», которыми оснащены электронные микроскопы. При этом сведения о содержании кислорода (и других макроэлементов) на поверхности выбранной частицы имеет локальный характер.

Интегральную информацию о содержании химических элементов дают разнообразные РФА-анализаторы, но их способность получать линии легких элементов ограничена, они идентифицируют элементы только начиная с 11-го: с Na. Волновые анализаторы фирмы «Philips» последнего поколения позволяют определять содержание кислорода и даже выдают линии более легких элементов, начиная с 4 элемента – Be. Они позволяют определять содержание В и трех главных биофильных элементов почвы: С, N, О. Однако широкое определение кислорода в твердой фазе почв сдерживается малым парком этих новых приборов и, главное, отсутствием калибровок полосы кислорода для почв разного минерального состава. Последнее обстоятельство крайне важно, ввиду искажающего влияния на линии химических элементов матричного эффекта при использовании РФА-анализаторов (Савичев, Фогельсон, 1987).

Нелегкая проблема определения кислорода отражается в истории установления его кларка в литосфере. В XX веке за 50 лет кларк пересматривался неоднократно, причем только в сторону снижения. Начиная с первой работы в 1925 г. (Clarke, Washington, 1925) до самой поздней в 1974 г. (Гринвуд, Эрншо, 2008) кларк кислорода в литосфере был снижен с 49.52% до 45.5%, то есть на 9 отн. %.

В ряду причин радикального изменения кларка одно из первых мест занимает проблема прямого определения кислорода в твердой фазе пород.

В настоящее время появилась необходимость коррекции большого массива ранее полученных данных о валовом химическом составе почв и пород. После уточнения появится возможность оценивать, как использовать кислород для решения ряда почвенных задач, в частности, эволюцию твердой фазы почв.

В нашей работе будут рассмотрены следующие вопросы: 1) Методики уточнения содержания кислорода в твердой фазе почв, 2) Новые геохимические критерии на основе содержания кислорода и 3) Апробация этих новых критериев для количественной оценки двух деградиационных процессов: оподзоливания и оглеения.

Автор благодарит Т.М. Минкину, С.П. Кубрина и В.Г. Линника за помощь в изучении кислорода в твердой фазе сульфидных бедлендов.

Отдельная благодарность рецензенту – А.С. Фриду.

Глава 1. МЕТОДИКИ УТОЧНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПОЧВ

Обратимся к опубликованным данным химического состава почвы, выраженным в форме оксидов элементов.

Все почвенные объекты можно разделить на три группы: 1) где элементы действительно в основном входят в состав оксидов; 2) где представление элементов в форме оксидов приводит к заниженному содержанию кислорода и 3) где выражение элементов в форме оксидов приводит к завышенному содержанию кислорода.

К первой группе относятся легкие почвы, где доминирующий кремний в основном представлен кварцем SiO_2 , а потери при прокаливании (ППП) менее 2%. У этих почв ошибки, обусловленные традиционным выражением химического состава, незначительны и его корректировка за счет кислорода в ППП не обязательна.

Ко второй группе (с заниженным содержанием кислорода) относятся почвы тяжелого гранулометрического состава, карбонатные почвы, илистые фракции почв, а также Fe-Mn конкреции. Смягчить ошибки их состава можно за счет учета содержания воды, связанной с минералами, а также кислорода в составе органического вещества. Для этого используются сведения о потерях при прокаливании образца.

И, наконец, к третьим объектам (с завышенным содержанием кислорода) относятся сульфидсодержащие

почвы, как природные, так и загрязненные сульфидами. Железо и сера в составе пирита, марказита и других сульфидов снижают долю кислорода в сульфидных почвах. Их химический состав может быть уточнен, если известен состав Fe-минералов.

Недостатки, обусловленные выражением валового химического состава в виде оксидов элементов, можно частично устранить или смягчить с помощью предлагаемых методик.

Методика уточнения содержания кислорода в почвах за счет ППП

Методика коррекции состава второй группы почв основана на определении кислорода как суммы двух слагаемых O_{Σ} :

$$O_{\Sigma} = O_{\text{оксиды}} + O_{\text{ППП}}, \quad (1),$$

где $O_{\text{оксиды}}$ – содержание кислорода, рассчитанное исходя из представления о содержании в почве/поруде макроэлементов в форме оксидов, $O_{\text{ППП}}$ – содержание кислорода, удаляемого при прокаливании образца.

Величина ППП достигает высоких значений (15–20% и более) у тонких гранулометрических фракций почв, что чревато значительными погрешностями содержания кислорода. В бескарбонатных почвах потери при прокаливании складываются из испарения химически связанной воды и окисления органического вещества, также содержащего кислород (Теория и практика..., 2006). Доля кислорода в этих двух источниках различается. Вначале определяем содержание химически связанной воды $(H_2O)_{\text{х.св}}$:

$$(H_2O)_{x.cb} = \text{ППП} - (\text{Органическое вещество}). \quad (2)$$

Иногда в первоисточниках авторы приводят содержание не органического вещества, а органического углерода Сорг. Тогда величину Сорг пересчитывали на содержание органического вещества, с использованием обычного коэффициента – 1.74 (Теория и практика..., 2006). Затем уточняем содержание кислорода и всех макроэлементов, исходя из требования: $\sum_{\text{элементы}} \approx 100\%$.

Доля кислорода в воде составляет 0.889. Доля кислорода в гумусе варьирует в зависимости от состава: в гуминовых кислотах она около 19–22%, в фульватных кислотах ~ 25–27% (Орлов, 1985). При отсутствии в источниках данных о составе гумусе, допускаем, что в среднем доля кислорода в гумусе – 25%.

В некоторых первоисточниках нет сведений и о содержании в объектах органического вещества. Чтобы определить дополнительное содержание кислорода, мы допустили, что ППП складываются на 2/3 из химически связанной воды и на 1/3 из гумуса. Тогда можем подсчитать запасы кислорода в ППП, они составляют:

$$O_{\text{доп}} = 0.67 \times 0.889 + 0.33 \times 0.25 = 0.67 \times \text{ППП}.$$

Умножив величину ППП на коэффициент 0.57, получаем ориентировочное содержание кислорода (%), не учтенное ранее.

Например, согласно данным химического анализа, сумма всех оксидов равна 100%. Пересчет на элементы дал 50% кислорода. Допустим, что дополнительное содержание кислорода 10%. В результате сумма элементов возрастает со 100 до 110%. Для приведения суммы к 100% содержание всех элементов (включая исправленное содержание кислорода) умножаем на поправочный коэффициент:

$100 : 110 = 0.909$. Таким образом, содержание всех зольных элементов снижается, а кислорода – возрастает по сравнению с их количеством до исправления.

В дальнейшем химический состав выражаем в элементах, так как доля кислорода не отвечает формулам оксидов.

В заключение подчеркнем, что второе слагаемое $O_{\text{ППП}}$ в уравнении (1) только частично уточняет содержание кислорода, данная корректировка не способна устранить ошибки, заложенные в величине первого слагаемого $O_{\text{оксиды}}$.

Методика уточнения содержания кислорода в новообразованиях за счет гидроксидов железа и диоксидов марганца

Валовой химический состав почв выражают в двух формах: в процентах на сухую почву с учетом значения ППП и в расчете на прокаленную почву. Б.Б. Полюнов (Полюнов, 1956) справедливо рассматривал валовой химический состав в расчете на прокаленную почву крупным достижением для интерпретации генезиса почв. Именно в прокаленной при высокой температуре почве все элементы приобретают форму оксидов. Поэтому сведение суммы оксидов к 100% логически обосновано именно для прокаленной почвы, чего нельзя сказать о расчете суммы *оксидов элементов* на сухую почву. В дальнейшем химический состав сухой почвы мы пересчитываем на «прокаленную» почву, чтобы сумма всех оксидов давала 100%.

Сама методика коррекции выражается в пересчете содержания трех элементов, исходно представленных в виде оксидов Fe_2O_3 и MnO , на их содержание в составе реальных гидратированных гидроксидов и диоксидов металлов

в Fe-Mn новообразованиях. Главное условие пересчета: соблюдение равенства суммарного содержания трех элементов до и после корректировки. В противном случае нарушится основной принцип валового химического состава – равенство суммы всех элементов 100%. Как и ранее, химический состав выражаем в элементах.

Соединения марганца. Запишем условие равенства суммарного содержания элементов для соединений марганца:

$$\text{MnO}_{\text{исх}} = (\text{MnO})_{\text{силик}} + (\text{MnO})_{\text{раств}} \quad (3)$$

В составе $(\text{MnO})_{\text{силик}}$ доля марганца 0.774, а кислорода – 0.226. Содержание силикатного марганца равно:

$$\text{Mn}_{\text{силик}} = 0.774x\text{MnO}_{\text{силик}}$$

Содержание кислорода в составе силикатных соединений железа определяется из уравнения:

$$\text{O}_{\text{силик}} = 0.226x\text{MnO}_{\text{силик}}$$

В составе вернадита $\text{MnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (без H, не учитываемого в валовом химическом составе) доля марганца 0.407, а кислорода – 0.593. Содержание марганца в составе растворимого вернадита равно:

$$\text{Mn}_{\text{вернадит}} = 0.407x\text{MnO}_{\text{раствор}}$$

Содержание кислорода в составе силикатных соединений марганца определяется из уравнения:

$$\text{O}_{\text{вернадит}} = 0.593x\text{MnO}_{\text{раствор}}$$

Уточненное содержание марганца в конкрециях: $\text{Mn}_{\text{силик}} + \text{Mn}_{\text{вернадит}}$. Уточненное содержание кислорода в Mn-соединениях в конкрециях: $\text{O}_{\text{силик}} + \text{O}_{\text{вернадит}}$.

Соединения железа. Запишем условие равенства суммарного содержания элементов для соединений железа:

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{исх}} = (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{силик}} + (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{раств}} \quad (4)$$

В составе $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{силик}}$ доля железа 0.700, а кислорода – 0.300. Содержание силикатного железа определяется так:

$$\text{Fe}_{\text{силик}} = 0.700x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{силик}}. \quad (5)$$

Содержание кислорода в составе силикатных соединений марганца определяется из уравнения:

$$\text{O}_{\text{силик}} = 0.300x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{силик}}. \quad (6)$$

В составе гидроксидов железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (без H, не учитываемого в валовом химическом составе) доля железа 0.538, а кислорода – 0.462. Содержание железа в составе растворимого гидроксида равно:

$$\text{Fe}_{\text{раствор}} = 0.538x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{раствор}}. \quad (7)$$

Содержание кислорода в составе гидроксидов железа равно:

$$\text{O}_{\text{гидроксиды}} = 0.462x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{раствор}}.$$

Уточненное содержание железа в конкрециях: $\text{Fe}_{\text{силикат}} + \text{Fe}_{\text{гидроксиды}}$. Уточненное содержание кислорода в Fe-соединениях в конкрециях: $\text{O}_{\text{силик}} + \text{O}_{\text{гидроксиды}}$.

Уточнение валового содержания кислорода, железа и серы в бедлендах

Данные мессбауэровской спектроскопии позволяют уточнить содержание кислорода, железа и серы в бедлендах, содержащих сульфиды железа. При этом речь может идти только о частичном уточнении валового химического состава. Можно уточнять содержание сульфидной серы, но не сульфатной, не диагностируемой мессбауэровской спектроскопией.

Такая коррекция химического состава возможна для бедлендов с простой минералогией железа. Например, в некоторых бедлендах Карабаша на южном Урале, по дан-

ным мессбауэровской спектроскопии, Fe входит в состав только гематита Fe_2O_3 и пирита FeS_2 . Это не представляет проблемы для коррекции. Но в других бедлендах Карабаша, помимо гематита и пирита, Fe входит в состав пироксенов и эпидотов. Группы пироксенов и эпидотов включают обширные наборы минералов с различным химическим составом, что не позволяет скорректировать валовой химический состав бедлендов.

Для бедлендов с простым набором Fe-минералов методика корректировки основана на пересчете содержания трех элементов (Fe, S, O), представленных в виде оксидов, на их содержание в составе оксида и сульфида железа. Главное условие: соблюдение равенства суммарного содержания этих трех элементов до и после корректировки. В противном случае нарушится основной принцип валового химического состава – равенство суммы всех элементов 100%.

Запишем это условие для почвы, содержащей сульфиды:

$$\Sigma (Fe_2O_3 + SO_3)_{исх} = \Sigma (Fe + O + S)_{скор}. \quad (8)$$

В левой части уравнения (8) суммируются оксиды элементов, содержание которых установлено методом РФА. В правой части суммируются элементы, соотношение между которыми установлено методом мессбауэровской спектроскопии. Их соотношение можно выразить как долю кислорода и серы относительно железа.

Покажем это на примере химического состава, определенного методом РФА, бедленда Т1 на территории комбината Карабашмедь (Vodyanitskii et al., 2018). Доля железа в составе оксида Fe_2O_3 составляет 0.333, доля кислорода в оксиде железа – 0.300. Таким образом, уточненное содержание кислорода в тройной системе $(Fe + O + S)_{скор}$ выражается так:

$$O = 0.333 \times 0.300 \times Fe \approx 0.100 \times Fe. \quad (9)$$

По данным мессбауэровской спектроскопии, в бедленде Т1 доля пирита FeS_2 составляет 0.667. Отношение серы к железу в пирите равно $0.502 : 0.498 = 1.008$. Таким образом, уточненное содержание серы в тройной системе бедленда Т1 выражается так:

$$\text{S} = 0.667 \times 1.008 \times \text{Fe} = 0.672 \text{Fe}. \quad (10)$$

Теперь выразим численно баланс трех элементов для этого бедленда. Левая часть уравнения (8):

$$\Sigma (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3)_{\text{исх}} = \Sigma (7.81 + 11.87) = 19.68\%.$$

Правая часть уравнения (8):

$$\Sigma (\text{Fe} + \text{O} + \text{S})_{\text{скор}} = \Sigma (1 \times \text{Fe} + 0.1 \times \text{Fe} + 0.672 \times \text{Fe}) = 1.762 \times \text{Fe}. \quad (11)$$

Приравниваем обе части уравнения (8):

$$19.68\% = 1.762 \times \text{Fe}.$$

Уточненное содержание железа в бедленде Т1 равно:

$$\text{Fe} = 19.68 : 1.762 = 11.17\%, \text{ а было } 5.47\% \text{ Fe}.$$

Содержание кислорода в тройной системе ($\text{Fe} + \text{O} + \text{S}$) снизилось до: $0.1 \times 11.17 = 1.12\%$, против 2.34% O до коррекции.

Уточненное содержание серы возросло до:

$$0.672 \times 11.17 = 7.51\%, \text{ а было по данным РФА всего } 4.75\% \text{ S}.$$

Глава 2. СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ВЫВЕТРИВАНИЯ ПОРОДЫ И ПОЧВЫ

Обсудим почвенные геохимические процессы, оценивать которые можно с помощью кислорода. Один из этих процессов – выветривание.

Общие черты выветривания

Процесс выветривания является важнейшей формой гипергенеза на поверхности Земли. Понятие выветривание очень обширное и включает многие элементарные почвообразовательные процессы (ЭПП). В настоящее время краткий исторический термин «выветривание» заменяют более развернутым понятием «метаморфизма минерального вещества почв» (Грачева, Таргульян, 2012). В почвах, где превращения минеральной массы идут при участии организмов, целесообразно процесс метаморфизма распространить и на органическую часть, обозначив синоним выветривания как «метаморфизм твердой фазы почв». Выветривание, или метаморфизм твердой фазы почв, мы рассматриваем в самом широком смысле: не только как деградацию и распад первичных минералов, но синтез новых соединений из высвободившихся химических элементов.

При этом следует иметь в виду, что обогащены кислородом и некоторые неустойчивые литогенные минералы и многие новообразованные соединения. И наоборот, многие литогенные минералы обеднены кислородом (гематит) или вовсе его лишены (сульфиды железа). Таким образом, содержание кислорода в твердой фазе чутко отражает обе противоположные стороны процесса выветривания: накопление почвой кислорода или обеднение им.

ЭПП диагностируют по морфологическим, минералогическим и химическим показателям почв. По морфологии (чаще по цвету) выявляют «рубefикацию» (покраснение за счет накопления гематита), «брюнификацию» и др. По минералогическому составу почвы или ее фракций выявляют «монтмориллонитизацию», «оксидогенез». По валовому химическому составу диагностируют «фerrалитизацию», «аллитизацию», «сиалитизацию». Зарубежные исследователи, избегающие понятия «ЭПП», оценивают различные стороны метаморфизации твердой фазы почв/пород в рамках широких понятий «Выветривание» (Weathering) или «Изменение» (Alteration). Методы химии дают больше возможностей для количественной оценки почвенных процессов.

Геохимики ландшафта под выветриванием понимают метаморфизацию только минеральной части почв. Но образование почвы одновременно с трансформацией минеральной части сопровождается накоплением органического вещества и его взаимодействием с косной компонентой почвы.

Очевидно, что накопление углерода следует рассматривать как прогрессивную стадию эволюции почвы. Прогрессивные ЭПП связаны в первую очередь с накоплением органического вещества, то есть их следует оценивать по повышенному содержанию углерода, количество которого сейчас не учитывается в валовом химическом составе почв.

Пока же данные традиционного валового химического состава почв позволяют численно оценить только регрессивные ЭПП, когда снижается продуктивность почвы. С агроэкологической точки зрения это деградационные процессы, которые ведут, например, к оподзоливанию и оглеению.

Ниже мы подробно рассмотрим, как меняется содержание кислорода в результате двух почвообразовательных процессов: оподзоливания и оглеения.

Важнейший результат оподзоливания – формирование элювиального горизонта Е. Бесплодный подзолистый горизонт чрезмерно обогащен кварцем и обеднен О-минералами, в том числе глинистыми.

К деградационным относится и другой распространенный почвенный процесс – оглеение. При нем редукция, в первую очередь Fe(III), идет за счет энергии органического вещества, которое окисляется в конечном счете до CO₂. Потерю органического вещества в почве однозначно следует рассматривать как деградационный почвообразовательный процесс.

Эти деградационные процессы количественно будем оценивать по содержанию кислорода в твердой фазе. При этом содержание кислорода можно выражать просто в % от массы почвы или в относительных величинах – как долю кислорода в составе геохимических индексов.

Накопление кислорода в выветрелых минералах

Все минералы по содержанию кислорода можно разделить на четыре группы: обедненные кислородом, слабо-, умеренно- и сильно обогащенные им. Содержание кислорода (без учета H) в некоторых из главных минералов почвы дано в табл. 1.

Таблица 1. Градация главных минералов по доле содержания кислорода

Минерал	Формула	Доля О
Лишенные кислорода		
Пирит	FeS_2	0.000
Пирротин	FeS	0.000
Обедненные кислородом: $\text{O} < 0.45$		
Вюстит	FeO	0.223
Гематит	Fe_2O_3	0.300
Гетит	FeOOH	0.364
Анализ, рутил	TiO_2	0.400
Оливин	$\text{MgO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$	0.372
Слабо обогащенные кислородом: $0.450 < \text{O} < 0.55$		
Кварц	SiO_2	0.532
Гидрогетит	$\text{FeOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.462
Корунд	Al_2O_3	0.529
Бемит	AlOOH	0.543
Диаспор	AlOOH	0.543
Вивианит	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.527
Мусковит	$\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	0.484
Ортоклаз	$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$	0.460
Альбит	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$	0.488
Сильно обогащенные кислородом: $0.55 < \text{O}$		
Каолинит	$\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	0.566
Монтмориллонит	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.574
Ферригидрит	$\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.571
Вернадит	$\text{MnO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.593
Бернессит	$\text{MnO}_2\cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$	0.583
Галлуазит	$\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.615
Гиббсит	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.640

Как видно, сильнее всего обогащены кислородом такие глинистые минералы, как галлуазит, оксид алюминия (гиббсит), а также оксиды марганца. Данные, приведенные в табл. 1, дают возможность оценить выветривание минералов количественно по изменению содержания в них кислорода. Рассмотрим некоторые формы выветривания минералов.

Сравнение зерен полевого шпата разной выветрелости в элювиальном горизонте подзола показало значительное изменение химического состава (табл. 2). В выветрелых частицах резко снизилось содержание алюминия, натрия, калия и уменьшилось – кремния и магния. Суммарным результатом этих изменений стало обогащение кислородом выветрелых частиц по сравнению со свежими полевыми шпатами.

Таблица 2. Содержание главных элементов в зернах полевых шпатов в элювиальном горизонте кварцевого подзола (%). Исходные данные (Тонконогов, 2010)

Образец	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	Ka	O
Свежий	33.67	8.94	0.14	1.43	0.00	2.82	4.58	48.42
Измененный	42.88	2.49	0.35	0.93	0.24	0.44	0.75	51.92

В ходе окисления неустойчивые первичные Fe-минералы разрушаются. Это касается силикатов, сульфидов и других групп минералов. Так, в результате разрушения Fe-силиката – оливина $MgO \cdot FeO \cdot SiO_2$ – освободившееся железо в присутствии кислорода и влаги осаждается в виде гидрогетита (Liu et al., 2014). Переход

от оливина к гидрогетиту дает прирост оксигенации: доля кислорода возрастает с 0.372 до 0.462.

Еще заметнее меняется оксигенация после окисления литогенного пирита на воздухе в гумидном ландшафте. Бескислородный пирит превращается в гидрогетит (Liu et al., 2014), содержащий 46.2% кислорода.

При распаде глинистых минералов иногда образуется гиббсит (Bakker et al., 2003; Tripathi, Rajamini, 2007). Такого рода превращение обогащает твердую фазу почв/пород кислородом. Например, при переходе монтмориллонита в гиббсит доля кислорода возрастает с 0.574 до 0.640.

В почвах гумидных территорий усиливается оксигенация Fe-минералов. В разных регионах мира педогенные оксиды железа, в первую очередь, гематит и гетит, образуются совместно в автоморфных почвах. При повышенной влажности доминируют гидроксиды: гетит и/или (гидро) гетит, обеспечивая пожелтение почв в (суб)тропических регионах. Влияние климата повлияло на минералогию и цвет почв на юге Китая на о. Хайнань (Long et al., 2016). Почвы меняют цвет с красного на желтый при увеличении осадков от 900 до 2200 мм/год. В красных почвах на территории с осадками до 1500 мм/год доминирует гематит. При увлажнении свыше 1700 мм/год в желтых почвах преобладает гетит.

Аналогичный результат – преобладание желтых, гетитовых почв над красными, гематитовыми произошло на юге Бразилии по мере увеличения влажности (Kampf, Schwertmann, 1983). Оксигенация твердой фазы сопряжена с тем, что доля кислорода возрастает с 0.300 у гематита до 0.364 у гетита и до 0.462 у гидрогетита.

Глава 3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Для решения генетических задач почвоведения, например, для численной оценки масштабов выветривания, широко используют геохимические индексы, основанные на содержании оксидов макроэлементов. Предложено много геохимических индексов выветривания, в широком смысле этого понятия (Nesbitt, Young, 1989; McLennan, 1993; Long et al., 2016). Но они применимы только в определенном круге объектов и дают сбой при использовании на других объектах.

Область применения ограничена даже у такого популярного показателя, как индекс выветривания глинистых минералов CIA (Long et al., 2016). Индекс CIA дает вполне адекватные результаты при характеристике выветривания алюмосиликатов в породах и почвах в условиях с минимальной миграцией элементов. Но его применение для почв в гумидных регионах, где идет активное выщелачивание и миграция элементов, оказывается несостоятельным. Это видно, например, из данных для почв Среднего Урала (Лузянина, 2016).

Сейчас сформировались две противоположные тенденции в подходе к использованию геохимических показателей выветривания. Одни авторы предпочитают распространять традиционные индексы выветривания на

новые объекты. Так, индекс выветривания глинистых минералов CIA стали использовать для характеристики эволюции осадочных пород в гумидных условиях (Tripathi, Rajamani, 2007).

Противоположная тенденция – расширение набора индекса, когда авторы предлагают специальные показатели для характеристики своих почв и конкретных ЭПП. Такого рода индексы предложили Родионова (2012), Самофалова и др. (2016). Нам представляется, что дифференцированный подход полнее отразит индивидуальные проявления выветривания в разных регионах и на разных типах почв. Но не все новые критерии удовлетворяют основным правилам химии.

Иногда эти попытки совершенно неудачны. Один из примеров неудачного нового геохимического индекса Квв – это «показатель внутрипочвенного выветривания», который мог бы заменить индекс выветривания глинистых минералов CIA. Индекс Квв предлагают рассчитывать из формулы: $\text{Квв} = \text{SiO}_2 : (10 \text{ R}_2\text{O}_3)$ (Родионова, 2012). Сразу возникают вопросы. Во-первых, чем мотивирован множитель 10? Во-вторых, в формуле Квв используют не молекулярное отношение оксидов, а отношение их массовых процентов. Но результат химической реакции зависит от числа молекул, вступающих в реакцию, а не от их масс.

Другой пример неудачного индекса – коэффициент окисленности $\text{Кок} = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}) : \text{Al}_2\text{O}_3$ (Самофалова и др., 2016). В нем не учитывается возможность оксидогенеза алюминия в ходе выветривания. Хотя при оксидогенезе алюминия фактически доля оксидов в почве возрастает, коэффициент Кок снижается. Другой недостаток коэффи-

циента Кок связан с марганцем. В большинстве почв, особенно в автоморфных, марганец присутствует не в форме MnO а в форме MnO_2 . И, наконец, совершенно недопустимое упрощение – в формуле Кок снова используют не молекулярное отношение оксидов, а отношение их масс.

Еще один недостаток – неудачная структура новых индексов в виде простого отношения оксидов (Самофалова и др., 2016; Родионова, 2012). Без фиксированной верхней границы нельзя назначить градации индекса, то есть разделить почвы на группы с низким, средним и высоким значением индекса. И в этом отношении новые индексы уступают старым геохимическим индексам, которые, подобно индексу CIA, варьируют в строгом диапазоне от 0 до 1.

Но само появление новых геохимических индексов симптоматично и отражает неудовлетворенность почвоведов нынешним состоянием дел. В дальнейшем мы приведем несколько своих геохимических индексов, основанных на уточненном содержании главного химического элемента почв и пород – кислорода.

Пока же многие геохимические показатели используют оксиды макроэлементов, как их записывают в таблицах валового химического состава. Например, для подсчета индекса выветривания глинистых минералов CIA сравнивают содержание Al_2O_3 с суммой Al_2O_3 плюс несколько щелочных и щелочноземельных металлов: CaO , Na_2O и K_2O (McLennan, 1993). Но нельзя сказать, что такие геохимические показатели учитывают реальное содержание кислорода. Например, щелочные и щелочноземельные металлы представлены оксидами, которых в почвах нет.

Сейчас кислород игнорируют как самостоятельный химический элемент из-за невозможности его точного определения в твердой фазе почвы. Но после внесения поправок в валовой химический состав, содержание кислорода получит полноценный статус в геохимии почв.

Кислород несет суммарную информацию об оксидогенезе твердой фазы почв или ее фракций в момент отбора образца. Еще более информативным будет соотношение кислорода с другими важными химическими индикаторами: например, с Si или с Fe. Для этого предназначены наши геохимические критерии.

Критерий выветривания глинистых минералов CIA

Данные валового химического состава используют для подсчета критериев выветривания минералов (McLennan, 1993). Среди них – критерий CIA, с его помощью оценивают выветривание глинистых минералов. Он представляет собой молекулярное соотношение четырех оксидов металлов (McLennan, 1993):

$$CIA = 100 \times [Al_2O_3 : (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)].$$

Значение CIA для литосферы 48.1. Превышение этого значения отражает меру выветривания глинистых минералов относительно литосферы.

Индекс CIA предложен литологами для характеристики степени выветривания глинистых минералов в осадочных отложениях (McLennan, 1993). Особенно много работ по лессам, где нет ощутимого выноса химических элементов (Long et al., 2016; Udvardi et al., 2016). В этих условиях выветривание выражается в выщелачивании их решетки глинистых минералов наиболее подвижных щелочных и

щелочноземельных металлов и относительном обогащении минералов алюминием. Таким образом, при сохранении частиц глины увеличение индекса CIA отражает развитие выветривания глинистых минералов.

Однако критерий CIA имеет ограничения как показатель выветрелости глинистых минералов. Например, он не пригоден для широкого круга почв, содержащих гиббсит $Al(OH)_3$. Это в полной мере относится к (суб)тропическим почвам влажных регионов, где гиббсит – обычный минерал (Vazques, 1981; Watanabe et al., 2010). Кроме того, гиббсит входит в состав Fe-Mn новообразований в почвах разного генезиса (Bakker et al., 2003; Tripathi, Rajamni, 2007).

Тем не менее, из-за отсутствия других критериев выветривания, индекс CIA стали использовать и для почв гумидных регионов (Лузянина, 2016). При этом сразу возникли проблемы с интерпретацией результатов: величины критерия CIA иногда варьируют в профиле странным образом. Причина в том, что в гумидных условиях почвы текстурно дифференцированы, в основном за счет частичного распада глинистых минералов.

Вероятно, критерий CIA не пригоден для характеристики выветривания глинистых минералов в подзолистых и оглеенных почвах в гумидных областях России. Ниже мы проверим это предположение.

Критерий оксигенации IOx

Помимо выветривания глинистых минералов, возможны и другие процессы метаморфизации, например, дегградация частиц полевых шпатов, или распад алюмосиликатов с образованием новых минералов, или обога-

щение гидроксидами железа Fe-нодулей, или обогащение оксидами марганца Fe-Mn ортштейнов. Для удобства обогащенные кислородом минералы будем кратко обозначать как «О-минералы».

Очевидно, процессы выветривания меняют содержание кислорода в твердой фазе породы/почвы.

Новый геохимический критерий выветривания построен по тому же принципу, что и критерий CIA, это позволяет получить индекс с четкими границами варьирования. Новый критерий представляет собой молекулярное отношение содержания кислорода к его сумме с кремнием – двумя главными химическими элементами пород и почв. Использование в качестве нормирующего члена суммы (O + Si) мотивировано тем, что кислород и кремний – наиболее распространенные элементы: в европейской части России их суммарное содержание в почвах достигает 82% всего химического состава (Орлов, 1985). Таким образом, соотношение этих двух элементов характеризует состав львиной доли твердой фазы почв.

Назовем этот критерий «Индекс оксигенации» (Index of Oxidation) и обозначим его символом IOx. В долях единицы индекс IOx записывается так:

$$IOx = [O : (O + Si)].$$

Величина IOx для литосферы 0.746. Превышение этого значения отражает меру выветривания почвы/породы относительно литосферы.

Отличие критерия IOx от критерия CIA в учете разных химических элементов. Если индекс выветривания глинистых минералов CIA возрастает при увеличении доли алюминия относительно щелочных и щелочноземельных элементов (на первом этапе выветривания), то индекс

оксигенации – при росте доли кислорода относительно кремния. Поэтому критерий IO_x только опосредованно учитывает выветривание глинистых минералов, зато он способен отразить все процессы деградации и новообразования О-минералов.

Иногда удобнее пользоваться критерием IO_x , выраженном в % от максимально возможной оксигенации. Преобразуем критерий IO_x :

$$IO_x = 100 \times (IO_{x_{\text{образец}}} - IO_{x_{\text{литосфера}}}) : (1 - IO_{x_{\text{литосфера}}})$$

или,

$$IO_x = 100 \times (IO_{x_{\text{образец}}} - 0.75) : (0.25).$$

Весь диапазон оксигенации образцов в диапазоне от 0 до 100% разделим на три равные части от максимально возможного значения. Примем оксигенацию низкой в диапазоне индекса GIO_x от 0 до 33%, средней – в диапазоне индекса от 33 до 67% и высокой – в диапазоне индекса от 67 до 100%.

Положительные значения критерия IO_x характеризуют развитие оксигенации, то есть прогрессивное преобразование почвы. Но возможно и «отрицательное выветривание». Отрицательное значение критерия IO_x будет означать потерю кислорода и деградационное приближение почвы к породе, то есть – регрессивную стадию эволюции почвы.

Сопоставление значений критерия IO_x (в долях единицы) ряда глинистых минералов со значением критерия IO_x для кварца (0.532) подтверждает возможность снижения значений IO_x оподзоленных и оглеенных почв, благодаря потере глинистых минералов. В самом деле, у всех глинистых минералов, отмеченных в табл. 1, значение критерия IO_x выше, чем у кварца: у ортоклаза 0.603,

у монтмориллонита 0.666, у мусковита 0.694, у каолинита 0.719, у галлуазита даже 0.758. Распад глинистых минералов и относительное обогащение кварцем обедняет кислородом твердую фазу оподзоленных и оглеенных почв, для них критерий оксигенации IO_x становится отрицательным.

В дальнейшем мы используем критерий IO_x (в %) для численной оценки двух главных деградационных почвенных процессов: оподзоливания и оглеения. Это позволит различать степень деградации подзолов на разных песках или оценивать влияние дернового процесса на смягчение оподзоливания в дерново-подзолистых почвах.

Также критерий IO_x можно использовать для различения двух форм глея: с деструкцией глинистых минералов и без них. Все эти аспекты деградационных почвенных процессов будут рассмотрены ниже.

Критерий деоксигенации соединений железа при оглеении

Наиболее морфологически ярко оглеение выражается в восстановлении $Fe(III)$ до $Fe(II)$. В результате цвет почвы из желто-бурого становится сизым. Оглеение снижает валовое содержание Fe_2O_3 и увеличивает содержание FeO (Зайдельман, 1992). Как видно, при оглеении соединения железа обедняются кислородом. Оценим численно этот эффект.

Сначала подсчитаем среднюю долю кислорода в соединениях железа, исходя из того, что в Fe_2O_3 его доля 0.300, а в FeO – только 0.223. Средняя доля кислорода $O_{\text{среднее}}$ составляет:

$$O_{\text{среднее}} = (n \cdot 0.300 + m \cdot 0.223) : (n + m.),$$

где n – содержание Fe_2O_3 и m – содержание FeO в почве.

Затем величину $O_{\text{среднее}}$ преобразуем, выразив ее в % от максимально возможной оксигенации соединений железа. Новому показателю дадим индекс O_{Fe} . Он представляет собой отношение:

$$O_{\text{Fe}} = 100 \times (O_{\text{среднее}} - O_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) : (O_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - O_{\text{FeO}}) \text{ или}$$
$$O_{\text{Fe}} = 100 \times (O_{\text{среднее}} - 0.223) : (0.077).$$

С помощью показателя оксигенации железа O_{Fe} в дальнейшем будем оценивать степень потери кислорода Fe-соединениями при оглеении.

Глава 4. СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА, ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И СЕРЫ В ПОЧВЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЯХ И БЕДЛЕНДАХ

Fe-Mn ортштейны

В составе Fe-Mn ортштейнов накапливаются бурые гидроксиды железа и черные оксиды марганца. Но в Fe-Mn ортштейнах, помимо них, возможно и образование бесцветного оксида алюминия – гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Bakker et al., 2003; Tripathi, Rajamni, 2007). Ошибки за счет обогащенности кислородом гиббсита по сравнению с принятым оксидом Al_2O_3 могут быть большими. Такие ошибки образуются и в химическом составе других почв, обогащенных гиббситом, например, в составе оксисолей и плинтосолей (Мировая корелятивная база..., 2007).

Новообразованные оксиды железа и марганца накапливают кислород, хотя и в разной мере, меньше – оксиды железа. Тем не менее, кислород накапливается и в гидроксидах железа. Так, в типичном литогенном минерале – вюститите FeO , доля кислорода всего 0.233. Но в гидроксидах железа она выше: в гетите αFeOOH – возрастает до 0.364, а в ферригидрите $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – достигает 0.571.

Еще больше обогащены кислородом оксиды марганца. В Fe-Mn ортштейнах Русской равнины преобладают вернадит $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с долей кислорода 0.593 и бёрнессит

$\text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с долей кислорода 0.583 (Водяницкий, 2004; Водяницкий, Сивцов, 2004).

Почвы Подмосковья. Уточняли валовое содержание кислорода в округлых ортштейнах глубоко оглеенной тяжело суглинистой почвы в пойме р. Москвы, Раменское, Московская обл. (Зайдельман, Никифорова, 2001).

После коррекции валовое содержание железа и марганца в ортштейнах снижается, а содержание кислорода увеличивается (табл. 3). Несмотря на корректировку, в сильно ожелезненных ортштейнах из разреза 9 содержание кислорода (42.3%) ниже уровня кларка литосферы, что говорит о деоксигенации новообразований.

В менее ожелезненных ортштейнах из разреза 7 содержание кислорода (47.7%) немного превышает кларк литосферы. В этих ортштейнах твердая фаза накапливает кислород, хотя и в слабой мере. Общая закономерность – высокая ожелезненность снижает содержание кислорода в ортштейнах.

Почвы Предуралья. В Пермском районе Пермского края изучены ортштейны в аллювиальной почве (разрез 33) поймы В. Мулянка (Романова, 2012). После коррекции содержание железа и марганца в ортштейнах снижается, а содержание кислорода увеличивается (табл. 4).

Благодаря меньшей ожелезненности ортштейны из предуральской почвы содержат больше кислорода, чем подмосковные. Характерно, что в ортштейнах коэффициент корреляции кислорода с марганцем положительный: $r = 0.51$, а кислорода с железом – отрицательный: $r = -0.80$. Оксиды марганца служат более важным источником кислорода, чем гидроксиды железа. Это вполне согласуется с большей насыщенностью кислородом оксидов марганца, чем (гидр)оксидов железа (табл. 1).

Таблица 3. Содержание главных элементов (%) в ортштейнах, роренштейнах и рудяках в почвах в Подмосковье. Исходные данные (Зайдельман, Никифорова, 2001)

Вариант	Si	Al	Fe	Mn	Ti	Ca	Mg	P	O
Тяжело суллинистые почвы в пойме р. Москва, Раменское									
Ортштейны. Разрез 7									
Исходный	21.83	9.73	8.91	11.57	0.42	2.10	0.90	0.31	42.83
Уточненный	21.83	9.73	8.30	7.34	0.42	2.10	0.90	0.31	47.70
Ортштейны. Разрез 9									
Исходный	20.50	6.90	22.71	2.51	0.63	0.93	0.92	0.67	42.31
Уточненный	20.50	6.90	19.70	1.59	0.63	0.93	0.92	0.67	42.31
Роренштейны. Разрез 10									
Исходный	21.62	7.55	19.63	1.08	0.54	1.43	0.84	2.10	43.00
Уточненный	21.62	7.55	16.65	0.54	0.54	1.43	0.84	2.10	43.00

Вариант	Si	Al	Fe	Mn	Ti	Ca	Mg	P	O
Роренштейны. Разрез 12									
Исходный	23.37	8.41	16.97	0.13	0.51	1.21	0.77	0.75	45.88
Уточненный	23.37	8.41	14.38	0.13	0.51	1.21	0.77	0.75	48.47
Рудяковская мощная глеевая почва, Павлово-Посадской р-н. Разрез 37									
Рудяк. Горизонт F 1									
Исходный	11.25	1.88	42.65	0.44	0.12	4.97	1.06	0.49	36.47
Уточненный	11.25	1.88	38.57	0.44	0.08	4.97	1.06	0.49	40.73
Рудяк. Горизонт F 2									
Исходный	18.13	1.63	33.66	0.25	0.05	3.84	0.61	0.40	39.39
Уточненный	18.13	1.63	31.01	0.25	0.04	3.84	0.61	0.40	42.05
Дерновая оподзоленная оруденелая глеевая почва, Павлово-Посадской р-н. Разрез 2									
Рудяк. Горизонт F									
Исходный	21.71	3.58	25.32	0.05	0.74	4.34	0.44	0.31	41.73
Уточненный	21.71	3.58	23.31	0.03	0.74	4.34	0.44	0.31	43.76

Таблица 4. Содержание химических элементов (%) в ортштейнах и роренштейнах в аллювиальных почвах р. В. Мулянка, Предуралье. Исходные данные (Романова, 2012)

Вариант	Si	Al	Ti	Fe	Mn	Ca	Mg	Na	K	P	O
Ортштейны, разрез 33											
Глубина 49–75 см											
Исходный	26.29	6.51	0.53	11.83	3.63	1.34	1.71	1.45	1.29	0.42	45.27
Уточненный	26.29	6.51	0.53	11.20	3.26	1.34	1.71	1.45	1.29	0.42	46.27
Глубина 75–107 см											
Исходный	25.73	6.51	0.59	12.81	4.05	1.42	1.60	0.94	1.27	0.46	45.04
Уточненный	25.73	6.51	0.59	11.61	2.79	1.42	1.60	0.94	1.27	0.46	47.50
Глубина 107–137 см											
Исходный	24.14	5.98	0.59	15.68	5.08	1.41	1.45	0.70	1.21	0.45	44.06
Уточненный	24.14	5.98	0.59	14.71	3.45	1.41	1.45	0.70	1.21	0.45	47.16

Вариант	Si	Al	Ti	Fe	Mn	Ca	Mg	Na	K	P	O
Глубже 137 см											
Исходный	23.82	5.66	0.49	19.53	0.51	1.31	1.44	0.96	1.21	0.65	43.94
Уточненный	23.82	5.66	0.49	17.30	0.27	1.31	1.44	0.96	1.21	0.65	46.42
Роренштейны, разрез 35											
Глубина 0–20 см											
Исходный	19.28	3.38	0.53	30.15	0.20	3.31	0.64	н.о.	1.17	0.33	41.02
Уточненный	19.28	3.38	0.53	27.11	0.20	3.31	0.64	н.о.	1.17	0.33	44.06
Глубже 60 см											
Исходный	11.85	1.86	0.42	44.67	0.29	2.19	0.38	н.о.	0.71	0.79	36.93
Уточненный	11.85	1.86	0.42	41.71	0.29	2.19	0.38	н.о.	0.71	0.79	39.89

Fe-роренштейны

Снабжение кислородом корней необходимо для их роста в анаэробных условиях. В результате образуется кислородный барьер вблизи корня в переувлажненных почвах (ветлендах). На кислородном барьере в ризосфере влаголюбивых растений осаждаются элементы с переменной валентностью.

Кислородный барьер определяет поведение азота, железа, серы и многих тяжелых металлов и металлоидов (Jensen et al., 2005). Величина барьера сильно зависит и от вида растительности, и от химических и физических свойств почвы, в частности, зависит от температуры и скорости фильтрации влаги (Jensen et al., 2005). Содержание кислорода достигает максимума в 1–2 мм от корня и затем снижается экспоненциально, уменьшаясь до уровня водонасыщенной матрицы на расстоянии 6–10 мм (Armstrong et al., 2000; Colmer, 2003).

Особенно в большом количестве на кислородном барьере осаждается железо, здесь ионы Fe^{2+} почвенного раствора окисляются. Для разных растений количество железа на корнях варьирует, порядок чисел: 1–2% Fe на сухую массу корня (Weiss et al., 2007). В процессе минерализации корня Fe^{2+} окисляется до ферригидрита, который затем частично кристаллизуется до гематита и гетита. При этом доля железа в роленштейне значительно возрастает, количество железа в расчете на массу роленштейна увеличивается на порядок.

Кислородный барьер ризосферы существенно влияет на окисление сульфидов, типичных минералов маршевых почв. Часто среди S-минералов доминируют сульфиды

железа: пирит и пирротин, их окисление в ризосфере ведет к осаждению (гидр)оксидов железа вокруг корня.

В основном роренштейны содержат гидроксиды железа: ферригидрит и гетит. Традиционное представление оксидов железа в форме Fe_2O_3 , то есть гематита, а не гидроксидов железа занижает в роренштейнах содержание кислорода и завышает – железа. Посмотрим, как меняется содержание O и Fe в некоторых роренштейнах после коррекции.

Роренштейны в почвах Подмосковья. Анализировали трубчатые Fe-роренштейны в пойменных почвах в Раменском, Московская обл., в разрезах 12 и 10 (Зайдельман, Никифорова, 2001). В отличие от округлых Fe-Mn ортштейнов, в Fe-роренштейнах мало марганца: < 1%. Поэтому содержание марганца не корректировали, исправляли только количество железа и связанного с ним кислорода.

В разрезе 12 роренштейны отобраны с глубины 10–20 см. После коррекции содержание железа в роренштейнах уменьшилось с 17.0 до 14.4%, а содержание кислорода увеличилось с 45.9% до 48.5%.

В разрезе 10 роренштейны отобраны с глубины 130–140 см. После коррекции содержание железа в роренштейнах снизилось с 19.6 до 16.5%, а содержание кислорода возросло с 43.0% до 46.5%. Таким образом, количество Fe с учетом его минералогии примерно на 3% меньше, чем без ее учета. В целом роренштейны не богаты кислородом, его содержание чуть больше, чем в литосфере.

Роренштейны в аллювиальных почвах Предуралья. В Пермском районе Пермского края изучены роренштейны в аллювиальной почве (разрез 35) поймы В. Мулянка (Романова, 2012). После коррекции содержание железа в

них снизилось на 3.0%, а содержание кислорода увеличилось на те же 3.0%.

Степень оксидации роренштейнов заметно ниже, чем ортштейнов. В поверхностных Fe-роренштейнах уточненное количество кислорода 44.1%, а глубже 60 см – всего 40.0%. Эти роренштейны беднее кислородом, чем подмосковные. Таким образом, фактически роренштейны оказываются менее ожелезненными, чем это следовало из данных обычного химического анализа (без учета доминирования Fe-гидроксидов с повышенным содержанием кислорода).

Fe-рудяки

Уточняли содержание кислорода в железистых рудяках гидрогенного происхождения в оглеенных почвах на сульфидсодержащих юрских глинах в Подмоскowie (Зайдельман, Никифорова, 2001). После коррекции содержание железа в рудяках снизилось на 2–4%, а количество кислорода в такой же мере увеличилось. Но всё же содержание кислорода не превысило кларк литосферы. Очевидно, что образование рудяков представляет собой деградацию оглеенных почв. Особенно это заметно в мощной глеевой почве в разрезе 37.

Fe-Mn пленки на кварцевом песке

В работе (Мансеау et al., 2007) детально изучен состав железомарганцевой пленки на поверхности кварцевых частиц, отобранных вблизи пяти северо-германских городов. Эти пески использовали для сорбции тяжелых металлов при очистке сточных вод.

После прокаливания при 1000⁰С образцы пленки растворяли концентрированным раствором HCl. Затем содержание макроэлементов в растворе определяли на ИСП-анализаторе. Валовой химический состав представлен в форме оксидов в расчете на сухой образец, то есть с учетом ППП.

С помощью синхротронного рентгеновского анализа определили состав минералов железа и марганца. Гидроксиды железа в пленке представлены ферригидритом, а оксиды марганца – вернадитом: других минералов железа и марганца нет. Уточняли валовое содержание железа и марганца (и связанного с ними кислорода), исходя из того, что всё железо входит в состав ферригидрита Fe₂O₃·3H₂O, а весь марганец – в состав вернадита MnO·3H₂O.

В пленке на поверхности кварца, отобранного вблизи г. Дрезден, после коррекции содержание железа снизилось с 27.0 до 20.7%, марганца – с 35.1 до 18.5%, зато содержание кислорода возросло очень сильно: с 29 до 51.9% (табл. 5), заметно превышая кларк литосферы.

В пленке на поверхности кварца, отобранного вблизи г. Саарбрюккен, после коррекции содержание железа уменьшилось с 18.0 до 13.8%, марганца – с 34.3 до 18.0%, а содержание кислорода возросло очень значительно: с 30.6 до 51.0%.

В пленке на поверхности кварца, отобранного вблизи г. Линебурга, после коррекции содержание железа снизилось с 45.9 до 35.3%, марганца – с 9.7 до 5.10%, содержание кислорода возросло с 32.6 до 47.8%.

Пленка на поверхности кварца, отобранного вблизи Эмдена, отличается повышенным содержанием железа – 59.3%. После коррекции оно снизилось до 31.9%, содержание марганца – с 0.5 до 0.2%, а содержание кислорода увеличилось почти вдвое: с 32.8 до 60.5%.

Таблица 5. Содержание химических элементов (%) в пленках на кварцевом песке вблизи городов северной Германии. Исходные данные (Manseau et al., 2007)

Вариант	Mg	Al	Si	P	Fe	Mn	Ca	K	Zn	Ba	O
	Дрезден, 2SP										
Исходный	0.37	0.33	4.09	0.14	26.97	35.12	3.46	0.23	0.11	0.11	29.00
Уточненный	0.37	0.33	4.09	0.14	20.73	18.47	3.46	0.23	0.11	0.11	51.89
	Саарбрюккен, 3SP										
Исходный	0.57	0.27	4.83	2.37	17.96	34.29	2.35	0.21	5.28	1.24	30.58
Уточненный	0.57	0.27	4.83	2.37	13.80	18.03	2.35	0.21	5.28	1.24	51.00
	Линнебург, 5SP										
Исходный	0.19	0.02	3.55	2.98	45.91	9.72	4.88	0.00	0.00	0.19	32.56
Уточненный	0.19	0.02	3.55	2.98	35.29	5.11	4.88	0.00	0.00	0.19	47.79
	Эмден, 4SP										
Исходный	0.13	0.00	4.34	0.90	59.33	0.48	1.92	0.00	0.00	0.04	32.84
Уточненный	0.13	0.00	4.34	0.90	31.92	0.19	1.92	0.00	0.00	0.04	60.54
	Карлсруэ, 6KR										
Исходный	0.78	0.85	1.98	0.23	15.83	46.77	5.45	0.13	0.79	0.44	26.76
Уточненный	0.78	0.85	1.98	0.23	8.52	19.04	5.45	0.13	0.79	0.44	61.79

Пленка на поверхности кварца, отобранного вблизи Карлсбруэ Эмдена, отличается повышенным содержанием марганца – 46.8%. После коррекции оно снизилось до 19.0%, содержание железа – с 15.8 до 19.0%, содержание кислорода возросло более, чем вдвое: с 26.8 до 61.8% (табл. 5).

Таким образом, химический состав Fe-Mn пленки изменился радикально: уточненное содержание кислорода привело к большому снижению количества железа и марганца. Это позволяет по-новому взглянуть на физико-химические свойства пленки. Очевидно, что сильная сорбируемость тяжелых металлов Fe-Mn пленками обеспечивается гораздо меньшим количеством оксидов марганца и гидроксидов железа.

Сульфидсодержащие бедленды

К числу экологически опасных предприятий относятся медеплавильные комбинаты. Один из таких крупных заводов – комбинат «Карабашмедь» на Южном Урале. Отходы обогащения руд колчеданного месторождения Карабаша заполнили хвостохранилище, где образовался бедленд, в котором доминируют алюмосиликаты и сульфиды, среди которых содержится 30–50% пирита (Макунина, 2002).

Валовой химический состав образцов бедленда изучали на рентгено-флуоресцентном микроспектрометре Bruker M4 TORNADO. Как обычно, содержание кислорода не определяли, а рассчитывали из допущения, что железо представлено в форме Fe_2O_3 , а сера – в виде SO_3 . Но, когда в бедленде присутствуют сульфиды железа – пирит FeS_2 , пирротин FeS и др., представление химического состава

в виде оксидов ведет к двойному завышению кислорода: как за счет Fe_2O_3 , так и за счет SO_3 .

Минералы железа в бедлендах изучали с помощью мессбауэровского спектрометра MS1104Em. В качестве источника γ -квантов использовали $\text{Co}57$ в матрице хрома. Образцы охлаждали гелиевым криостатом CCS-850 (Vodyanitskii et al., 2018). Анализировали четыре образца бедлендов Т1 – Т4.

Химический состав бедлендов выражен в форме элементов, сумма которых $\sim 100\%$. Как видно из табл. 6, в бедленде Т1 количество железа равно 5.5%, серы – 4.7%. В бедленде Т2 содержание S – 4.4%. В бедленде Т3 содержится 11.4% Fe и 5.1% S. Примечательно, что во всех бедлендах содержание серы невелико и колеблется от 1.9 до 5.1%.

Данные мессбауэровской спектроскопии о содержании Fe-минералов позволили уточнить содержание Fe, S и O в трех образцах, в которых минералогия железа представлена только гематитом и пиритом. Но в четвертом бедленде Т4 набор Fe-минералов гораздо шире: кроме гематита и пирита присутствовали пироксены и эпидоты с неопределенной долей железа. Эта неопределенность исключила возможность поправки.

В табл. 6 дано уточненное содержание Fe, S и O в бедлендах. В бедлендах Т1 и Т2 содержание серы увеличилось почти вдвое. Напротив, в Т3 содержание серы снизилось почти вдвое. Количество Fe наиболее существенно возросло в бедленде Т1 – в 2.5 раза и в бедленде Т3 – почти в 2 раза. Содержание кислорода во всех трех бедлендах существенно снизилось: на 8–10%.

Таблица 6. Валовой химический состав бедлендов до (1) и после (2) внесения поправок (%)

Вариант	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	K	Na	S	Cu	O
T1											
1	26.87	6.48	5.47	0.61	1.49	н.о.	4.36	н.о.	4.75	0.12.	49.64
2	26.87	6.48	11.17	0.61	1.49	н.о.	4.36	н.о.	7.51	0.12.	41.18
T2											
1	29.34	1.87	14.43	0.07	0.11	н.о.	0.51	н.о.	4.44	0.22	48.25
2	29.34	1.87	19.42	0.07	0.11	н.о.	0.51	н.о.	9.21	0.22	38.49
T3											
1	26.69	5.32	11.41	0.20	1.41	н.о.	0.70	н.о.	5.09	0.06	48.59
2	26.69	5.32	20.24	0.20	1.41	н.о.	0.70	н.о.	3.87	0.06	40.98

Глава 5. НАКОПЛЕНИЕ КИСЛОРОДА КАК КРИТЕРИЙ ВЫВЕТРИВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И ГЛИНИСТЫХ ОСАДКОВ

Выветривание горных пород и глинистых осадков влияет на содержание кислорода двояко. Если выветривание захватывает исходные, неустойчивые О-минералы, то в продуктах выветривания содержание кислорода снижается. Такое явление возможно, например, за счет распада исходных смектитов, обогащенных кислородом. Но чаще выветривание породы сопровождается неосинтезом О-минералов.

Мы анализировали выветривание основных и средних пород. Основные породы изучали на базальтовых плато Дальнего Востока, а средние породы – на сельгах Карелии. Кроме того, анализировали глинистые осадки в центральной Уганде.

Химический состав в первоисточнике мы преобразовали, сначала переведя оксиды в элементы, а затем внеся поправки в содержание кислорода с учетом значений ППП и количество органического вещества в образце. Учитывали, что в первоисточниках у основных пород дано содержание органического вещества, а у средних пород – содержание Сорг.

Выветривание пород на базальтовом плато

Выветривание основных пород изучали на базальтовых плато Дальнего Востока (Таргульян и др., 1978). В работе

был приведен валовой химический состав автохтонных кутан выветривания и свежих основных пород.

Уточненный химический состав дан в табл. 7. Содержание кислорода в свежем образце долерита – 46.2%, очень близко к содержанию кислорода в литосфере – 45.5%. Выветривание ведет к обогащению кислородом автохтонных кутан на поверхности глыб долерита: в кутанах оно увеличилось на 2.5–3.0%.

Судя по индексу $IO_x = 10\%$, оксигенация долерита низкая. В кутанах оксигенация усиливается: $IO_x = 20\text{--}21\%$.

У свежего базальта степень оксигенации также низкая: $IO_x = 5\%$. Степень оксигенации кутаны выше: $IO_x = 18\%$, но остается в рамках градации «низкая».

Выветривание средних пород на сельгах Карелии

Выветривание средних пород изучали на сельгах Карелии (Лесовая и др., 2006). Почвы маломощные, мелкозем заканчивается на глубине 6 см. Как видно из табл. 8, в мелкоземе верхнего слоя подбура (0–3 см) содержание кислорода на 4% выше, чем в слое ВНf в слое 3–6 см. У мелкозема нижнего слоя подбура (3–6 см) индекс оксигенации всего $IO_x = 8\%$, то есть низкий. На поверхности (0–3 см) индекс оксигенации увеличивается до $IO_x = 21\%$.

Таким образом, на примере кутан на поверхности кусков базальта и долерита, а также мелкозема из верхнего слоя подбура на средних породах, видно, что выветривание сопровождается обогащением кислородом твердой фазы материала, хотя и небольшим.

Таблица 7. Содержание главных элементов в кутанах выветривания и в свежем материале основных пород и индекс оксигнации IO_x (%).
Исходные данные (Таргульян и др., 1978)

Образец	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	K	Na	Mn	O	IO_x
Долерит (ПВhf) 15–45 см											
Свежий долерит	23.55	10.71	7.19	0.74	5.58	2.89	0.72	2.64	0.13	46.17	10
Верхняя кутана	21.32	9.87	9.21	1.35	3.64	2.84	0.85	1.79	0.17	48.78	20
Нижняя кутана	21.22	9.85	9.98	1.30	3.33	2.91	0.92	1.58	0.17	49.07	21
Базальт (33–67 ПВт) 40–60 см											
Свежий базальт	25.40	8.81	7.16	0.76	4.79	3.56	–	–	0.15	46.52	5
Кутана	23.54	11.14	7.23	0.82	2.32	1.95	–	–	0.18	52.46	18

Таблица 8. Содержание главных элементов и индекс оксигенации IO_x (%) в мелкоземе почв на средних породах. Подбур К 04–04, Кивач, Карелия. Исходные данные (Лесовая и др., 2006)

Горизонт	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	K	Na	Mn	O	IO_x
Оаое (0–3см)	25.03	8.11	4.18	0.80	2.73	0.84	0.34	0.09	0.06	57.84	21
ВНf (3–6 см)	28.05	5.79	5.18	0.88	3.25	1.21	0.32	0.55	0.06	53.78	8

Выветривание гранодиоритовых гнейсов в южной Индии

В южной Индии на плато Майсур изучали состав железистых нодулей, образовавшихся в выветрелом гранодиоритовом гнейсе (Tripathi, Rajamani, 2007). В самих нодулях и во вмещающих их сапролитах анализировали химический и минералогические составы. В первоисточнике валовой химический состав приравнен к 100% с учетом ППП.

Данные минералогического состава позволяют внести ориентировочные поправки в химический состав. В наименее измененных сапролитах доминируют кварц, биотит, Al-хлорит и полевые шпаты. В более выветрелом сапролите вблизи поверхности состав минералов иной: появляются каолинит, гематит и гетит. В некоторых нодулях содержатся каолинит, гематит, гетит и гиббсит.

Мы анализировали химический состав двух контрастных объектов. В химический состав слабо выветрелого сапролита С1 поправки в содержание кислорода вносили на основе значения ППП. Химический состав железо-гиббситового нодуля N1 скорректирован не только с учетом величины ППП, но с учетом наличия гиббсита (доля Al в составе гиббсита была принята в $\frac{1}{2}$ от алюминия в составе Al_2O_3) и наличия гетита (доля Fe в его составе принята из расчета $\frac{1}{2}$ от железа в составе Fe_2O_3).

Результаты показали (табл. 9), что степень выветривания глинистых минералов в составе сапролита высокая $СIA = 90.4$, возможно, за счет Al-хлорита. Оксигенация сапролита низкая: примерно на уровне литосферы $IOx = -8\%$.

Таблица 9. Содержание главных элементов в сапролите и нодуле, образовавшихся на гранитоидоритовом гнейсе в Южной Индии (%). Исходные данные (Tirathi, Rajamani, 2007)

Образец	Si	Ti	Al	Fe	Ca	Na	K	P	O	CIA	IO _x
Сапролит	32.93	0.01	11.04	1.68	0.00	0.00	1.97	0.00	52.34	90.4	-8
Нодуль	10.19	0.77	11.49	35.07	0/00	0.64	0.00	0.04	41.80	97.3	49

Гиббситовый нодуль сильно отличается от сапролита. Степень выветривания глинистых минералов в составе нодуля повысилась до $СИА = 97.3$. Сильное выветривание гиббситового нодуля отражается в росте его оксигенации: до $ЮОх = 49\%$. Оба критерия $СИА$ и $ЮОх$ дают отчасти согласованные значения.

Выветривание глинистых осадков в Центральной Уганде

Рассмотрим содержание кислорода в глинистых осадках в Центральной Уганде (Nyakairu, Koeberl, 2001). Потери при прокаливании авторы суммировали с оксидами элементов. В отложениях двух разрезов (Каянси и Китико) определен также минералогический состав частиц. У поверхности количество глинистых минералов снижается. За счет этого осадки на поверхности относительно обогащены кварцем. В разрезе Каянси содержание кварца у поверхности увеличивается с 12 до 45%, в разрезе Китико – с 16 до 55%.

Как следует из табл. 10, выветривание глинистых минералов приближается к максимально возможному значению: $СИА = 94-96$.

Напротив, показатель оксигенации осадков $ЮОх$ (от -10% до 14%) мало отличается от оксидогенации литосферы. Но есть реакция индекса $ЮОх$ на профильное распределение глинистых минералов и кварца. В верхней (0–60 см) толще степень оксигенации ниже, чем в породах на глубине 2–4 м. В разрезе Каянси у поверхности индекс $ЮОх$ в среднем -6%, а на глубине 390 см возрастает до 8%. В разрезе Китико у поверхности индекс $ЮОх$ в среднем -4%, а на глубине 240 см возрастает до 14%.

Таблица 10. Содержание главных элементов в глинистых отложениях центральной Уганды (%). Исходные данные (Nyakaigi, Koeberl, 2001)

Глубина	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	O	ClA	IO _x
Разрез Каянси											
30 см	32.73	0.80	7.98	3.69	0.04	0.13	0.07	0.60	53.96	94.1	-3
60 см	35.82	0.61	6.53	2.31	0.00	0.08	0.05	0.52	54.07	94.1	-10
390 см	24.84	0.80	12.51	6.99	0.35	0.28	0.07	0.71	53.44	94.6	8
Разрез Китико											
30 см	30.45	0.67	10.76	3.29	0.00	0.09	0.05	0.61	54.08	96.2	0
60 см	35.55	0.35	6.40	1.92	0.00	0.13	0.06	0.47	55.12	93.6	-8
240 см	25.95	0.87	13.14	4.98	0.09	0.12	0.09	0.88	53.88	95.2	14

Таким образом, профильное распределение минерального состава не отразилось на критерии CIA, но оно отразилось на критерии оксигенации IOx. Это означает, что отложения, деградируя и теряя вблизи поверхности глинистые минералы, теряют и кислород.

Глава 6. ОЦЕНКА ОПОДЗОЛИВАНИЯ ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ КРИТЕРИЯМ

Подзолистые почвы и подзолы широко распространены в таежной и тундровой зонах России. Изучение подзолообразования имеет длительную историю. В настоящее время считается, что при оподзоливании происходит «... разрушение минералов под воздействием микроорганизмов и органических кислот с выносом продуктов разрушения в нижнюю часть профиля или за его пределы...» (Большаков и др., 2004, с. 58). Благодаря разрушению глинистых минералов и (гидр)оксидов железа, Al и Fe массово перемещаются из элювиального горизонта в иллювиальный, где осаждаются в форме гидроксидов металлов и металлоорганических комплексов.

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 Al преимущественно переходит в раствор, а кремнезем относительно накапливается (Соколова и др., 2005). Самый важный результат оподзоливания – образование элювиального горизонта E, снижающего плодородие подзолов и подзолистых почв.

В иллювиальном горизонте, куда поступают продукты разрушения глинистых минералов, возможно образова-

ние почвенных хлоритов с гиббситовым октаэдрическим слоем (Соколова и др., 2005).

Изучены песчаные подзолы, образовавшиеся на кварцевых песках на севере Русской равнины (Тонконогов, 2010), подзолы, образовавшиеся на кварцево-полевошпатных песках в Карелии (Подзолистые почвы..., 1979), а также дерново-палево-подзолистая почва на покровном суглинке в Подмоскowie (Таргульян и др., 1974).

Содержание кислорода в песчаных подзолах рассчитывали на основании данных химического состава, выраженного, как обычно, в оксидах, а поправки, ввиду низких значений ППП, не вносили. Но при подсчете валового химического состава дерново-палево-подзолистой почвы поправку на кислород с учетом его содержания в ППП вносили.

Выветривание почв подзолистого ряда

Подзол на кварцевых песках. В этом подзоле на севере Русской равнины в разрезе 539 содержание кварца очень велико: от 83 % в материнской породе до 88% в горизонте E (Тонконогов, 2010). Валовое содержание SiO_2 достигает 83–91%, основная доля кислорода сосредоточена в кварце. Главный результат оподзоливания: в элювиальном E выше крупность частиц, доля кварца и содержание SiO_2 , чем в иллювиальном горизонте ВНФ. Образцы почв отбирали из горизонтов: E (2–8), ЕНФ (8–12), ВF1 (15–29), ВF2 (30–40), ВF3 (50–60) и С (150–160 см) (Тонконогов, 2010). Результаты пересчета химического состава даны в таблице 11.

Таблица 11. Содержание главных элементов в подзоле на кварцевом песке (%).
Исходные данные (Тонконогов, 2010)

Гор.	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Mn	Na	K	O	CIA	IO _x
E	42.05	5.06	0.46	1.13	0.68	0.03	0.92	0.76	50.71	48	-28
BHF	39.74	4.43	1.83	1.13	0.57	0.05	1.16	0.88	51.51	59	-23
BF2	39.65	4.03	0.92	1.13	0.79	0.08	1.32	0.97	51.82	55	-21
BF3	39.85	4.46	0.92	1.31	0.45	0.06	1.32	0.97	51.35	54	-23
C	39.98	4.31	0.85	1.31	0.45	0.03	1.40	1.08	51.36	54	-23

В подзоле индекс выветривания глинистых минералов CIA варьирует от 48 до 59. При этом распределение индекса CIA в профиле вызывает вопросы. Судя по индексу CIA в элювиальном горизонте, выветривание глинистых минералов оказывается минимальным и наоборот – максимальным в гор. ВНF1. Очевидно, что критерий CIA не способен отражать выветривание глинистых минералов в текстурно-дифференцированных почвах, в условиях разрушения неустойчивых минералов и миграции продуктов их распада.

Обратимся к индексу оксигенации почвы IOx. Отрицательные значения индекса IOx: от -21% до -28%, отражают кислую природу подзола – доминирование кварца. Особенно это заметно в элювиальном горизонте, где IOx снижается до -28%. Адекватность индекса IOx явно выше, чем критерия CIA.

Подзол на кварцево-полевошпатных песках. В подзоле на кварцево-полевошпатных песках в Карелии в заповеднике Кивач разреза 1 во флювио-гляциальных отложениях доминируют зерна кварца и полевых шпатов (Подзолистые почвы..., 1979). Образцы были отобраны из горизонтов: A2 (4–7), Bf1 (7–30), Sf2 (30–60), B3 (60–120), C (120–200) и D (>200 см). Результаты уточненного химического состава даны в таблице 12.

В этом подзоле индекс выветривания глинистых минералов CIA варьирует от 57 до 61. В элювиальном горизонте выветривание глинистых минералов оказывается минимальным (57) и наоборот – максимальным (61) в гор. Bf1. Как и в подзоле на кварцевом песке, индекс CIA не отражает выветривание глинистых минералов из-за разрушения неустойчивых минералов и миграции продуктов их распада.

Таблица 12. Содержание главных элементов в подзоле на кварцево-полевошпатном песке (%). Исходные данные (Подзолистые почвы..., 1979)

Гор.	Si	Al	Fe	Ca	Mg	P	Na	K	O	CIA	IO _x
A2	42.05	4.79	0.56	1.13	0.09	0.09	1.53	1.29	51.38	57	-27
Bf1	39.80	4.96	1.23	0.90	0.14	0.08	1.37	1.13	50.60	61	-25
Bf2	38.09	5.64	0.96	0.89	0.28	0.05	1.91	1.46	50.47	59	-20
B3	38.47	5.34	0.78	0.86	0.20	0.12	1.95	1.52	50.63	57	-21
C	38.66	5.38	0.74	0.88	0.23	0.11	1.52	1.25	50.72	61	-21

Отрицательные значения общего индекса оксигенации IOx: от -21% до -27% отражают деградацию твердой фазы подзола, максимальную в элювиальном горизонте A2.

Дерново-палево-подзолистая почва на покровном суглинке. Почва (разрез 2–71) сформирована на толще покровных суглинков на плоской вершине крупного холма в 100 км к северу от Москвы (Таргульян и др. 1974). Результаты пересчета валового химического состава почвы приведены в табл. 13.

В этой подзолистой почве индекс выветривания глинистых минералов CIA варьирует от 57 до 70. В элювиальном горизонте выветривание глинистых минералов оказывается минимальным (57) и наоборот – максимальным (67) в гор. B1. И в этой почве критерий CIA не характеризуют степень выветривания глинистых минералов из-за разрушения неустойчивых минералов.

Отрицательные значения общего индекса оксигенации IOx: от -9% до -16% говорят о слабой деградации твердой фазы почвы, особенно в горизонте A2.

Таблица 13. Содержание главных элементов в дерново-палево-подзолистой почве на покровном суглинке (%). Исходные данные (Таргульян и др., 1974)

Гор.	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	Ti	P	O	СИА	Ю _x
A1	35.51	3.90	1.87	0.76	0.41	1.92	0.85	0.47	0.08	54.20	57	-9
A2	36.74	5.32	1.89	0.66	0.44	1.98	0.90	0.48	0.06	51.54	65	-16
A2B1	35.97	5.64	2.74	0.83	0.50	2.17	0.89	0.40	0.05	50.80	64	-15
B1	34.98	6.15	3.12	0.80	0.78	2.29	0.78	0.49	0.06	50.53	67	-13
B2	33.83	6.77	3.55	0.91	0.84	2.67	0.80	0.49	0.03	50.47	66	-10
B3	33.10	7.31	3.85	0.83	0.83	2.21	0.83	0.52	0.07	50.46	70	-9

Глава 7. ОЦЕНКА ОГЛЕЕНИЯ ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ КРИТЕРИЯМ

Глеегенез вызывает изменение самых различных свойств почв, часто в неблагоприятную сторону. Савич с соавт. (1999) перечисляет факторы, снижающие плодородие оглеенных почв. Объединив некоторые из них, а другие исключив, получаем пять основных факторов.

1. Ухудшается газовый режим почв: снижается содержание кислорода. Повышается содержание углекислого газа, сероводорода. Снижается значение показателя парциального давления водорода rH .

2. Появляется избыточная щелочность. Образуются токсические неорганические и органические соединения; накапливаются до токсического уровня соединения Fe, Mn и Al.

3. Теряется гумус, оставшийся становится более фульватным.

4. Увеличивается количество восстановленных веществ и буферность по отношению к окислению.

5. Увеличиваются дисперсность почв, липкость, твердость. Ухудшается структура и водопроницаемость почвы.

Таким образом, радикально меняются самые различные свойства почв. В рамках данной темы нас интересует, как указанные изменения влияют на содержание кислорода в твердой фазе глея.

Количество кислорода изменяется в результате действия двух причин: 1) потери гидроксидов железа в обезжелезненном глее и 2) редуccionного распада глинистых минералов. Главные Fe-минералы, цементирующие частицы глинистых частиц: гетит и гидрогетит, с долей кислорода всего 0.364 и 0.462. Редуccionный распад (гидро)гетитов может повысить обогащенность глея кислородом. Напротив, распад глинистых минералов особенно, галлуазита и монтмориллонита, снижает долю O-минералов, что ведет к снижению индекса оксигенации IOx.

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, превращения 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). Такого рода глей образуется в почвах/породах 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.

Растворение железистого цемента способствует повышению липкости глея при сохранении или небольшом снижении количества глинистых О-минералов. При этом не должно наблюдаться значительного снижения индекса Юх глея в целом, так как основные минералы железистого цемента – гетит и гидрогетит – обеднены кислородом.

Иная ситуация возможна за счет редуccionного распада Fe(III)-филлосиликатов в почвах/породах с неразвитым оксидогенезом.

Редуccionный распад глинистых минералов

Хорошо изучен глеегенез на территории европейской части России, где он развивается в основном за счет редуccionции (гидр)оксидов железа, содержание которых достаточно высоко. Но переувлажнению подвергаются также почвы со слабо развитым оксидогенезом железа. В них основная доля железа сконцентрирована в решетке слоистых силикатов, и превращение Fe связано с трансформацией этих минералов (Водяницкий и др., 2008). Ожелезненные слоистые силикаты с содержанием Fe(III) = 4–58% сначала теряют железо и другие элементы, а затем растворяются. Микробная редуccionция структурного Fe(III) в глинистых минералах в последние годы получила достоверное доказательство (Kostka et al., 1996; Kostka et al., 1999). Распад силикатов сопровождается явлением, несвойственным

классическому оглеению: гранулометрический состав не утяжеляется, а наоборот, облегчается.

Наиболее быстро редукция Fe(III) в составе филлосиликатов развивается при промывном режиме. Особенно ощутим вклад редукции Fe(III)-филлосиликатов в легких почвах, где отношение восстановителя к Fe(III)-филлосиликатам достигает максимума. Таким образом, редукция Fe(III)-филлосиликатов вместо (гидр)оксидов железа доминирует в почвах со слабо развитым оксидогенезом.

С точки зрения баланса кислорода, самым важным следствием редукции Fe(III) в решетке слоистых силикатов является их обезжелезнение и распад. Последнее явление сопровождается потерей илистых частиц в переувлажненном горизонте. Если распадаются глинистые минералы, обогащенные кислородом, – оксигенация твердой фазы снижается и наоборот.

Снижение оксигенации при оглеении

Ф.Р. Зайдельман смоделировал в лаборатории оглеение трех видов пород: лессовидного суглинка, моренного карбонатного суглинка и флювиогляциального песка (Зайдельман, 1992). В течение 2-х лет поддерживалось два варианта водного режима: застойный и промывной. Исходный химический состав преобразован в форму элементов, после чего подсчитаны индексы CIA и IOx (табл. 14).

В результате оглеения лессовидного суглинка в промывном режиме степень выветривания глинистых минералов снизилась: значение CIA уменьшилось с 68 до 65. Критерий оксигенации суглинка IOx снизился с -17 до -21.

Таблица 14. Содержание главных элементов в суглинках до (1) и после моделирования оgleшения в застойном (2) и промывном (3) режимах влажности (%). Исходные данные (Зайдельман, 1992)

Гор.	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	K	Na	S	O	CIA	IO _x
Суглинок лесовосидный												
1	36.45	5.76	3.06	0.37	0.78	0.85	1.83	0.67	0.02	50.20	68	-17
2	36.85	5.75	2.54	0.32	0.79	0.49	1.83	0.59	0.18	49.88	68	-18
3	38.13	5.18	2.00	0.34	0.71	0.52	2.09	0.66	0.09	50.25	65	-21
Суглинок карбонатный												
1	37.44	4.96	2.91	0.19	0.52	2.06	1.67	0.56	0.30	51.02	69	-18
2	37.32	4.92	2.74	0.19	0.50	1.52	1.41	0.47	0.28	50.29	72	-19
3	38.60	4.35	2.16	0.17	0.47	0.88	1.52	0.53	0.23	50.44	68	-21
Песок												
1	43.89	1.43	0.63	0.07	0.29	0.19	0.67	0.27	0.17	51.61	58	-29
2	44.01	1.23	0.57	0.05	0.24	0.07	0.66	0.27	0.08	52.04	56	-30
3	44.71	0.96	0.36	0.03	0.18	0.05	0.47	0.20	0.08	52.42	58	-31

Таким образом, оба показателя показали деградацию лессовидного суглинка в результате оглеения при промывном водном режиме.

После оглеения карбонатного суглинка в застойном режиме индекс CIA увеличился с 69 до 72 за счет потерь магния и калия. Но критерий оксигенации в этом варианте оглеения IOx снизился с -18 до -19. Это означает, что за счет оглеения деградация карбонатного суглинка возросла. Еще заметнее деградация карбонатного суглинка возросла после оглеения в застойном режиме влажности: индекс IOx снизился до -21.

Оглеение флювиогляциального песка в промывном режиме не повлияло на индекс CIA. Но индекс IOx изменился, он снизился с -29% до -31%, что говорит об относительной (по сравнению с Si) потере твердой фазой кислорода.

Потеря кислорода Fe-соединениями при оглеении

Для тех же модельных глеев на основании валового содержания Fe_2O_3 и FeO был рассчитан критерий оксигенации соединений железа O_{Fe} (табл. 15).

В образцах исходных пород критерий O_{Fe} высокий: 86–88% у суглинков и еще выше у песка (92%). После выдержки при застойном режиме влажности потеря кислорода у соединений железа была небольшой у обоих суглинков: критерий O_{Fe} снизился до 75–80%, заметнее ее потеряли кислород соединения железа в песке – до 62%. Промывной режим влажности привел к более сильной деоксигенации соединений железа: критерий O_{Fe} снизился до 35–47% в суглинках и до 30% в песке.

Таблица 15. Содержание соединений железа и критерий оксидогенации Fe-минералов после модельного оглеения осадочных пород (%). Исходные данные (Зайдельман, 1992)

Вариант	Fe ₂ O ₃	FeO	O _{Fe}
Моренный суглинок			
Контроль	3.70	0.60	86
Застойный	2.63	0.75	75
Промывной	0.91	1.68	35
Карбонатный суглинок			
Контроль	3.60	0.50	88
Застойный	3.21	0.89	80
Промывной	1.54	1.39	47
Песок			
Контроль	0.83	0.07	92
Застойный	0.48	0.29	62
Промывной	0.18	0.29	38

Подчеркнем, что значения Fe₂O₃ и FeO в валовом составе нельзя рассматривать как показатели минерального состава. Fe₂O₃ – это отнюдь не только гематит, а FeO – не вюстит. Эти химические формулы отражают только соотношение между Fe(III) и Fe(II) в почве/поруде.

Как показано ранее (Водяницкий, 2017), в этом опыте кислород потеряли в основном алюмосиликаты. Потеря кислорода Fe(III)-(гидр)оксидами отмечена только в одном варианте оглеения – после оглеения карбонатного суглинка в застойном режиме; при этом снижение критерия O_{Fe} было минимальным: с 88 до 80%. Потери силикатного Fe(III) отразились в гораздо более сильном снижении критерия O_{Fe} , особенно при оглеении песка. Таким образом, мы видим, что для более полного понимания геохимического процесса оглеения, нужно иметь максимум минералогических сведений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой книге показано, что принятую форму выражения валового состава почв в форме оксидов макроэлементов для многих почв нельзя признать адекватной. Причина в том, что она часто противоречит реальной минералогии почв. Это касается тяжелых почв, тонких гранулометрических фракций, кутан выветривания и Fe-Mn новообразований; для них представление элементов в форме оксидов приводит к заниженному содержанию кислорода. При этом завышается, иногда сильно, содержание остальных макроэлементов. Напротив, в сульфидных почвах и бедлендах выражение валового состава почв в форме оксидов макроэлементов ведет к занижению кислорода и завышению содержания железа и серы.

Такую ситуацию нельзя признать приемлемой. Если не исправить полностью, то смягчить ошибки валового химического состава можно путем коррекции содержания кислорода по предложенным методикам. Для внесения поправок нужно иметь дополнительную информацию об изучаемой почве. После коррекции у почвоведов появляется возможность ввести в оборот содержание кислорода в твердой фазе почв как новый геохимический показатель.

На примере анализа оглеения и оподзоливания видны возможности численной оценки этих двух деградиационных процессов по содержанию кислорода в почвах. Пока

предложены всего два геохимических индекса с участием кислорода. Вероятно, в дальнейшем для характеристики других ЭПП можно будет дать новые геохимические индексы с участием кислорода.

Очевидно, что история геохимии кислорода твердой фазы только начинается. Это новое направление в геохимии почв ждет своих исследователей, в особенности молодых почвоведов.

Список литературы

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.: Наука. Почвенный ин-т им. Докучаева. 2004. 139 с.

Высоцкий Г.Н. Глей. Избр. Соч. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР. 1962. С. 70–91.

Водяницкий Ю.Н. Выражение макроэлементов в форме оксидов: источник ошибок и пути устранения // *Агрохимия*. 2018. № 3.

Водяницкий Ю.Н. Железо в гидроморфных почвах. М. АПР. 2017. 160 с.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Лесовая С.Н., Сатаев Э.Ф., Сивцов А.В. Образование оксидов марганца в почвах // *Почвоведение*. 2004. № 6. С. 663–675.

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.

Грачева Р.Г., Таргульян В.О. Процессы метаморфизма минерального вещества почв в гумидных областях: к систе-

матизации элементарных почвообразующих процессов / Геохимия ландшафтов и география почв. М.: АПР. 2012. С. 345–364.

Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Т. 2. М.: БИНОМ. 2008. 670 с.

Зайдельман Ф.Р. Естественное и антропогенное переувлажнение почв. С-Пб.: Гидрометеоиздат. 1992. 287 с.

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

Лесовая С.Н., Горячкин С.В., Заварзин А.А., Погожев Ю.С., Полеховский Ю.С. Специфика бореального почвообразования и выветривания на плотных породах (на примере заповедника «Кивач», Карелия) // Вестник СПбГУ. 2006. Сер. 3. Вып. 1. С. 106–118.

Лузянина О.А. Эволюция почвенного покрова заповедника «Басеги» в голоцене (западный макросклон Среднего Урала) / Автореф. дисс. к. б. н. М. МГУ. 2016. 26. с.

Макунина Г.С. Деградация и химические свойства почв Карабашской техногенной аномалии // Почвоведение. 2002. № 3. С. 368–376.

Орлов Д.С. Химия почв. 1985. Москва, Изд-во МГУ. 376 с.

Подзолистые почвы северо-запада европейской части СССР. М. Колос. 1979. 255 с.

Полынов Б.Б. Валовой почвенный анализ и его толкование / Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР. 1956. С. 386–394.

Родионова М.Е. Особенности изменения валового химического состава лесостепных и степных почв в результате их агрогенных трансформаций // Фундаментальные исследования. 2012. № 3. С. 333–338.

Романова А.В. Оксидогенз железа и марганца и тяжелые металлы в аллювиальных почвах южной тайги Среднего Предуралья. Дисс. к. б. н. Уфа. Наука. 2012. 24 с.

Савич В.И., Кауричев И.С., Шишов Л.Л., Амергузин Х.А., Сидоренко О.Д. Окислительно-восстановительные процессы в почвах, агрономическая оценка и регулирование. Костонай, 1999. 404 с.

Савичев А.Т., Фогельсон М.С. Рентгенофлуоресцентный анализ силикатных пород на спектрометре // Изв. АН СССР. Сер. Геологическая. 1987. № 8. С. 103–108.

Самофалова И.А., Рогова О.Б., Лузянина О.А., Савичев А.Т. Геохимические особенности распределения макроэлементов в почвах ненарушенных ландшафтов Среднего Урала (на примере заповедника «Басеги») // Бюлл. Почвенного ин-та им. Докучаева. 2016. Вып. 85. С. 57–76.

Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. М.: Изд-во МГУ. 2005. 336 с.

Таргульян В.О., Ивлев А.М., Куликов А.В. Внутрипочвенное выветривание основных пород в хелювиальной и элювиально-глеевой обстановках (на базальтовых плато Дальнего Востока) / Почвообразование и выветривание в гумидных ландшафтах. М.: Наука. 1978. С. 7–65.

Таргульян В.О., Соколова Т.А., Бирин А.Г., Куликов А.В., Целищева Л.К. Организация, состав и генезис дерново-палево-подзолистой почвы на покровных суглинках. М.: 1974. 109 с.

Теория и практика химического анализа почв / Ред. Л.А. Воробьева. М. ГЕОС. 2006. 400 с.

Тонконогов В.Д. Автоморфное почвообразование в тундровой и таежной зонах Восточно-Европейской и

Западно-Сибирской равнин. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева. 2010. 304 с.

Armstrong W., Cousins D., Armstrong J., Turner D.W., Beckett P.M. Oxygen distribution in wetland plant roots and permeability barriers to gas-exchange with the rhizosphere: a microelectrode and modeling study with *Phragmites australis* // *Ann. Bot. Fenn.* 2000. V. 86. P. 687–703.

Bakker A.P., Tokashiki Y., Arachchi L.P.V. Mineralogy of Okinawan terrestrial Fe/Mn nodules and their surrounding soils // *Clay Sc.* 2003.V. 13. P. 121–130.

Clarke F.W., Washington H.S. The Composition of the Earth's Crust. U.S. Dep. Interior, Geol. Surv. 1925. V. 770. 518 p.

Colmer T.D. Long-distance transport of gases in plants: a perspective on internal aeration and radial oxygen loss from roots // *Plant Cell Environ.* 2003. V. 26. P. 17–36.

Jensen S.I., Kuhl M., Glud R.N., Jorgensen L.B., Prieme A. Oxic microzones and radial oxygen loss roots of *Zostera marina* // *Marine Ecol. Prog. Ser.* 2005. V. 293. P. 49–58.

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.

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.

Liu H., Chen T., Frost R.L. An overview of the role of goethite surface in the environment // *Ghemosphere*. 2014. V. 103. P. 1–11.

Long X., Ji J., Barron V. Torrent J. Climatic thresholds for pedogenic iron oxides under aerobic conditions: Processes and their significance in paleoclimate reconstruction // *Quaternary Sc. Rev.* 2016. V. 150. P. 264–277.

Manceau A., Kanson M., Geoffroy N. Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 95–128.

McLennan S.M. Weathering and global denudation // *J Geol.* 1993. V. 101. P. 295–303

Nesbitt H.W., Young G.M. Formation and digenesis of weathering profiles // *J. Geol.* 1989. V. 98. P. 801–822.

Nyakairu G.W.A., Koeberl C. Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from central Uganda // *Geochem. J.* 2001. V. 35. P. 13–28.

Tripathi J.K., Rajamni V. Geochemistry and origin of ferruginous nodules in weathered granodioritic gneisses, Mysore Plateau, Southern India // *Geochim. Cismochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 1674–1688.

Udvardi B., Kovacs I.J., Szabo C., Falus G. et al., Origin and weathering of landslide material in loess area: a geochemical study of the Kulcs landslide, Hungary // *Environ. Earth Sci.* 2016. V. 75. P. 1299–1318.

Vazquez F.M. Formation of gibbsite in soils of saptrolires of temperate-gumid zones // *Clay Minerals*. 1981. V. 16. P. 43–52.

Vodyanitskii Yu.N. Elements oxides as a sours of errors in the gross chemical composition of soil and way to eliminate the errors // *Annals Agric. Sc.* 2018. V. 16. № 2.

Vodyanitskii Yu., Minkina T., Kubrin S., Linnik V.G. Iron sulfides and their effect on the bulk chemical composition of badland near the Karabash copper smelter, Southern Urals, Russia // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. 2018.

Watanabe T. Funakawa S., Kosaki T. Distribution and formation of gibbsite in the upland soils of humid Asia: Japan, Thailand and Indonesia // *Ann. 19th World Congress Soil Sc.* Brisbane. Australia. 2010. P. 17–20.

Weiss J.V., Rentz J.A., Plaina T., et al. Characterization of neutrophilic Fe(II)-oxidizing bacteria isolated from the rhizosphere of wetland plants and description of *Ferritrophicum radicolica* gen. nov. sp. nov., and *Sederoxydans paludicola* sp. nov. // *Geomicrob. J.* 2007. V. 24. P. 559–570.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава 1. Методики уточнения содержания кислорода в твердой фазе почв	7
Глава 2. Содержание кислорода как показатель выветривания породы/почвы	15
Глава 3. Геохимические показатели, основанные на содержании кислорода.....	21
Глава 4. Содержание кислорода, железа, марганца и серы в почвенных новообразованиях и бедлендах.....	30
Глава 5. Накопление кислорода как критерий выветривания пород и глинистых осадков	44
Глава 6. Оценка оподзоливания по геохимическим критериям.....	53
Глава 7. Оценка оглеения по геохимическим критериям.....	60
Заключение	68
Список литературы	70

Научное издание

Водяницкий Юрий Никифорович

КИСЛОРОД В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПОЧВ

Компьютерная верстка Бублик Ю.А.

В авторской редакции

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 4,65

Тираж 200 экз. Заказ № 18/4

ООО «АПР»

125319, г. Москва, ул. Аэропортовская, д. 6