

Т. А. Соколова
Т. Я. Дронова
И. И. Толпешта

Глинистые
минералы
в почвах

Т. А. Соколова
Т. Я. Дронова
И. И. Толпешта

Глинистые минералы в почвах

МОСКВА · 2005

*Рецензенты:**доктор биологических наук профессор**В. Д. Васильевская**доктор сельскохозяйственных наук**Н. П. Чижикова***Соколова Т. А., Дронова Т. Я., Толпешта И. И.**

Глинистые минералы в почвах: Учебное пособие.— Тула: Гриф и К, 2005.— 336 с., ил.

ISBN 5-8125-0575-6

В настоящем учебном пособии рассмотрены строение кристаллических решеток, свойства и проблемы происхождения наиболее широко распространенных в почвах глинистых минералов, методы их изучения и изменение в ходе почвообразования. Детально анализируются сорбционные свойства глинистых минералов с точки зрения поведения в почвах некоторых элементов питания растений и ряда загрязняющих химических соединений. Обсуждаются основные методы, используемые в целях диагностики глинистых минералов в составе тонкодисперсных почвенных фракций — рентгеновский фазовый анализ, термические методы и некоторые химические методы. Рассмотрены процессы образования, трансформационных изменений, разрушения и перемещения глинистых минералов в почвах, механизмы и диагностические критерии этих процессов. Описаны закономерности профильного распределения основных групп глинистых минералов в почвах зонального ряда и в некоторых интразональных почвах, имеющих широкое распространение на территории России. Анализируется изменение содержания и состава глинистых минералов под влиянием различных антропогенных воздействий. Приведены примеры использования термодинамического подхода к оценке устойчивости глинистых минералов при известном составе почвенного раствора.

Книга предназначена для специалистов — почвоведов, геохимиков, экологов и может служить в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по этим специальностям.

*К 250-летию Московского
государственного университет
им. М. В. Ломоносова*

Оглавление

<i>Предисловие</i>	9
<i>Введение. Роль глинистых минералов в земной коре и в почвах</i>	10
Глава 1. Основы кристаллохимии глинистых минералов	
1.1. Координационное число и координационный многогранник	13
1.2. Ионные радиусы	14
1.3. Изоморфизм и полиморфизм	16
1.4. Основные элементы строения кристаллических решеток глинистых минералов. Определение понятия «глинистые минералы»	16
1.5. Общие принципы классификации глинистых минералов	20
Глава 2. Строение, свойства и происхождение основных групп глинистых минералов, их влияние на свойства почв	
2.1. Минералы группы каолинита	22
2.1.1. Морфология частиц и строение кристаллической решетки ...	22
2.1.2. Сорбционные характеристики	23
2.1.3. Происхождение	24
2.1.4. Влияние на почвенные свойства	25
2.2. Минералы группы слюд и иллитов	26
2.2.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц ...	26
2.2.2. Сорбционные характеристики	28
2.2.3. Происхождение	29
2.2.4. Влияние на почвенные свойства	30
2.3. Минералы группы монтмориллонита	33
2.3.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц ...	33
2.3.2. Сорбционные характеристики	36
2.3.3. Происхождение	36
2.3.4. Влияние на почвенные свойства	37
2.4. Минералы группы вермикулита	40
2.4.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц ...	40
2.4.2. Сорбционные характеристики	41
2.4.3. Происхождение	42
2.4.4. Влияние на почвенные свойства	42

2.5. Минералы группы хлоритов	43
2.5.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц ...	43
2.5.2. Сорбционные характеристики	45
2.5.3. Происхождение	45
2.5.4. Влияние на почвенные свойства	46
2.6. Минералы группы почвенных хлоритов	46
2.6.1. Строение кристаллической решетки и вопросы номенклатуры	46
2.6.2. Сорбционные характеристики	48
2.6.3. Происхождение	48
2.6.4. Влияние на почвенные свойства	50
2.7. Группа смешанослойных минералов	51
2.7.1. Строение кристаллических решеток, свойства, происхождение	51

Глава 3. Некоторые неглинистые компоненты тонкодисперсных фракций почв

3.1. Палыгорскит и сепиолит	53
3.1.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц ...	53
3.1.2. Сорбционные характеристики	54
3.1.3. Происхождение	55
3.1.4. Влияние на почвенные свойства	55
3.2. Аллофаны и имоголит	55
3.2.1. Строение и морфология частиц	55
3.2.2. Сорбционные характеристики	57
3.2.3. Происхождение	58
3.2.4. Влияние на почвенные свойства	59
3.3. Минералы гидроксидов Fe и Al	60
3.3.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц ...	61
3.3.2. Сорбционные характеристики	63
3.3.3. Происхождение	64
3.3.4. Влияние на почвенные свойства	67

Глава 4. Методы изучения глинистых минералов и некоторых неглинистых компонентов почв

4.1. Химические методы	69
4.1.1. Валовой химический анализ илстой фракции	69
4.1.2. Методы селективного растворения	71
4.2. Термический анализ	73
4.2.1. Термический анализ с регистрацией изменения температуры	75
4.2.2. Термогравиметрия (ТГ)	80
4.2.3. Термогравиметрия по производной	81

4.2.4. Устройство дериватографа Q-1500 D	82
4.2.5. Основные принципы расшифровки термограмм	84
4.2.6. Подготовка образцов илистых фракций к термическому анализу	86
4.2.7. Термические характеристики основных групп глинистых минералов	86
4.2.8. Термические характеристики некоторых неглинистых компонентов почв	91
4.3. Рентгеновский фазовый анализ	93
4.3.1. Природа и получение рентгеновских лучей	94
4.3.2. Дифракция рентгеновских лучей кристаллическим веществом	98
4.3.3. Устройство рентгеновских аппаратов	101
4.3.4. Особенности получения дифракционной картины илистых фракций	106
4.3.5. Методы выделения и подготовки илистых фракций и приготовления ориентированных препаратов для камерной съемки и рентген-дифрактометрии	107
4.3.6. Диагностика основных групп глинистых минералов	113
4.3.7. Рентгеновская диагностика смешанослойных образований	122
4.3.8. Количественный анализ глинистых минералов	126
4.3.9. Рентгеновская диагностика некоторых неглинистых компонентов тонкодисперсных фракций	133

Глава 5. Процессы образования, трансформационных изменений, разрушения и перемещения глинистого материала в почвах

5.1. Глинистый материал почв как блок «памяти» о процессах функционирования биосферы	136
5.2. Синтез глинистых минералов	139
5.3. Трансформационные изменения глинистых минералов	143
5.3.1. Трансформационные изменения слюд в лабильные минералы	143
5.3.2. Процесс иллитизации	147
5.3.3. Образование почвенных хлоритов	150
5.4. Разрушение глинистых минералов	154
5.5. Перемещение и изменение физического состояния глинистого материала	158
5.5.1. Лессиваж	158
5.5.2. Изменение степени дисперсности глинистого материала. Оглинивание	160
5.5.3. Супердисперсность глинистого материала	162

**Глава 6. Закономерности профильного распределения
глинистых минералов в отдельных типах почв**

6.1. Минералогический состав илистых фракций в основных типах почвообразующих пород	164
6.2. Почвы тундровой зоны	169
6.3. Подзолистые и дерново-подзолистые суглинистые почвы	180
6.3.1. Подзолистые почвы на бескарбонатных покровных суглинках	183
6.3.2. Подзолистые почвы на ленточных глинах	206
6.3.3. Изменение глинистого материала в суглинистых подзолистых почвах под влиянием антропогенных факторов	212
6.4. Подзолистые альфегумусовые почвы	227
6.5. Серые лесные почвы	249
6.5.1. Изменение глинистого материала в серых лесных почвах под влиянием внесения калийных удобрений	261
6.6. Черноземы	262
6.6.1. Изменение глинистого материала черноземов под влиянием орошения	280
6.7. Солонцы	283
6.8. Солоди	294

**Глава 7. Термодинамический подход к оценке
устойчивости глинистых минералов в почвах**

7.1. Преимущества и ограничения термодинамического подхода к оценке устойчивости минералов	306
7.2. Некоторые основные понятия и термины и уравнения термодинамики равновесных систем	308
7.3. Пример построения диаграмм термодинамической устойчивости минералов	313
7.4. Пример оценки термодинамической устойчивости минералов при известном составе почвенного раствора	316
<i>Литература</i>	319

Предисловие

Настоящее учебное пособие представляет собой несколько расширенный вариант лекционного курса «Глинистые минералы в почвах», который читается студентам кафедры химии почв факультета почвоведения МГУ.

В учебное пособие, наряду с оригинальными разработками авторов, вошли хорошо известные представления о структуре и свойствах глинистых минералов и о наиболее широко распространенных методах их исследования. Соответствующие разделы книги написаны с использованием современных отечественных руководств: Д. Ю. Пущаровского «Рентгенография минералов» (2000) и В. Г. Шлыкова «Рентгеновские исследования грунтов» (1991), а также недавно изданной в США коллективной монографии «Минералогия почв в связи с проблемами окружающей среды» (J. B. Dixon, D. G. Schulze (Ed.), «Soil Mineralogy with Environmental Application», 2002).

В ходе работы над книгой содержание отдельных разделов обсуждалось с доктором географических наук В. О. Таргульяном, доктором биологических наук Б. П. Градусовым, доктором сельскохозяйственных наук Н. П. Чижиковой, доктором биологических наук Г. А. Симоновым, от которых в ходе обсуждения были получены ценные советы и консультации. Всем упомянутым лицам авторы искренне признательны.

Авторы сердечно благодарны академику Г. В. Добровольскому за возможность обсуждения некоторых поднимаемых в книге вопросов на теоретическом семинаре и за поддержку в издании данной книги.

Экспериментальный материал, приводимый в книге, был частично получен при финансовой поддержке РФФИ (проект 03-04-49180) и Миннауки (проект НШ-1863.2003.4). Издание книги стало возможным благодаря финансовой поддержке Минпромнауки (ФАНИ), госконтракт № 43.016.11.1624.

Авторы будут благодарны читателям за критические замечания, возникшие при чтении книги, которые можно направлять по адресу: 119899 Москва Воробьевы горы МГУ факультет почвоведения, электронный адрес: tas@soil.msu.ru.

АВТОРЫ

Введение

Учение о глинистых минералах к настоящему времени сформировалось как самостоятельный раздел цикла наук о Земле, в том числе и как самостоятельный раздел почвоведения. Это связано с большой химической активностью и с высокой степенью дисперсности глинистых минералов.

Основная часть глинистого материала находится в самой тонкодисперсной — илистой фракции. По классификации механических элементов, принятой в нашей стране, к илистой фракции относят частицы $< 1\text{ мкм}$, по классификациям, принятым в большинстве зарубежных стран — частицы $< 2\text{ мкм}$ (Воронин, 1986).

В большинстве почвенных типов в составе илистой фракции преобладают окристаллизованные глинистые минералы, относящиеся к подклассу слоистых силикатов. Это значит, что в их кристаллических решетках в качестве обязательного структурного компонента присутствует слой кремнекислородных тетраэдров. Наиболее широко распространенными в почвах и в почвообразующих породах глинистыми минералами являются каолиниты, слюды и гидрослюды (иллиты), вермикулиты, монтмориллониты (сметтиты), хлориты, почвенные хлориты и смешанослойные минералы. Помимо собственно глинистых минералов, т. е. тонкодисперсных слоистых силикатов, в составе илистых фракций почв и почвообразующих пород встречаются минералы, имеющие строение, промежуточное между ленточным и слоистым (сепиолит-палыгорскиты), некоторые каркасные силикаты (полевые шпаты), кварц, аморфные алюмосиликаты (группа аллофанов), минералы оксидов и гидроксидов железа и алюминия (гетит, лепидокрокит, гиббсит), карбонаты и некоторые другие минералы.

Все перечисленные группы минералов встречаются в почвах не только в составе илистой фракции, но также и в более крупных фракциях. Поэтому граница размеров частиц < 1 или $< 2\text{ мкм}$ для отделения глинистого материала от остальной почвенной массы является в значительной мере условной.

Благодаря высокой степени дисперсности глинистые минералы ха-

характеризуются огромными величинами удельной поверхности, измеряемыми десятками и сотнями квадратных метров на 1 г минерала.

Высокодисперсные, особенно глинистые, минералы обладают большой химической активностью, что объясняется влиянием ряда факторов. На поверхности глинистых кристаллитов находятся ионы кислорода и (или) гидроксильные группы, легко дающие водородные связи. Большинство глинистых минералов имеет отрицательный заряд кристаллической решетки, который нейтрализуется положительно заряженными частицами — катионами. Вокруг находящихся на поверхности глинистых кристаллитов катионов формируется сильное электрическое поле, что способствует проявлению каталитических свойств глинистых минералов, как в природных системах, так и в различных технологических схемах. Существует гипотеза, которая связывает образование на Земле нефтяных залежей с каталитическими функциями глинистых минералов, способствовавших превращению органических остатков в нефтепродукты. Существует также гипотеза, что глинистые минералы могли играть определенную роль в возникновении жизни на Земле, способствуя превращению аминокислот в протейины.

Еще одним фактором, определяющим высокую химическую активность глинистых минералов, является наличие в их кристаллических решетках ионов с переменной валентностью, прежде всего — железа. В зависимости от почвенно-геохимических условий железо в кристаллических решетках глинистых минералов может менять свою валентность, и поэтому по отношению к внешней среде глинистые минералы могут играть роль окислителей или восстановителей.

Молекулы воды на поверхности глинистых минералов, особенно если они попадают в электрическое поле находящихся на поверхности катионов, характеризуются рядом специфических особенностей, в том числе и повышенной способностью к диссоциации. При этом гидроксильная группа остается вблизи катиона, а ион водорода может диссоциировать, что придает воде ярко выраженные кислотные свойства.

Изучение содержания и состава глинистых минералов в почвах имеет большое теоретическое и практическое значение. Содержание этих минералов обычно колеблется от нескольких процентов в почвах легкого гранулометрического состава до 20-40 % в суглинистых и глинистых почвах. Поверхность глинистых минералов — это арена, на которой в почвах непрерывно происходят реакции сорбции-десорбции, фиксации и обмена катионов и других частиц, реакции гидратации и дегидратации, т. е. многие основные реакции взаимодействия раствора с силикатными компонентами почвы.

Содержание и состав глинистых минералов определяют основные сорбционные свойства минеральных почвенных горизонтов с низким содержанием органического вещества — различные виды емкости катионного и анионного обмена, способность к фиксации ряда минеральных и органических компонентов и другие сорбционные характеристики.

От количества и состава глинистых минералов зависят водно-физические и физико-механические свойства почв — их водоудерживающая способность, липкость, пластичность, способность к структурообразованию и другие.

Содержание и состав глинистых минералов является основным фактором, контролирующим режим калийного питания растений и такие важнейшие его показатели, как количество доступных для растений форм калия, буферную способность почв по отношению к калию, калий-фиксирующую способность. Глинистый материал существенно влияет также на поведение в почвах фосфора и иона аммония.

Глинистые минералы оказывают определенное влияние на почвенные микроорганизмы, поскольку многие представители микробиоты способны сорбироваться на поверхности глинистых минералов, а продукты их жизнедеятельности вступают с минералами в химические реакции. Содержание и состав глинистых минералов оказывают воздействие на происходящие в почвах процессы гумификации и минерализации растительных остатков и на состав и свойства образующихся в почвах специфических и неспецифических органических соединений. Последние, в свою очередь, сорбируются на глинистых кристаллитах, образуя глинисто-гумусовые комплексы.

Во многих почвенных типах минералы тонкодисперсных фракций являются прямым продуктом современного или древнего почвообразования. Во всех почвах глинистые минералы, унаследованные от породы, подвергаются изменениям в процессе почвообразования, иногда — вплоть до полного их разрушения. Процессы образования, трансформации, разрушения и перемещения глинистого материала относятся к числу важнейших процессов, формирующих почвенный профиль, и их изучение необходимо при решении генетических проблем почвоведения.

Глава 1. Основы кристаллохимии глинистых минералов

Глинистые и другие тонкодисперсные минералы, встречающиеся в земной коре и в почвах, представлены преимущественно кристаллическими соединениями, т. е. частицами, в которых атомы и ионы чередуются по определенным законам, формируя кристаллическую решетку. Каждое кристаллическое вещество характеризуется своим собственным законом чередования атомов и ионов в решетке.

Наука о законах пространственного распределения атомов в кристаллических веществах называется кристаллохимией. В настоящей главе рассматриваются некоторые принятые в кристаллохимии понятия и термины, необходимые для понимания строения кристаллических решеток глинистых минералов.

1.1. Координационное число и координационный многогранник

Каждый атом или ион в кристаллической решетке находится в окружении других атомов и ионов. В кристаллохимии число ближайших к данному атому соседних атомов или ионов в кристаллической решетке (в случае атомной кристаллической структуры) или молекул (в молекулярных структурах) называется **координационным числом**. При этом ионы в кристаллических решетках всегда бывают окружены ионами противоположного знака.

На рис. 1.1 в качестве примера изображена кристаллическая решетка NaCl, в которой каждый ион Na^+ окружен шестью атомами Cl^- , а каждый ион Cl^- окружен шестью ионами Na^+ . Это значит, что и Na^+ , и Cl^- находятся в центре октаэдров, т. е. в шестерной координации.

Если мысленно соединить прямыми линиями атомы или ионы, ближайшие к данному атому или иону, получится трехмерная структура, которая называется **координационным многогранником**.

В настоящее время широко распространенным приемом словесного описания и схематического графического изображения структур минералов, в том числе и глинистых, является представление их

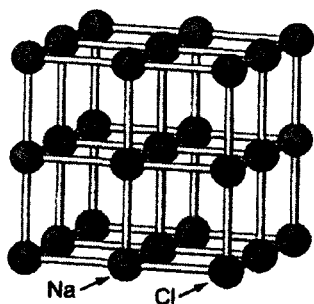


Рис. 1.1. Структура галита (NaCl)

кристаллических решеток в виде закономерного сочетания в трехмерном пространстве определенных типов координационных многогранников.

1.2. Радиусы и координационные числа ионов

В таблице 1.1 приведены значения ионных радиусов и координационные числа для некоторых ионов, широко распространенных в кристаллических решетках глинистых минералов и многих других силикатов.

Известно, что величины ионных радиусов невозможно непосредственно измерить, поэтому их рассчитывают, исходя из следующих допущений: 1) ионный радиус кислорода равен 0,140 нм; 2) сумма радиусов катиона и аниона равна межатомному расстоянию; 3) ионный радиус зависит от координационного числа, но не зависит от структуры, в которую ион входит (Sposito, 1989). Информация о величинах ионных радиусов впервые были получена Гольдшмидтом в 1926 г. и впоследствии уточнена акад. Н. В. Беловым и другими исследователями.

Из таблицы 1.1 видно, что радиусы анионов существенно превышают радиусы катионов, а для ионов, относящихся к одной группе периодической системы, закономерно возрастают с увеличением атомного номера: Na^+ (0,118 нм) < K^+ (0,151 нм) < Rb (0,161 нм). Это связано с тем, что при переходе от одного периода к другому возрастает число электронных оболочек, что приводит к увеличению размера иона. Для ионов с переменной валентностью величины ионных радиусов уменьшаются с возрастанием заряда, например Fe^{2+} (0,078 нм) > Fe^{3+} (0,065 нм), поскольку уменьшается число электронов на внешней орбитали. В пределах одного ряда периодической системы величины ионных радиусов также умень-

шаются с возрастанием заряда, т. е. при переходе к элементу с большим атомным номером: Na^+ (0,118 нм) > Mg^{2+} (0,072 нм) > Al^{3+} (0,054 нм).

Таким образом, ионы в кристаллических решетках существенно отличаются друг от друга по своим размерам. Это обстоятельство создает определенные сложности при изображении структур, особенно в виде двумерных рисунков, поскольку, если соблюсти в выбранном масштабе истинные пропорции размеров ионов в соответствии с их ионными радиусами, хорошо будут видны только анионы (в основном — кислород), которые будут загораживать катионы, имеющие значительно меньшие размеры.

Поэтому иногда в соответствующих руководствах пользуются способом изображения, при котором все ионы показаны шариками одинаковых размеров. В данном учебном пособии использованы различные способы представления иллюстративного материала, касающегося строения кристаллических решеток глинистых минералов.

Таблица 1.1

Радиусы ионов и координационные числа ионов, наиболее часто встречающихся в кристаллических решетках минералов (составлено Klein, Harlbut, 1993, цит. по Dixon, Schultze, 2002)

Ион	Радиус иона, нм, координационные числа (в скобках)	Наиболее часто образующиеся координационные многогранники с данным ионом в центре
O^{2-}	0,140 (6)	
F^-	0,133 (6)	
Si^{4+}	0,026 (4)	Тетраэдр
Al^{3+}	0,054 (6)	Тетраэдр и октаэдр
Fe^{3+}	0,065 (6)	Тетраэдр и октаэдр
Mg^{2+}	0,072(6)	Октаэдр
Fe^{2+}	0,078(6)	Октаэдр
Mn^{2+}	0,083(6)	Октаэдр
Na^+	0,118 (8)	Куб и додекаэдр
K^+	0,151 (8)	Куб и додекаэдр
Rb^+	0,161	Куб и додекаэдр

1.3. Изоморфизм и полиморфизм

Термин «изоморфизм» в переводе на русский язык значит «равноформенность». Это явление было открыто немецким химиком Митчерлихом в 1819 г. К этому времени были уже открыты многие основные законы химии как фундаментальной науки, и была достаточно развита описательная кристаллография, с древних времен обслуживавшая ювелирную промышленность. До работ Митчерлиха существовало мнение о том, что вещества, имеющие разный химический состав, дают кристаллы разной формы.

Митчерлих показал, что такие соли, как $\text{KН}_2\text{PО}_4$, $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PО}_4$, несмотря на разный химический состав, кристаллизуются в одинаковых или очень близких формах и назвал это явление «изоморфизмом».

Таким образом, **изоморфизм** — это способность веществ, имеющих разный химический состав, давать кристаллы одинаковой формы.

В кристаллических решетках силикатов, в том числе и глинистых минералов, можно встретить проявления как **изовалентного**, так и **гетеровалентного** изоморфизма. Как показывает само название, при изовалентном изоморфизме в структуре замещают друг друга ионы с одинаковой валентностью — например, Mg^{2+} и Fe^{2+} . При гетеровалентном изоморфизме в кристаллических решетках замещают друг друга ионы с разной валентностью. Широко распространенными примерами гетеровалентного изоморфизма в глинистых минералах является замещение Si^{4+} на ион Al^{3+} и Al^{3+} на ион Mg^{2+} .

Проявлению изоморфизма способствует близость таких характеристик, как ионный радиус, знак и величина заряда и др.

Явление полиморфизма было открыто также Митчерлихом в 1822 г. **Полиморфизм** (буквальный перевод «многоформенность») — это способность веществ с одинаковым химическим составом давать кристаллы разной формы. Яркий пример полиморфизма — графит и алмаз, которые состоят из углерода, но, благодаря особенностям строения кристаллических решеток, имеют совершенно разные свойства.

1.4. Основные элементы строения кристаллических решеток глинистых минералов. Определение понятия «глинистые минералы»

Кристаллические структуры глинистых минералов можно представить себе как закономерные сочетания двух типов координационных многогранников — тетраэдров и октаэдров.

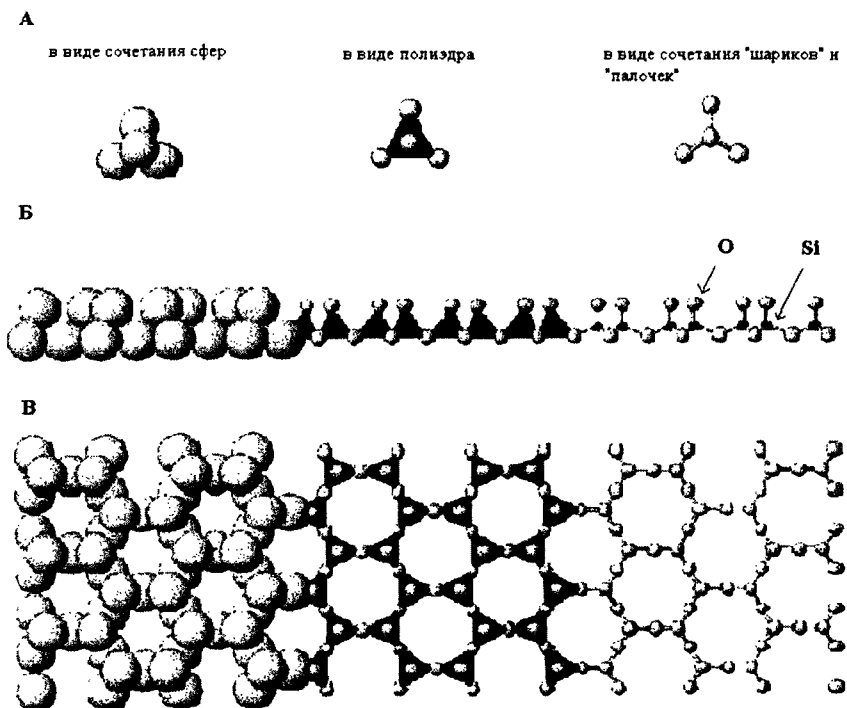


Рис. 1.2. Различные способы изображения индивидуального тетраэдра (А); сочленение тетраэдров в пространстве — тетраэдрическая сетка: вид сбоку (Б), вид сверху (В). Составлено по Dixon, 1989

Тетраэдр (рис. 1.2) представляет собой четырехгранник, имеющий 4 вершины. В вершинах тетраэдров находятся ионы кислорода, в центре — ионы Si, которые в некоторых минералах изоморфно замещаются Al или другими ионами. Грани тетраэдра по своей форме близки к равносторонним треугольникам. Сочленяясь в пространстве через общие вершины, в которых находится кислород, тетраэдры образуют двумерную гексагональную тетраэдрическую сетку. Она называется гексагональной, поскольку пустоты этой сетки имеют довольно правильную форму шестиугольников — гексагонов и представляет собой один из важнейших блоков кристаллической структуры глинистых минералов. Поверхность тетраэдрической сетки, на которую выходят основания тетраэдров, называется **силоксановой**. В водной среде при

определенных значениях pH находящиеся на поверхности тетраэдрической сетки кислорода могут быть частично протонированы, в этом случае группа Si-OH на поверхности глинистых частиц называется *силанольной*.

Вторым «кирпичиком», который входит в кристаллические решетки глинистых минералов, является *октаэдр* — восьмигранник, имеющий 6 вершин. Грани октаэдров имеют форму равносторонних треугольников. В вершинах октаэдров находятся гидроксильные группы и (или) ионы кислорода, в центре — различные катионы (рис. 1.3.). Октаэдры, сочленяясь в пространстве через 2 общие вершины, т. е. через общие ребра, также дают двумерную структуру — гексагональную октаэдрическую сетку. Октаэдрические сетки являются вторым крупным блоком, входящим в структуру большинства глинистых минералов (рис. 1.4). Группы Al-OH октаэдров, выходящие на поверхность, называются *алюминольными*.

В зависимости от характера заполнения октаэдров, все слоистые силикаты делятся на *диоктаэдрические* и *триоктаэдрические* структуры. В диоктаэдрических структурах (рис. 1.4 В, Г) заполнены катионами только $2/3$ всех октаэдрических пустот, причем в центре октаэдров находятся трехвалентные катионы, преимущественно Al. В триоктаэдрических слоистых силикатах все октаэдрические позиции заполнены катионами, причем в центре октаэдров находятся двухвалентные катионы — преимущественно Mg^{2+} в изоморфной смеси с Fe^{2+} (рис. 1.4 А, Б). Это широко распространенный пример изовалентного изоморфизма в кристаллических решетках глинистых минералов.

Кристаллические решетки глинистых минералов состоят из закономерного сочетания тетраэдрических и октаэдрических сеток, которое называется *пакетом*, пространства между пакетами называются *межпакетными промежутками*.

В реальных структурах часто наблюдаются некоторые отклонения от идеализированных моделей тетраэдров и октаэдров. Эти отклоне-

В виде сочетания сфер



В виде полиэдра



В виде сочетания "шариков" и "палочек"



Рис. 1.3. Различные способы изображения индивидуального октаэдра (составлено по Dixon, 1989)

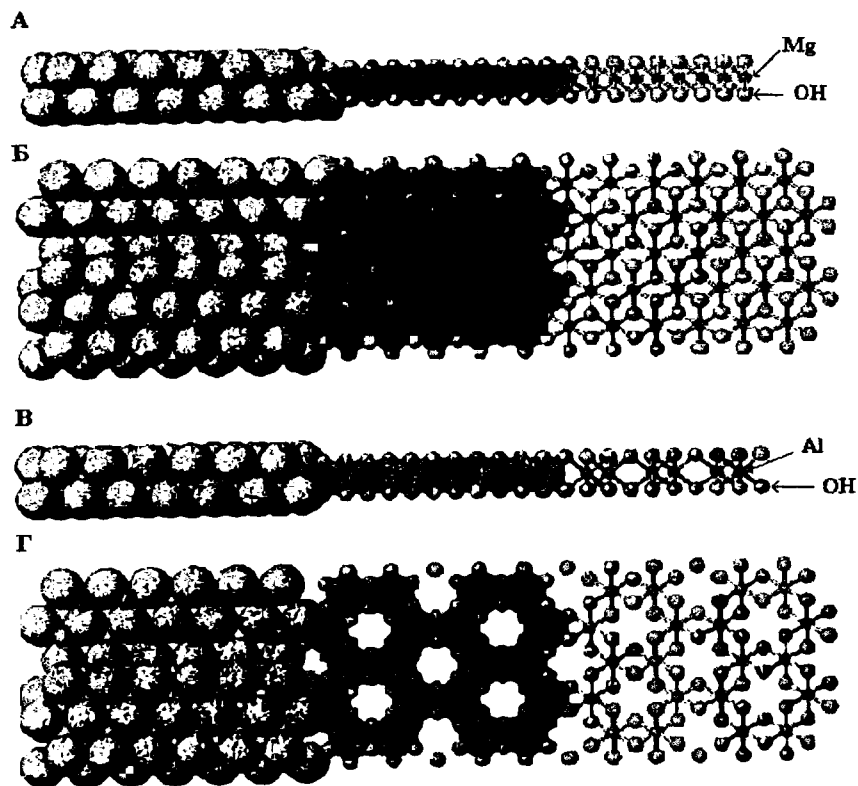


Рис. 1.4. Сочленение октаэдров — октаэдрическая сетка.

Триоктаэдрическая сетка: вид сбоку (А), вид сверху (Б);

диоктаэдрическая сетка: вид сбоку (В), вид сверху (Г).

Составлено по Dixon, 1989

ния проявляются в том, что грани тетраэдров и октаэдров не всегда являются равносторонними треугольниками, а пустоты как в тетраэдрической, так и в октаэдрической сетках бывают деформированы и не имеют формы правильных шестиугольников.

Кристаллические решетки многих глинистых минералов несут отрицательный заряд, возникающий за счет гетеровалентного изоморфизма в тетраэдрах и (или) октаэдрах. Заряд компенсируется катионами, находящимися в межpacketных позициях.

Наличие в кристаллической решетке двумерных тетраэдрической и

октаэдрической сеток дает основание относить глинистые минералы к подклассу **слоистых** (иногда используется термин «листовых») **силикатов**, т. к. в общей минералогической классификации деление силикатов на подклассы осуществляется в соответствии с характером сочленения кремнекислородных тетраэдров в пространстве.

На этой особенности структуры основано одно из широко используемых определений **глинистых минералов как тонкодисперсных слоистых силикатов** («Химическое загрязнение почв...», 1991). Такое определение глинистых минералов соответствует более узкому и строгому пониманию этого термина.

В литературе термин «глинистые минералы» (clay minerals) часто используется в более широком и менее строгом смысле — в этом случае под глинистыми минералами понимают не только тонкодисперсные слоистые силикаты, но и ряд других тонкодисперсных минералов, не всегда относящихся к подклассу слоистых силикатов. Часть из них рентгеноаморфна.

1.5. Общие принципы классификации глинистых минералов

Общими принципами кристаллохимической классификации глинистых минералов, относящихся к подклассу слоистых силикатов, является учет следующих показателей: соотношения числа тетраэдрических и октаэдрических сеток в структурном пакете, характер заполнения октаэдров в октаэдрическом слое, величина и положение заряда в кристаллической решетке (табл. 1.2).

В следующей главе будут рассмотрены строение кристаллических решеток, свойства, происхождение и роль в почвах отдельных групп глинистых минералов, перечисленных в таблице 1.2 (кроме сапонита и серпентина, которые не имеют широкого распространения в почвах), а также некоторых других тонкодисперсных слоистых глинистых минералов, которые не вошли в эту таблицу, но часто встречаются в составе тонкодисперсных фракций почв.

Будут рассматриваться также минералы, относящиеся к глинистым минералам в широком смысле слова — т. е. не только к тонкодисперсным минералам подкласса слоистых силикатов.

Таблица 1.2

Общие принципы классификации слоистых силикатов

Тип заполнения октаэдри- ческого слоя	Соотношение тетраэдрических и октаэдрических сеток в пакете (тип пакета)				
	1:1 (двуслой- ный пакет)	2:1 (трехслойный пакет)			2:1:1 (четырёх- слойный пакет)
Диоктаэд- рический	Группа каолинита Группа галлуазита	Группа диоктаэд- рического монтмо- риллонита	Группа диоктаэд- рического вермику- лита	Группа диоктаэд- рических слюд и иллитов	Группа диоктаэд- рических хлоритов
Триоктаэд- рический	Группа серпентина	Группа сапонита	Группа триоктаэд- рического вермику- лита	Группа триоктаэд- рических слюд и иллитов	Группа триоктаэд- рических хлоритов

Глава 2. Строение, свойства и происхождение основных групп глинистых минералов, их влияние на свойства почв

2.1. Минералы группы каолинита

2.1.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц

Минералы группы каолинита относятся к двуслойным или двухэтажным слоистым силикатам и обозначаются числовым индексом 1:1. Это значит, что их кристаллическая решетка состоит из двухслойных пакетов, в которых на одну сетку октаэдров приходится одна сетка кремнекислородных тетраэдров (рис. 2.1). Тетраэдрическая и октаэдрическая сетки сочленяются друг с другом через общие вершины, в которых находятся ионы кислорода, таким образом, что ионы Si не находятся непосредственно над или под ионами Al. Это позволяет избежать сил отталкивания между одноименно заряженными поливалентными катионами. Неполное соответствие размеров тетраэдрической и октаэдрической сеток приводит к некоторому искажению в расположении тетраэдров, в результате чего пустоты между тетраэдрами теряют свою идеальную гексагональную форму и становятся дитригональными. (Минералы, 1992, Minerals in..., 1989, Soil Mineralogy..., 2002).

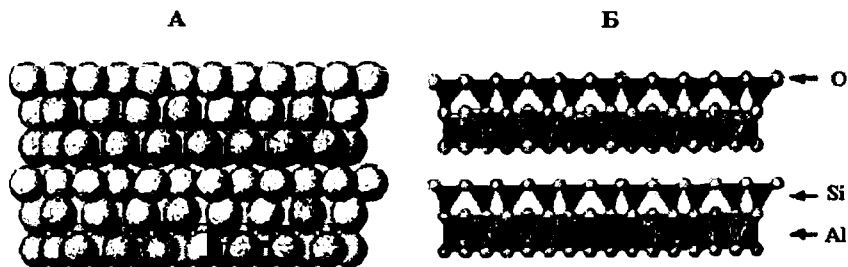


Рис. 2.1. Строение кристаллической решетки каолинита.
Изображение в виде сочетания сфер (А) и в виде сочетания полиэдров (Б).
Составлено по Dixon, 1989

Синонимом термина «минералы группы каолинита» является термин «кандиты», который в настоящее время используется редко.

В почвах и почвообразующих породах наиболее широко распространены двухслойными силикатами группы каолинита являются собственно каолинит $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ и галлуазит $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Оба минерала являются диоктаэдрическими, две трети октаэдрических позиций в них заселены Al, а одна треть остается вакантной, причем заполненные Al октаэдры и пустые октаэдры образуют сплошные ряды, параллельные оси x. В приведенных выше кристаллохимических формулах каолинита и галлуазита на первом месте стоит Al, расположенный в центре октаэдра, на втором месте — гидроксильные группы, формирующие вершины октаэдров, а выражение, заключенное в квадратные скобки, соответствует химическому составу тетраэдрической сетки. Изоморфизм каолинитам не свойственен, хотя в некоторых случаях небольшое количество ионов Al в октаэдрах может быть замещено Fe^{3+} (Ringasamy et al, 1975) или Mg (Минералы, 1992).

В каолините и галлуазите 75 % гидроксильных групп октаэдров находится на одной из базальных граней, а остальные 25 % занимают позиции внутри кристаллической решетки. Гидроксильные группы принимают участие в формировании водородных связей между двухслойными пакетами. В собственно каолините водородные связи между гидроксильными группами октаэдрической сетки одного пакета и кислородами тетраэдрической сетки соседнего пакета обеспечивают настолько прочное взаимодействие, что вхождение молекул воды, катионов или каких-либо других компонентов в межпакетные пространства становится невозможной. Поэтому каолинит не способен к межпакетной сорбции вещества.

На электронных микрофотографиях частицы каолинита чаще всего бывают представлены довольно правильными гексагональными пластинками, которые могут давать агрегаты в форме «книжек», а частицы галлуазита имеют трубчатую, реже — сферическую форму.

2.1.2. Сорбционные свойства

Поскольку каолинит обычно не имеет гетеровалентного изоморфизма и, соответственно, — постоянного заряда в кристаллической решетке и не способен к межпакетной сорбции вещества, он характеризуется относительно низкими величинами ЕКО, не превышающими первые десятки ммоль экв/кг и низкими значениями удельной поверхности, из-

меряемой десятками или первыми сотнями квадратных метров на 1 г минерала во фракциях $< 1 \mu\text{м}$, пониженными величинами набухаемости и водоудерживающей способности.

Низкие по сравнению со многими другими глинистыми минералами значения ЕКО и других сорбционных характеристик каолинита объясняются еще тем обстоятельством, что в составе илистой фракции каолинит представлен преимущественно наиболее крупными частицами, соответствующими предколлоидной фракции.

Значительно более высокие величины ЕКО и удельной поверхности для каолинита, которые иногда можно встретить в литературе, объясняются чаще всего наличием в исследованных образцах примесей других минералов в виде самостоятельной фазы или в составе смешанослойных образований (Goulding, Talibudeen, 1983).

В галлуазите водородные связи между соседними пакетами слабее, вся структура в целом менее совершенна, чем структура каолинита, поэтому этот минерал способен к межпакетной сорбции веществ и характеризуется значительно более высокими значениями ЕКО и удельной поверхности, чем каолинит. Входящие в формулу галлуазита 4 молекулы воды локализованы в межпакетных промежутках в виде одного сплошного мономолекулярного слоя и в виде отдельных молекул, находящихся в дитригональных пустотах тетраэдрической сетки.

Боковые сколы частиц каолинита и галлуазита являются носителями зависящего от pH заряда; в условиях кислой реакции они имеют небольшой положительный заряд за счет присоединения протона к ионам кислорода и образования на поверхности гидроксильных групп. На боковых гранях каолинитовых частиц может происходить поглощение сульфат- и фосфат-ионов по типу лигандного обмена с образованием моодентатных и бидентатных поверхностных комплексов.

2.1.3. Происхождение

В составе почв и почвообразующих пород каолинит может иметь как гипергенное, так и негипергенное происхождение. В условиях влажного и жаркого экваториального климата в сочетании с большой продолжительностью процесса выветривания каолинит и галлуазит в больших количествах образуются как продукты выветривания широко распространенных минералов — полевых шпатов, слюд, хлоритов и других алюмосиликатов (Righi, Meunier, 1995).

По мнению Б. П. Градусова (1982) формирование каолинита в процессе выветривания слоистых силикатов осуществляется чаще всего

через метастабильную стадию каолинит-сметита путем эпитаксиального роста слоев каолинит-сметита на кремнекислородных сетках минерала-предшественника.

Исследования с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (Dong et al, 1998) показали, что в мощных профилях выветривания диоритовых сапролитов на территории Пуэрто-Рико превращение биотита в двухслойные силикаты осуществляется через промежуточную стадию минерала с межплоскостным расстоянием 1,05 нм, или слой галлуазита, который со временем трансформируется в каолинит.

Считается, что формирование двухслойных минералов из полевых шпатов или из вулканического материала может происходить через стадию аморфных продуктов по схеме: полевой шпат → аморфные продукты → галлуазит → неупорядоченный каолинит → упорядоченный каолинит (Градусов, 1982, La Iglesia, 1975). Медленный процесс образования галлуазита из аморфных продуктов свойственен многим почвам на вулканических отложениях (см., например, Saigusa et al, 1978).

Во многих эффузивных и интрузивных изверженных и метаморфических породах кислого и среднего состава большие количества каолинита и галлуазита появляются в результате низко- и среднетемпературных гидротермальных и других постмагматических процессов (Минералы, 1992). В процессе гидротермального преобразования пород и каолинит, и галлуазит формируются в условиях кислой среды, причем образование галлуазита осуществляется при более низких, а формирование каолинита — при более высоких температурах (Inoue, 1995).

В пределах бореального пояса в составе многих рыхлых почвообразующих пород различного генезиса каолинит составляет значительную долю тонких фракций в результате многократных циклов переноса и переотложения материала древних кор выветривания и продуктов выветривания гидротермально преобразованных изверженных пород.

2.1.4. Влияние на почвенные свойства

Высокое содержание минералов группы каолинита в составе тонкодисперсных фракций в целом не оказывает благоприятного влияния на плодородие почв, поскольку кристаллическая решетка каолинита не содержит наиболее важных для растений элементов питания. При внесении элементов питания с минеральными удобрениями в катионной форме и неполном их использовании растениями каолинит из-за низ-

ких величин ЕКО поглощает лишь небольшую долю вносимых соединений, и поэтому они могут подвергаться выносу в дренажные воды, загрязняя окружающую среду.

Каолинитовые почвы характеризуются пониженной буферной способностью в отношении большинства элементов питания, присутствующих в почвенном растворе в катионной форме.

Из-за низких величин ЕКО каолинитовые почвы характеризуются более низкой буферностью в отношении протона, особенно в пределах катионно-обменной буферной зоны, чем почвы с другим минералогическим составом тонких фракций.

2.2. Минералы группы слюд и иллитов

2.2.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц

Все минералы группы слюд и иллитов относятся к трехслойным силикатам, которые обозначаются цифровым индексом 2:1. Это значит, что в их кристаллической решетке на одну сетку октаэдров приходится 2 тетраэдрические сетки, обращенные своими вершинами навстречу друг другу (рис. 2.2). Сочленение тетраэдрической и октаэдрической сеток в трехслойном пакете, так же, как и в каолините, осуществляется через общие кислороды, находящиеся в вершинах тетраэдров и октаэдров.

Важнейшей характеристикой кристаллической решетки является наличие гетеровалентного изоморфизма, который проявляется в замещении ионов Si в тетраэдрической сетке на ионы Al, что приводит к возникновению высокого положительного заряда. В большинстве соб-

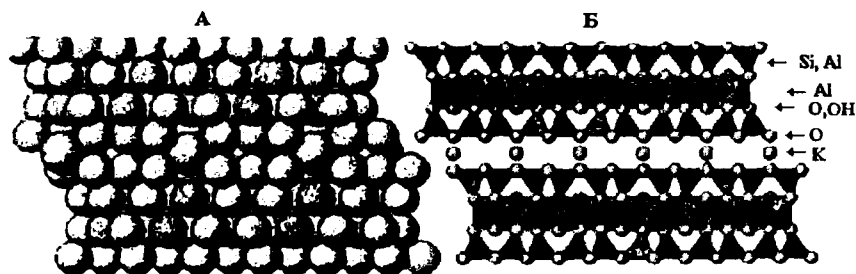


Рис. 2.2. Строение кристаллической решетки диоктаэдрической слюды. Изображение в виде сочетания сфер (А) и в виде сочетания полиэдров (Б). Составлено по Dixon, 1989

ственно слюдистых минералов каждый четвертый ион Si в тетраэдрах замещен Al, и величина заряда достигает одной единицы на элементарную ячейку. Поэтому слюды относятся к самым высокозарядным трехслойным силикатам.

Среди слюд широко распространены как диоктаэдрические, так и триоктаэдрические структуры. Диоктаэдрические слюды с Al в октаэдрических пустотах называются *мусковитами* и имеют формулу $KAl_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$. Триоктаэдрические слюды представлены чаще всего членами изоморфного ряда, обобщенная формула которых может быть записана как: $K(Mg, Fe^{2+})_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$. Самый железистый компонент этого ряда называется *биотитом*, самый магниальный — *флогопитом*.

В слюдах заряд, возникший за счет гетеровалентного изоморфизма в тетраэдрической сетке, компенсируется катионом, который располагается в межпакетных позициях. Чаще всего таким катионом является калий, хотя встречаются слюды с Na, Li и другими катионами в межпакетных позициях.

В приведенных выше кристаллохимических формулах слюд на первом месте стоит межпакетный K, на втором месте — октаэдрические катионы, представленные Al в диоктаэдрических структурах и Mg в изоморфной смеси с Fe^{2+} в триоктаэдрических слюдах. Далее следуют гидроксильные группы, находящиеся в тех вершинах октаэдров, через которые не осуществляется сочленение с тетраэдрической сеткой. В квадратных скобках заключено выражение, соответствующее составу тетраэдрической сетки и отражающее изоморфное замещение каждого четвертого Si на Al в тетраэдрах.

В близких к слюдам минералах группы *иллитов* заряд несколько ниже за счет меньшей степени изоморфного замещения — он измеряется величинами порядка 0,7–0,9 единиц на элементарную ячейку. Синонимом термина «иллиты» являются термины «серицит» и «гидро-слюды», хотя последний отдельными авторами используется для обозначения определенной группы смешанослойных минералов. В иллитах, в отличие от собственно слюд, некоторое количество K в межпакетных промежутках обычно замещено какими-либо гидратированными катионами.

Если понижение заряда и замещение межпакетного калия другими катионами распространяется не только на краевые участки кристаллитов, но и на внутренние части трехслойных пакетов, иллиты переходят в смешанослойные иллит-вермикулитовые и иллит-монтмориллонитовые структуры, более подробно рассмотренные в последующих раз-

делах. В этом случае трудно провести четкое разграничение между собственно иллитами и смешанослойными минералами с преобладанием иллитовых пакетов.

В почвах и почвообразующих породах слюдистые минералы, как правило, находятся в составе пылеватых фракций и представлены отдельными кристаллами, легко расслаивающимися по плоскости спайности и иногда формирующими агрегаты в форме «книжек». Иллиты присутствуют обычно в составе илистой и тонкопылевой фракций и часто образуют неправильной формы микроагрегаты.

2.2.2. Сорбционные свойства

Благодаря высокому заряду, локализованному в тетраэдрической сетке, т. е. в непосредственной близости от межпакетного катиона, между отрицательно заряженным трехслойным пакетом и межпакетным калием в слюдах и иллитах имеет место прочное электростатическое взаимодействие, которое препятствует расширению решетки и вхождению каких-либо соединений в межпакетные промежутки. Поэтому собственно слюды неспособны к межпакетной сорбции вещества, а у иллитов эта способность весьма ограничена.

В связи с отмеченными особенностями структуры и относительно низкой степенью дисперсности слюды характеризуются низкими значениями ЕКО (первые десятки ммоль экв/кг почвы) и удельной поверхности, пониженными величинами водоудерживающей способности и набухаемости.

У иллитов значения всех этих характеристик несколько выше, чем у слюд, и они могут варьировать в достаточно широких пределах в зависимости от величины заряда и степени замещения межпакетного калия гидратированными катионами.

Специфической особенностью иллитов является высокая селективность обменных позиций на боковых сколах кристаллитов к поглощению K^+ , NH_4^+ , Rb^+ и Cs^+ , т. е. крупных слабо гидратированных катионов. Эти позиции называются обычно «клинообразными», поскольку по форме напоминают «клинья», образованные при расщеплении слоев иллита по плоскости спайности (рис. 2.3.). Прочному закреплению K^+ , NH_4^+ , Rb^+ и Cs^+ в межпакетных позициях способствует близость ионных радиусов диаметру гексагональных пустот тетраэдрических сеток, в которых они располагаются.

Преобладающая часть обменных позиций иллитов обусловлена изоморфными замещениями в тетраэдрах и, следовательно, не зависит

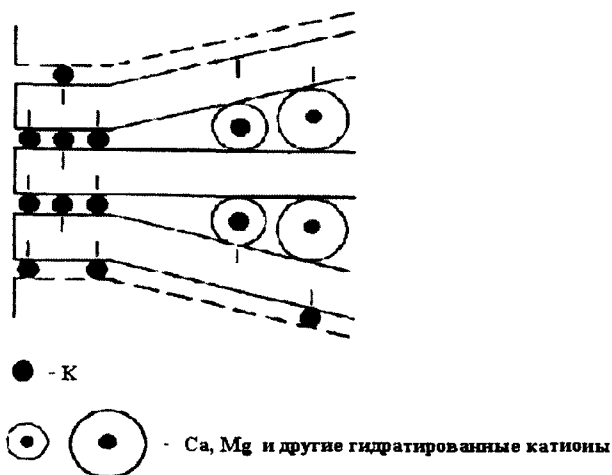


Рис. 2.3. Схематическое изображение фрагмента боковой части частицы иллитов с клиновидными обменными позициями.
Составлено по Brady, 1998

от pH. Вместе с тем, на боковых сколах иллитовых кристаллитов находятся гидроксильные группы (рис. 2.2), которые могут быть одним из источников зависящего от pH заряда и зависящей от pH кислотности.

2.2.3. Происхождение

Собственно слюдяные минералы, т. е. мусковит и слюды биотит-флогопитового изоморфного ряда, имеют негипергенное происхождение и являются обязательным компонентом многих изверженных и метаморфических пород.

Иллитовые минералы в составе тонкодисперсных фракций почв и почвообразующих пород имеют различный генезис. Часть иллитов может быть также негипергенного происхождения и образовываться по другим минералам в результате гидротермальных и других постмагматических процессов (Inoue, 1995). Широко распространено, например, образование серицита по калиевым полевым шпатам в процессе постмагматического изменения различных пород.

Часть иллитов, несомненно, образуется в процессе гипергенеза, в частности — в процессе почвообразования, как продукт трансформа-

ционных изменений слюдистых минералов. Широко распространено также образование иллитоподобных структур в почвах за счет необменной фиксации иона K^+ кристаллическими решетками вермикулита и высокозарядного монтмориллонита. Эти процессы будут более подробно рассматриваться в последующих главах.

2.2.4. Влияние на почвенные свойства

Роль слюдистых и иллитовых минералов в почвах трудно переоценить, они оказывают очень большое влияние на почвенное плодородие и на процессы взаимодействия почв с некоторыми загрязняющими веществами.

Слюды и иллиты содержат в кристаллических решетках калий — один из важнейших элементов питания растений и являются основным естественным источником доступных для растений соединений этого элемента. Содержание K_2O составляет 9–11 % в мусковитах и биотитах и 6–9 % в иллитах (Минералы, 1992). В составе твердой фазы большинства почв в большом количестве обычно присутствует еще одна группа калий-содержащих минералов — калиевые полевые шпаты. Однако, благодаря меньшей степени дисперсности и большей устойчивости к выветриванию, освобождение калия из их кристаллических решеток происходит крайне медленно, и в почвах бореального пояса калиевые полевые шпаты не принимают большого участия в калийном питании растений.

Выветривание и освобождение калия из кристаллических решеток триоктаэдрических слюд и иллитов происходит значительно быстрее, чем из диоктаэдрических структур, что связано, прежде всего, с разной ориентацией ОН-групп, находящихся в вершинах октаэдров внутри трехслойного пакета (Basset, 1960).

В триоктаэдрических слюдах дипольные гидроксильные группы ориентированы перпендикулярно плоскости слоя таким образом, что ион водорода этого диполя оказывается в непосредственной близости от положительно заряженного межпакетного калия. Между одноименно заряженными ионами возникают силы электростатического отталкивания, которые способствуют более быстрому разрушению кристаллической решетки.

В диоктаэдрических слюдах и иллитах диполи гидроксильных групп ориентированы под острым углом по отношению к плоскости слоя в направлении вакантного (не занятого алюминием) октаэдра. В результате расстояние между протоном гидроксильной группы и

межпакетным К оказывается больше, чем в триоктаэдрических структурах, и дополнительно могут развиваться силы электростатического взаимодействия между К и кислородами тетраэдрической сетки, что способствует закреплению К в межпакетных позициях.

Более быстрому освобождению калия из кристаллических решеток триоктаэдрических слюд и иллитов способствует также то обстоятельство, что в диоктаэдрических структурах в большей степени, чем в триоктаэдрических, проявляется изоморфное замещение некоторой части гидроксильных групп ионом F^- , что обеспечивает развитие электростатического взаимодействия между этим анионом и межпакетным калием.

Еще одним фактором, способствующим быстрому освобождению К из межпакетных позиций железистых триоктаэдрических слюд, является присутствие в октаэдрических позициях иона Fe^{2+} . Если в процессе выветривания происходит окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , и при этом железо остается в кристаллической решетке, отрицательный заряд трехслойного пакета понижается, и калий удерживается в межпакетных позициях с меньшей силой.

Если одновременно происходит окисление Fe^{2+} и частичный выход Fe из кристаллической решетки, и в результате октаэдрический слой оказывается заполненным Fe^{3+} по диоктаэдрическому закону, прочность связи К с кристаллической решеткой повышается, поскольку перпендикулярная ориентация ОН-групп меняется на наклонную. Это положение подтверждается результатами лабораторного и вегетационного опытов, в которых измерялось количество К, переходящее в раствор Na-тетрафенилбората и в растения из биотита с разной степенью окисленности Fe^{2+} (Gilkes, Young, 1973, 1974). Из рис. 2.4 видно, что выход К из биотита в последовательные вытяжки Na-тетрафенилбората и в растения клевера снижаются по мере увеличения степени окисления Fe^{2+} в октаэдрических позициях.

Наличие на боковых сколах иллитовых частиц клинообразных обменных позиций, высоко селективных к крупным слабо гидратированным катионам, определяет способность этих минералов к прочному необменному закреплению (фиксации) ионов K^+ и NH_4^+ , что также существенно влияет на условия калийного и аммонийного питания растений.

С точки зрения охраны окружающей среды весьма существенна высокая селективность боковых клинообразных обменных позиций иллитов к поглощению Cs, в том числе и одного из наиболее опасных радионуклидов — ^{137}Cs . В условиях лабораторного эксперимента бы-

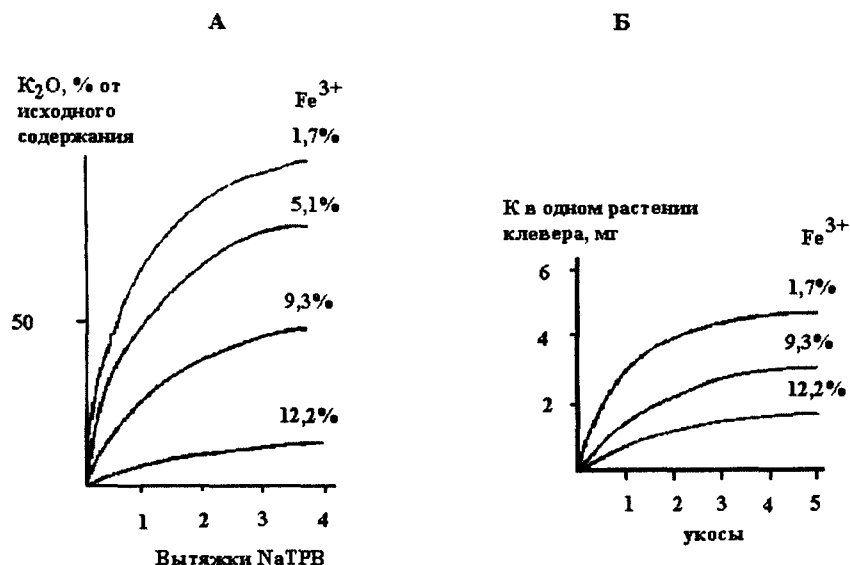


Рис. 2.4. Количество калия, переходящего в последовательные вытяжки натрий-тетрафенилбората и поглощаемого растениями клевера из биотита с разным содержанием Fe^{3+} в октаэдрах.
Составлено по Gilkes, Young, 1974

ло показано, что коэффициент распределения Cs (отношение содержания элемента в твердой фазе к содержанию в равновесном растворе) для иллита при использовании 0,1 М раствора NaCl в качестве фонового электролита достигает величины 28600 (Tamura, 1972).

Многочисленными наблюдениями в природных условиях установлено, что поглощение растениями ^{137}Cs из почв, загрязненных этим радионуклидом в результате испытания ядерного оружия и Чернобыльской аварии, существенно уменьшается по мере повышения содержания в почвах минералов группы иллитов (Thompson, Ukrainczuk, 2002).

Слюды и иллиты, содержащие в кристаллической решетке Fe^{2+} , могут оказывать большое влияние на поведение в почвах соединений N и Sr, поскольку Fe, как ион с переменной валентностью, участвует в процессе переноса электронов. В условиях полевого опыта в Дании было установлено, что при прохождении дренажных вод через слабо выветренный ледниковый нанос с высоким содержанием железистых триоктаэдрических иллитов происходит восстановление NO_3^- до NH_4^+ . На

первой стадии этого процесса наблюдалось восстановление NO_3^- до NO_2^- , причем количество восстановленного NO_3^- коррелировало с содержанием Fe^{2+} в октаэдрических позициях иллитов. Предполагается, что на последующих стадиях NO_2^- восстанавливался до NH_4^+ за счет взаимодействия с несиликатными соединениями Fe различной валентности (Ernsten, 1996, цит. по Thompson, Ukrainczuk, 2002).

В условиях лабораторного опыта было установлено, что поглощение высокотоксичного канцерогенного хромат-иона на боковых сколах биотита при pH 3 сопровождалось восстановлением Cr^{6+} до Cr^{3+} и одновременным окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} . Предполагается, что вначале хромат-ион адсорбировался на боковых сколах биотита, после чего происходило постепенное восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} и закрепление Cr^{3+} на боковых гранях в форме внутрисферных комплексов (Ilton, Veblen, 1994, цит. по Thompson, Ukrainczuk, 2002). Этот эксперимент доказывает, что присутствие в почвах триоктаэдрических железистых слюд и иллитов может быть использовано в целях детоксикации почвы и ее очистки от наиболее токсичных соединений Cr.

Известно также, что присутствующие в почвах триоктаэдрические слюды с Fe^{2+} в октаэдрических позициях являются катализатором восстановительных реакций при разложении четыреххлористого углерода и других алифатических соединений с высоким содержанием Cl, часто загрязняющих грунтовые воды. При этом Fe^{2+} биотита играет роль донора электронов (Kriegman & Reinhard, 1994, цит. по Thompson, Ukrainczuk, 2002).

2.3. Минералы группы монтмориллонита

2.3.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц

Минералы группы монтмориллонита, также как и слюды, относятся к трехслойным силикатам, которые обозначаются цифровым индексом 2:1. В их кристаллической решетке присутствуют 2 тетраэдрические сетки, обращенные вершинами навстречу друг другу, между которыми находится октаэдрический слой. Сочленение тетраэдрической и октаэдрической сеток осуществляется через общие вершины тетраэдров и октаэдров, в которых находится кислород (рис. 2.5).

В мировой литературе для обозначения всех минералов группы монтмориллонита в качестве синонима часто используется термин «сметиты». Это название произошло от греческого слова «сметкос»,

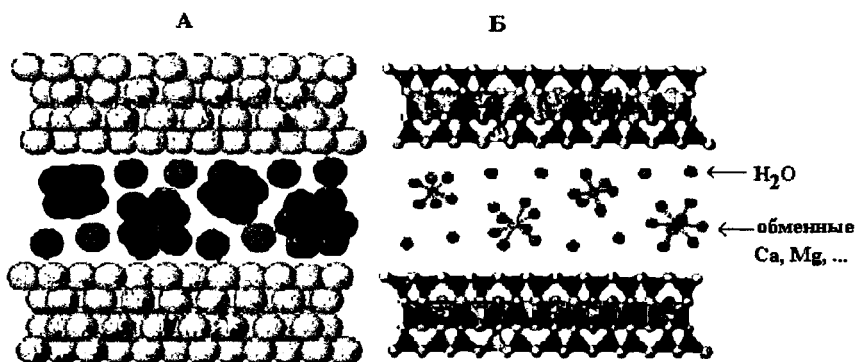


Рис. 2.5. Структура кристаллической решетки монтмориллонита. Изображение в виде сочетания сфер (А) и в виде сочетания полиэдров (Б). Составлено по Dixon, 1989

что значит «мыло», т. к. водные суспензии монтмориллонита бывают мыльными на ощупь.

Обобщенная кристаллохимическая формула диоктаэдрического монтмориллонита выглядит следующим образом: $(\text{Ca}, \text{Mg}, \dots)(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] n\text{H}_2\text{O}$. Диоктаэдрические монтмориллониты с высоким содержанием Fe в октаэдрах называются **нонtronитами**. Триоктаэдрические монтмориллониты неустойчивы и в составе тонкодисперсных фракций почв встречаются сравнительно редко.

В кристаллохимической формуле монтмориллонита на первом месте стоят катионы, которые находятся в межпакетных пространствах и нейтрализуют отрицательный заряд трехслойного пакета, возникающий благодаря гетеровалентному изоморфизму в тетраэдрических и (или) октаэдрических позициях. Состав межпакетных катионов может изменяться в зависимости от состава окружающего раствора. На втором месте в формуле стоят катионы, расположенные в октаэдрах, на третьем месте — гидроксильные группы, расположенные в вершинах октаэдрической сетки, через которые не происходит соединения с тетраэдрическим слоем. В квадратных скобках заключено выражение, соответствующее составу тетраэдрической сетки. На последнем месте в формуле стоит выражение $n\text{H}_2\text{O}$, которое обозначает неопределенное количество молекул воды, находящейся в межпакетных промежутках в виде гидратных оболочек межпакетных катионов.

Минералы монтмориллонитовой группы с зарядом в тетраэдриче-

ской сетке, который возникает за счет изоморфного замещения Si^{4+} на Al^{3+} , называются *бейделлитами*. Монтмориллонитовые минералы с зарядом в октаэдрической сетке, который возникает за счет изоморфного замещения Al^{3+} на Mg^{2+} мы будем относить к *собственно монтмориллонитам*, хотя в литературе отсутствует унифицированный термин для обозначения этой группы минералов.

Существуют минералы монтмориллонитовой группы, в которых заряд может быть частично локализован в тетраэдрах, а частично — в октаэдрах (Дриц, Коссовская, 1980). Специального термина для таких минералов также не существует.

Независимо от того, в каких кристаллографических позициях локализован заряд, все минералы монтмориллонитовой группы объединяет одно характерное и важное свойство — низкая величина заряда за счет невысокой степени изоморфного замещения ионов в тетраэдрических или октаэдрических позициях. Величина заряда варьирует в пределах 0,2–0,6 единиц на элементарную ячейку (Reid-Soukup, Ulery, 2002).

Низкий заряд приводит к слабому электростатическому взаимодействию между отрицательно заряженными трехслойными пакетами и межпакетными катионами. Особенно слабое электростатическое взаимодействие свойственно собственно монтмориллонитам (в отличие от бейделлитов), т. к. в них заряд слоя локализован в октаэдрической сетке, расположенной дальше от межпакетных катионов, чем сетка тетраэдров, и сила электростатического взаимодействия по закону Кулона убывает пропорционально квадрату расстояния между разноименно заряженными частицами.

В результате слабой электростатической связи между пакетами через межпакетные катионы кристаллическая решетка большинства минералов монтмориллонитовой группы представляет собой простое неупорядоченное наложение друг на друга трехслойных пакетов, между которыми находятся гидратированные катионы.

В циклах увлажнения-высыхания, а также при насыщении различными катионами и при взаимодействии с некоторыми органическими соединениями, параметр кристаллической решетки монтмориллонитов по оси c может увеличиваться или уменьшаться. Поэтому минералы монтмориллонитовой группы относят к минералам с лабильной решеткой или просто к *лабильным* глинистым минералам.

В составе илистых фракций почв и почвообразующих пород минералы монтмориллонитовой группы представлены наиболее тонкодисперсным материалом, состоящим в основном из частиц коллоидных размеров.

Из-за высокой степени дисперсности и слабой упорядоченности кристаллической решетки на электронных микрофотографиях частицы монтмориллонита обычно видны не в виде индивидуальных кристаллов, а в форме сферических агрегатов или хлопьев (Reid-Soukup, Ulerý, 2002).

2.3.2. Сорбционные свойства

Благодаря низкой величине заряда и слабому электростатическому взаимодействию между трехслойными пакетами и межпакетными катионами минералы монтмориллонитовой группы способны к межпакетной сорбции различных веществ — катионов, молекул воды, многих органических соединений. Другими словами, в минералах этой группы реакции обмена, поглощения и десорбции веществ могут происходить не только на внешних, но и на внутренних поверхностях кристаллитов.

За счет наличия внутренней поверхности и высокой степени дисперсности монтмориллонитовые минералы характеризуются огромной удельной поверхностью, измеряемой величинами 600–800 м²/г, и высокой емкостью катионного обмена, варьирующей в пределах 800–1500 ммоль экв/кг.

Значительная часть ЕКО монтмориллонитов обусловлена изоморфными замещениями в решетке и поэтому не зависит от pH, но на боковых гранях монтмориллонитовых частиц присутствуют гидроксильные группы, которые могут быть источником зависящих от pH ЕКО и кислотности.

2.3.3. Происхождение

В составе тонкодисперсных фракций почв и почвообразующих пород минералы монтмориллонитовой группы могут иметь различное происхождение. Часть этих минералов, несомненно, имеет постмагматическое происхождение, связанное с метаморфическим и гидротермальным преобразованием осадочных и изверженных пород, особенно основного состава (Дриц, Коссовская, 1980).

Минералы группы монтмориллонита могут образовываться также в процессе почвообразования. Многими авторами экспериментально установлено образование бейделлита в горизонте A2 альфегумусовых подзолов за счет трансформационных изменений триоктаэдрических слюд в условиях кислой реакции и высокого содержания фульвокис-

лотного гумуса (Таргульян, 1971, Соколова, 1985, Giems, 1962, Malcolm et al, 1969).

Собственно монтмориллониты по мнению ряда авторов могут образовываться в почвах синтетическим путем, т. е. осаждаться из почвенного раствора, обогащенного Si и Mg, в условиях нейтральной или слабощелочной среды и затрудненного дренажа, поскольку именно в такой обстановке некоторым исследователям удавалось синтезировать монтмориллонит в условиях лабораторных опытов (Reid-Soukup, Ulery, 2002).

2.3.4. Влияние на почвенные свойства

Присутствие минералов монтмориллонитовой группы в составе илистых фракций почв оказывает весьма существенное влияние на почвенные свойства. При прочих равных условиях почвы с высоким содержанием монтмориллонита характеризуются высокими значениями ЕКО, удельной поверхности, набухаемости, водоудерживающей способности. Набухаемость монтмориллонита при увлажнении резко возрастает и становится практически неограниченной, если в составе обменных катионов преобладает Na, а в почвенном растворе мало легкорастворимых солей, способствующих коагуляции коллоидных частиц монтмориллонита.

Поэтому почвы с преобладанием монтмориллонита в составе тонкодисперсных фракций в присутствии Na в ППК и при низком содержании агрегирующих компонентов обладают очень неблагоприятными водно-физическими свойствами. Такие почвы, как правило, слабо оструктурены, и их поверхность покрыта трещинами в сухое время года; во влажные периоды почвенный материал «сплывается» в сплошную вязкую бесструктурную массу. Высокое содержание монтмориллонита при тяжелом гранулометрическом составе является одним из факторов, способствующих развитию в почвах слитогенеза.

В определенных условиях преобладание монтмориллонита в составе тонких фракций почв и почвообразующих пород накладывает отпечаток не только на свойства почв, но и на облик всего ландшафта в целом. Типичным примером такого рода влияния является формирование микрорельефа типа «гильгаи», который представляет собой чередование микроповышений и микродепрессий с достаточно крутыми склонами и разностью высот между микроповышениями и микропонижениями, измеряемой десятками сантиметров.

Образование микрорельефа «гильгаи» можно объяснить следую-

щим образом. В сухое время года происходит потеря молекул воды из межпакетных промежутков монтмориллонита, в результате объем почвы уменьшается, и поверхность почвы покрывается полигональными трещинами. При наступлении влажного сезона присутствующий в почве монтмориллонит набухает, что приводит к развитию в почвенно-грунтовой тоще сил бокового давления. Эти силы могут быть настолько велики, что отдельные блоки почвы оказываются «выдавленными» и приподнятыми над окружающей поверхностью. В результате внутри почвы формируются довольно гладкие поверхности, вдоль которых осуществляется выдавливание блоков почвенного материала. Такие поверхности можно увидеть в почвенном разрезе, их называют «зеркалами скольжения».

Формирование микрорельефа «гильгаи» весьма неблагоприятно с точки зрения использования почв в земледелии, поскольку перед вспашкой поверхность почвы приходится выравнивать, а после планировки этот микрорельеф вскоре появляется вновь.

Присутствие минералов монтмориллонитовой группы может оказывать влияние также на ряд агрохимических характеристик почв и на обеспеченность растений элементами питания. В обменной форме в этих минералах могут присутствовать многие необходимые для растений макро- и микроэлементы. В составе кристаллической решетки монтмориллонита обычно находится Mg — один из существенных элементов питания и некоторые микроэлементы. В процессе выветривания и разрушения кристаллических решеток эти элементы освобождаются и могут быть использованы растениями.

Высокая емкость катионного обмена и большая удельная поверхность приводят к тому, что при внесении удобрений в катионной форме в почвы, богатые монтмориллонитом, часть элементов питания поглощается этим минералом в обменной форме. По мере потребления биотой элементов питания из почвенного раствора их запасы в растворе пополняются за счет обменных форм. Поэтому минералы монтмориллонитовой группы могут обеспечить высокую буферность почвы по отношению к K^+ (Соколова и др., 1991) и к другим элементам питания в катионной форме.

Следует упомянуть также, что благодаря высокой ЕКО присутствие минералов монтмориллонитовой группы в составе илистых фракций почв повышает буферность почв к воздействию кислых осадков, особенно, если буферные реакции протекают в интервале значений pH 4,2–5,0, т. е. в пределах катионно-обменной буферной зоны.

Высокозарядные монтмориллониты, заряд которых составляет

0,4–0,6 единиц на элементарную ячейку, способны к необменному поглощению (фиксации) ионов K^+ и NH_4^+ , что также влияет на условия калийного и аммонийного питания растений.

Специального рассмотрения заслуживает проблема взаимодействия минералов монтмориллонитовой группы с органическими веществами почв специфической природы. Несмотря на значительное количество публикаций по этому вопросу, проблема взаимодействия гуминовых и фульвокислот с глинистыми минералами в почвах далека от окончательного решения. Вместе с тем, хорошо известно, что такие взаимодействия активно протекают в почвах и являются одним из основных механизмов образования агрегатов.

Трудность решения этой проблемы связана, прежде всего, с большой сложностью и недостаточной изученностью строения молекул гуминовых и фульвокислот. Изложенные ниже представления, обобщенные Денгом и Диксоном (Deng, Dixon, 2002), носят во многом общий или гипотетический характер.

На взаимодействие глинистых минералов с гумусовыми кислотами существенно влияет характер поверхности минерала, величина pH и содержание в почве воды. Наиболее распространенными типами связей при таком взаимодействии являются мостиковые связи через молекулы воды или катионы и водородные связи, развивающиеся между H и O карбоксильных групп и фенольных гидроксидов гумусовых кислот с одной стороны и O и H, находящимися на базальных гранях и на боковых сколах глинистых кристаллитов, с другой стороны; не исключено также участие Ван дер Ваальсовских связей.

По мнению Шнитцера (Schnitzer, 1986, цит. по Deng, Dixon, 2002) в условиях кислой реакции (при значениях $pH < 5$) возможно проникновение целых недиссоциированных молекул фульвокислот в межpacketные промежутки минералов монтмориллонитовой группы с образованием внутрисферного комплекса. При этом молекулы фульвокислот вытесняют молекулы воды из гидратных оболочек межpacketных катионов.

Минералы монтмориллонитовой группы широко применяются в целях очистки почв и вод от различных загрязняющих веществ. В исходном состоянии эти минералы могут быть эффективно использованы для поглощения некоторых тяжелых металлов. Для поглощения неионных токсичных органических соединений применяют так называемые «органоглины» — монтмориллониты, модифицированные путем насыщения межpacketных промежутков катионами алкиламинов с длинными цепочечными структурами. Модифицированные та-

ким способом монтмориллониты весьма эффективны при очистки воды от бензола, толуола и других ароматических органических токсиантов (Reid-Soukup, Ulegy, 2002).

Применяются также другие способы модификации монтмориллонитов, что позволяет успешно использовать их в целях очистки сточных вод от различных вредных компонентов.

2.4. Минералы группы вермикулита

2.4.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц

Вермикулиты, также как слюды, иллиты и минералы монтмориллонитовой группы относятся к трехслойным силикатам и обозначаются цифровым индексом 2:1. Их кристаллическая решетка состоит из двух тетраэдрических сеток, обращенных вершинами навстречу друг другу, между которыми находится октаэдрический слой. Сочленение тетраэдрической и октаэдрической сеток осуществляется через общие вершины, в которых находится кислород (рис. 2. 6).

Обобщенная кристаллохимическая формула триоктаэдрического вермикулита может быть записана следующим образом: $(Ca, Mg, \dots)(Mg, Fe)_3(OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}]4H_2O$. В этой формуле на первом месте стоят межпакетные катионы, которые компенсируют отрицательный заряд, возникающий в трехслойном пакете за счет гетеровалентного изоморфизма. Заряд локализован в тетраэдрической сетке и образует-

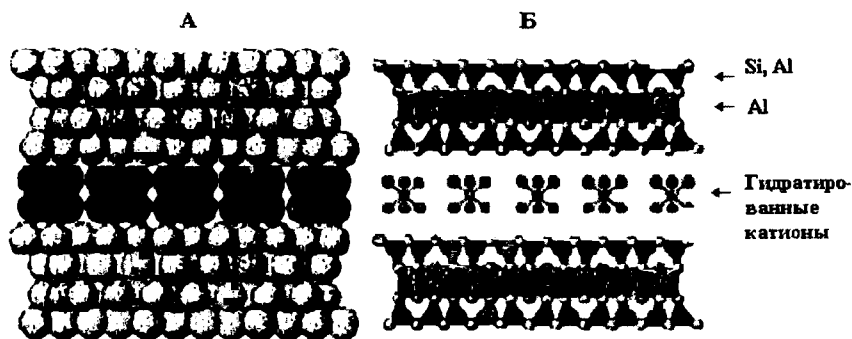


Рис. 2.6. Строение кристаллической решетки вермикулита.
Изображение в виде сочетания сфер (А) и в виде сочетания полиэдров (Б).
Составлено по Dixon, 1989

ся за счет изоморфного замещения Si на Al, при этом замещается > 14 %, но < 25 % тетраэдрических ионов Si (Malla, 2002). Поэтому величина заряда меньше, чем в слюдах и иллитах, но больше, чем в монтмориллоните, и составляет 0,6–0,9 единицы на элементарную ячейку.

На втором месте в кристаллохимической формуле стоят октаэдрические катионы. В составе илистых фракций почв и почвообразующих пород могут присутствовать не только триоктаэдрические, но диоктаэдрические вермикулиты, тогда в формуле вместо выражения (Mg, Fe)₃ на втором месте будет написано (Al)₂. На третьем месте стоят гидроксильные группы, занимающие вершины октаэдров. Выражение, заключенное в квадратные скобки, соответствует составу тетраэдрической сетки и отражает изоморфное замещение Si на Al. На последнем месте в формуле находятся 4 молекулы воды, составляющие гидратные оболочки межпакетных катионов.

При нагревании эта молекулярная вода испаряется, и при этом уменьшается параметр кристаллической решетки вермикулита по оси *c*. Поэтому вермикулиты, также как и минералы монтмориллонитовой группы, относят к *лабильным* глинистым минералам. Вместе с тем, в отличие от минералов монтмориллонитовой группы вермикулиты не обладают способностью к неограниченному набуханию, и количество воды в межпакетных промежутках ограничено четырьмя молекулами на элементарную ячейку.

На электронных микрофотографиях вермикулит обычно представлен пластинчатыми частицами, иногда гексагональной формы (Malla, 2002).

2.4.2. Сорбционные свойства

Силы электростатического взаимодействия между отрицательно заряженным трехслойным пакетом и межпакетными катионами в вермикулитах, слабее, чем в слюдах и иллитах, что связано с более низкой величиной заряда. Поэтому вермикулиты, также как и минералы группы монтмориллонита, способны к межпакетной сорбции материала, имеют как внешнюю, так и внутреннюю поверхности и характеризуются высокими значениями ЕКО и удельной поверхности.

Величина ЕКО вермикулитов даже больше, чем у минералов монтмориллонитовой группы и составляет 1300–2000 ммоль экв/кг, несмотря на то, что вермикулиты в составе тонкодисперсных фракций почв обычно представлены более крупными частицами. Эти различия в первую очередь объясняются тем, что вермикулиты имеют несколь-

ко более высокий заряд, чем минералы группы монтмориллонита. Величина удельной поверхности вермикулитов может достигать 800 м²/г (Malla, 2002).

Специфическими сорбционными свойствами вермикулита являются высокая селективность и способность к необменному поглощению (фиксации) в межпакетных позициях крупных слабо гидратированных катионов — K⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺, которые активно вытесняют из межпакетных позиций Ca²⁺, Mg²⁺ и другие катионы с более высокой энергией гидратации, что приводит к сжатию кристаллической решетки по оси *c*. Прочному закреплению ионов K⁺ и Cs⁺ в межпакетных позициях вермикулита способствует соответствие ионных радиусов этих катионов размерам гексагональных пустот тетраэдрической сетки.

Преобладающая часть ЕКО вермикулитов обусловлена изоморфными замещениями в решетке и не зависит от pH. На боковых сколах глинистых кристаллитов находятся гидроксильные группы, которые могут быть источником зависящих от pH ЕКО и кислотности.

2.4.3. Происхождение

Значительная часть вермикулитов в составе тонкодисперсных фракций почв и почвообразующих пород имеет гипергенное происхождение и является продуктом современного или древнего выветривания.

Вермикулиты чаще всего образуются в результате трансформационных изменений слюд, иллитов или хлоритов. Этот вопрос более подробно освещен в главе 5.

2.4.4. Влияние на почвенные свойства

Благодаря способности к селективному поглощению и фиксации ионов K⁺ и NH₄⁺ минералы группы вермикулита оказывают большое влияние на режим калийного и аммонийного питания растений. Присутствие вермикулита в составе илистых фракций приводит к тому, что значительная часть вносимых в почву с удобрениями K⁺ и NH₄⁺ оказывается прочно связанной в кристаллических решетках вермикулита.

Это явление может иметь как негативные, так и некоторые позитивные последствия с точки зрения роста и развития сельскохозяйственных культур. С одной стороны, на почвах с высокой калий-фиксирующей и аммоний-фиксирующей способностью для поддержания оптимальной концентрации ионов K⁺ и NH₄⁺ приходится существенно увеличивать дозы удобрений, что удорожает стоимость продукции.

С другой стороны, в почвах с высоким содержанием вермикулита при внесении калийных и аммонийных удобрений создается значительный запас этих элементов в необменной форме, из которого могут постепенно пополняться запасы обменных и водорастворимых K^+ и NH_4^+ по мере их поглощения биотой (Прокошев, Дерюгин, 2000). Кроме того, фиксация вермикулитом ионов K^+ и NH_4^+ в почве снижает возможность их выщелачивания в дренажные воды.

За счет высокой емкости катионного обмена вермикулит обеспечивает высокую буферность почв к протону при взаимодействии почв с кислыми осадками, если буферные реакции происходят в пределах катионно-обменной буферной зоны.

Благодаря способности фиксировать Cs и высокой ЕКО вермикулиты широко используются в целях очистки воды и других природных сред от загрязнения ^{137}Cs и многими тяжелыми металлами. По сравнению с монтмориллонитом вермикулит удерживает эти загрязняющие компоненты более прочно из-за более высоких значений отрицательного заряда трехслойного пакета.

Чтобы использовать вермикулиты для очистки воды и других сред от загрязняющих неионных органических соединений, минерал модифицируют и превращают в «органоглину», вводя в межпакетные пространства вермикулита алкил-аммонийные ионы, обладающие длинными цепочечными структурами. В результате такой обработки межпакетные промежутки вермикулита расширяются, его микропористость возрастает, и минерал приобретает органофильные свойства. Такой модифицированный вермикулит является эффективным поглотителем бензола, толуола и их производных (Malla, 2002).

2.5. Минералы группы хлоритов

2.5.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц

Хлориты относятся к четырехслойным слоистым силикатам и обозначаются индексом 2:1:1. В их кристаллической решетке трехслойные пакеты 2:1 чередуются с еще одним добавочным октаэдрическим слоем (рис. 2.7). Поэтому хлориты иногда обозначают цифровым индексом 2:2, но обозначение 2:1:1 более правильно, т. к. состав основного октаэдрического слоя (в трехслойном пакете) всегда отличается от состава добавочного октаэдрического слоя.

Главное отличие заключается в том, что в вершинах октаэдриче-

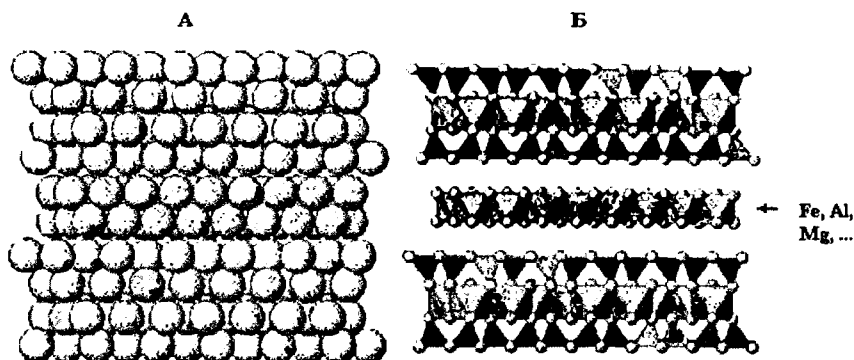


Рис. 2.7. Структура кристаллической решетки хлорита.
Изображение в виде сочетания сфер (А) и в виде сочетания полиэдров (Б).
Составлено по Dixon, 1989

ского слоя, заключенного между двумя тетраэдрическими сетками в трехслойном пакете, находятся кислород (в тех вершинах, через которые октаэдрическая сетка сочленяется с тетраэдрическими слоями) и гидроксильные группы, а в добавочном октаэдрическом слое все вершины октаэдров заняты гидроксильными группами.

Отрицательный заряд в трехслойном пакете возникает за счет изоморфного замещения Si на Al или Fe^{3+} в тетраэдрах. Он компенсируется положительно заряженным добавочным октаэдрическим слоем, в котором часто имеет место изоморфное замещение двухвалентных катионов (Fe^{2+} , Mg^{2+}) трехвалентными (Al^{3+} , Fe^{3+}). В кристаллических решетках хлоритов часто присутствуют такие элементы, как Cr, Ni, Mn, V, Cu и Li (Kohut, Warren, 2002).

Обобщенная формула триоктаэдрического хлорита может быть записана следующим образом: $(\text{Me}^{2+}, \text{Me}^{3+})_3(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{Me}^{2+}, \text{Me}^{3+})(\text{OH})_6$. В этой формуле на первом месте стоят октаэдрические катионы основного октаэдрического слоя, находящегося в трехслойном пакете. Далее следуют гидроксильные группы, находящиеся в вершинах октаэдров основного октаэдрического слоя. Выражение, заключенное в квадратные скобки, соответствует составу тетраэдрической сетки. Два последних члена в формуле относятся к катионам и гидроксильным группам, расположенным соответственно в центрах и вершинах октаэдров добавочного октаэдрического слоя.

Триоктаэдрические хлориты с преобладанием Mg называются *кли-*

нохлорами, а с преобладанием Fe^{2+} — **шамозитами**. В составе тонкодисперсных фракций почв и почвообразующих пород, наряду с триоктаэдрическими, встречаются и диоктаэдрические хлориты, в которых в основном и добавочном октаэдрических слоях преобладают трехвалентные катионы — Fe^{3+} и Al^{3+} . Встречаются также хлориты, в которых основной октаэдрический слой заполнен по триоктаэдрическому закону, а добавочный — по диоктаэдрическому.

Возможность изоморфного замещения как в тетраэдрических сетках, так и в двух разных октаэдрических слоях, приводит к большому разнообразию химического состава хлоритов.

На электронных микрофотографиях частицы хлорита часто имеют пластинчатую форму с утонченными краевыми участками (Kohut, Warren, 2002).

2.5.2. Сорбционные свойства

Благодаря присутствию добавочного октаэдрического слоя между трехслойными пакетами невыветрелые минералы группы хлоритов неспособны к межпакетной сорбции вещества и не имеют химически активной внутренней поверхности. Поскольку кристаллическая решетка хлоритов не изменяет своих параметров по оси c при увлажнении-высыхании и при насыщении разными катионами, хлориты относят к глинистым минералам с **жесткой (нелабильной)** структурой. В почвах и почвообразующих породах хлориты присутствуют преимущественно в составе пылеватых фракций, а в илистой фракции они представлены наиболее крупными частицами.

Относительно низкая степень дисперсности и жесткость кристаллической решетки и отсутствие способности к межпакетному поглощению материала приводят к тому, что хлориты характеризуются низкими величинами ЕКО, измеряемой первыми десятками ммоль экв на кг. Удельная поверхность хлоритов также невелика и имеет значения 26–45 м²/г (Kohut, Warren, 2002).

2.5.3. Происхождение

Основная часть триоктаэдрических хлоритов в составе почв и почвообразующих пород имеет негипергенное происхождение и появилась в результате метаморфических, гидротермальных и других постмагматических процессов (Meunier, 1995, Inoue, 1995, Kohut, Warren, 2002).

Что касается диоктаэдрических хлоритов, то они, по всей вероятно-

сти, могут образовываться в процессе выветривания и почвообразования за счет вхождения гидроксокомплексов Al разной основности в межпакетные пространства лабильных глинистых минералов с их последующей полимеризацией. Этот вопрос более подробно рассмотрен в разделе 2.6.

2.5.4. Влияние на почвенные свойства

Невыветрелые хлориты вследствие малой ЕКО и относительно низкой степени дисперсности не оказывают существенного влияния на сорбционные свойства почв, тем более что в составе тонкодисперсных фракций они редко бывают преобладающим компонентом.

Вместе с тем, в процессе почвообразования хлориты довольно легко поддаются разрушению и трансформационным изменениям и при разрушении могут быть источником Mg и некоторых микроэлементов, необходимых для питания растений. Хлориты с частично растворившимся добавочным октаэдрическим слоем, обладающие большей химической активностью, могут быть использованы для поглощения радионуклидов в катионной и анионной формах (Kohut, Warren, 2002).

Присутствие хлоритов в составе твердой фазы почвы повышает буферность почв к воздействию кислотных реагентов, т. к. растворение и некоторые трансформационные изменения хлоритов осуществляются с поглощением протона.

2.6. Минералы группы почвенных хлоритов

2.6.1. Строение кристаллической решетки и вопросы их номенклатуры

В соответствии с первоначальными представлениями, развитыми в 50–60-х годах прошлого века, минералы группы почвенных хлоритов имеют решетку переходного типа от 2:1 к 2:1:1, т. е. от трехслойных к четырехслойным силикатам. В их структуре (рис. 2. 8) трехслойные пакеты чередуются с добавочным октаэдрическим слоем, но последний выражен не в форме сплошной октаэдрической сетки, как в собственно хлоритах, а в виде отдельных фрагментов или «островов», для которых иногда используется термин «атоллы», поскольку эти фрагменты часто имеют форму шестичленного кольца (Frink, 1965, Jackson, 1968, Rich, 1968).

Межпакетный материал в решетках почвенных хлоритов иденти-

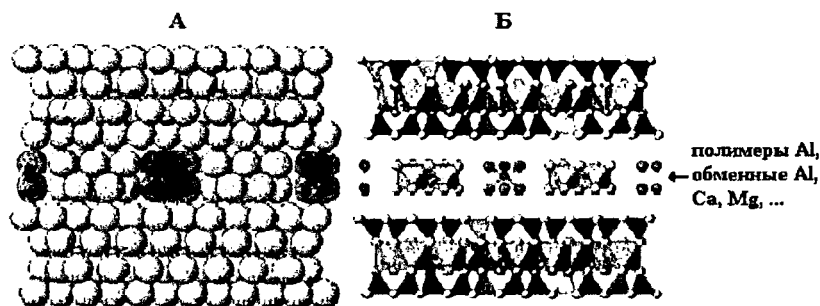


Рис. 2.8. Строение кристаллической решетки почвенного хлорита.
Изображение в виде сочетания сфер (А) и в виде сочетания полиэдров (Б).
Составлено по Dixon, 1989

фицировали как прослойки гидроксида Al (реже — Fe) или полигидроксокатионы Al (Rich, 1960, Sawhney, 1958, 1960, Sawhney, Frink, 1966, Barnhisel, Rich, 1966 и др.). Эти фрагменты структуры имеют положительный заряд, который нейтрализует отрицательный заряд трехслойного пакета. Последний может возникать за счет изоморфного замещения как в тетраэдрах (замещение Si на Al), так и в октаэдрах (замещение Al—Mg). Мольные отношения OH:Al в межпакетном материале варьирует от 2,30 до 2,96 (Kirkland, Hajek, 1972).

В последующие годы представления о возможном строении кристаллических решеток почвенных хлоритов были существенно расширены и дополнены. Было показано, что в межпакетных позициях минералов, которые по данным рентген-дифрактометрии диагностируются как почвенные хлориты, могут присутствовать не только прослойки гидроксида Al, но и различные компоненты силикатного состава, соответствующего аллофано-подобным аморфным алюмосиликатам и слоистым силикатам типа 1:1 и 2:1. В последнем случае фрагменты структур 1:1 и 2:1 силикатов располагаются преимущественно в краевых позициях межпакетных промежутков почвенных хлоритов (Wada et al, 1983, 1986, 1987, Sakurai, Huang, 1998).

Возможно, что в дальнейшем в классификации глинистых минералов почвенные хлориты с межпакетными прослойками гидроксида Al и с межпакетными фрагментами структур аморфных или окристаллизованных силикатов будут рассматриваться в качестве двух различных таксонов, но в настоящее время для такого разделения еще недостаточно экспериментального материала.

В отношении минералов группы почвенных хлоритов нет унифицированной терминологии. Эти минералы известны под различными названиями: 1,4 нм минерал, диоктаэдрический аналог вермикулита, хлорито-подобный минерал, смешанослойный хлорит-вермикулит, минерал с переходной от 2:1 к 2:1:1 структурой, хлорит-вермикулит, хлоритизированный вермикулит и др. (Barnhisel, Bertsch, 1989). В данной книге используется термин «почвенный хлорит», как несколько сокращенное название «aluminous soil chlorite», предложенное Джексон (Jackson, 1968).

2.6.2. Сорбционные свойства

Сорбционные свойства минералов группы почвенных хлоритов могут варьировать в очень широких пределах в зависимости от свойств трехслойного пакета, входящего в их структуру, и от степени заполнения межпакетного пространства фрагментами добавочной октаэдрической сетки или каким-либо другим материалом.

Очевидно, что при небольшом количестве межпакетного материала зависимость от рН ЕКО и другие сорбционные характеристики почвенных хлоритов будут в основном зависеть от структуры трехслойного пакета, которая может быть аналогична структуре иллита, вермикулита или монтмориллонита. В этом случае сорбционные свойства почвенных хлоритов будут близки соответствующим характеристикам одного из этих минералов.

При более полном заполнении межпакетных промежутков фрагментами добавочной октаэдрической сетки или другим материалом часть сорбционных центров на внутренних поверхностях будет блокирована, и сорбционные характеристики почвенных хлоритов будут приближаться к таковым собственно хлоритов.

2.6.3. Происхождение

В составе тонкодисперсных фракций почв минералы группы почвенных хлоритов чаще всего являются прямым продуктом выветривания и почвообразования, хотя нельзя полностью исключать возможность их формирования в результате гидротермальных и других постмагматических процессов.

Основные гипотезы образования почвенных хлоритов относятся к минералам, которые в межпакетных промежутках содержат прослойки гидроксида Al — т. е. фрагменты добавочного октаэдрического

слоя. Наибольшим распространением пользуется *аградационная* теория образования почвенных хлоритов, в соответствии с которой эти минералы образуются из лабильных слоистых силикатов — вермикулита и монтмориллонита. В межпакетные пространства этих минералов из внешнего почвенного раствора внедряются ионы гидроксокомплексов Al разной основности — $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; в результате их полимеризации образуются полигидроксокатионы Al, которые в кристаллохимическом отношении представляют собой фрагменты октаэдрического слоя (Clark, 1964).

Эта гипотеза получила наиболее широкое распространение, поскольку многим исследователям в лабораторных опытах удавалось за сравнительно короткий промежуток времени синтезировать почвенные хлориты, обрабатывая вермикулит и монтмориллонит раствором AlCl_3 , предварительно частично нейтрализованным NaOH (Rich, 1968, Carstea, 1968, Brydon, Turner, 1972).

При определенном соотношении в системе Al в растворе и монтмориллонита — в твердой фазе суспензии в условиях лабораторного опыта удалось синтезировать минерал, в котором все межпакетное пространство было заполнено добавочным октаэдрическим слоем — т. е. структуру диоктаэдрического хлорита (Gupta, Malic, 1969, Kidder, Reed, 1972).

Синтез почвенных хлоритов успешно проходил только в диапазоне значений pH от 4 до 6, т. е. в таких условиях, когда ионные формы Al в растворе представлены преимущественно гидроксокомплексами $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (Орлов, 1992).

Вторую гипотезу образования минералов группы почвенных хлоритов можно условно определить как *деградационную*. В соответствии с этой гипотезой почвенные хлориты формируются в процессе деградации совершенных хлоритов при частичном растворении добавочного октаэдрического слоя (Градусов, Чижилова, 1978).

Еще одну гипотезу образования почвенных хлоритов, предложенную Блюмом (Blum, 1976) нельзя отнести ни к аградационным, ни к деградационным, т. к. в соответствии с этой гипотезой формирование прослоек гидроксида Al в межпакетных промежутках трехслойных силикатов происходит за счет Al самой кристаллической решетки минерала. При этом Al переходит из тетраэдрических позиций слюд и вермикулитов в межпакетные пространства, меняя при этом четверную координацию на шестерную.

Такой способ образования почвенных хлоритов по флогопиту наблюдали в условиях лабораторных опытов Робер и Раззаге-Карими

(Robert, Razzaghe-Karimi, 1975, Razzaghe-Karimi, Robert, 1975), обрабатываемая флогопит растворами органических кислот, в частности гидроксibenзойной, с умеренной комплексообразующей способностью. Авторы предполагают, что в этом случае кислота играет роль донора протонов, которые проникают внутрь кристаллической решетки, вытесняя Al из тетраэдрических позиций в межпакетные пространства.

Что касается механизмов образования минералов группы почвенных хлоритов с алюмосиликатным межпакетным материалом, то об этом известно значительно меньше. В одном из немногочисленных модельных лабораторных опытов (Sakurai, Huang, 1998) при взаимодействии суспензии монтмориллонита с раствором, содержащим частично нейтрализованный $AlCl_3$ и H_4SiO_4 , удалось синтезировать минерал с межпакетными прослойками, представленными алюмосиликатными комплексами, но по рентген-дифракционным спектрам этот минерал не был идентичен типичным почвенным хлоритам. Пока остается неясным вопрос, могут ли такие минералы синтезироваться в природной обстановке, в частности в почвах.

2.6.4. Влияние на почвенные свойства

Присутствие минералов группы почвенных хлоритов в составе тонкодисперсных фракций почв может оказывать различное влияние на почвенные свойства — главным образом в зависимости от степени заполнения межпакетного пространства фрагментами добавочного октаэдрического слоя.

Как правило, высокое содержание почвенных хлоритов приводит к снижению независимой от pH ЕКО почвы, т. к. часть межпакетных позиций в трехслойных пакетах оказывается заблокированной полигидроксикатионами Al. Вместе с тем, почвенные хлориты являются одним из источников зависящей от pH ЕКО, что можно объяснить двумя причинами. Во-первых, при наличии полигидроксокаатионов Al в крайних позициях глинистых кристаллитов источником зависящей от pH ЕКО являются гидроксильные группы, которые при этом находятся на поверхности на боковых сколах. Во-вторых, в условиях слабощелочной среды, которая устанавливается в системе при определении полной ЕКО (значение pH раствора $BaCl_2$, забуференного триэтаноламином, составляет 8,2–8,3), прослойки гидроксида Al подвергаются частичному растворению, и часть обменных позиций в межпакетных промежутках оказывается разблокированной.

По тем же причинам почвенные хлориты могут быть одним из ис-

точников гидролитической кислотности, т. к. при воздействии раствора NaOAc (pH 8,2–8,3) гидроксильные группы на боковых сколах кристаллитов могут вступать в реакцию депротонирования. Кроме того, экспериментально показано, что прослойки гидроксида Al в почвенных хлоритах частично растворяются при воздействии раствора NaOAc (Мартынов, Соколова, 1977). Очевидно, что перешедший в раствор Al вступает в реакцию гидролиза, и может быть одним из источников гидролитической кислотности.

Почвенные хлориты могут играть большую буферную роль при взаимодействии почв с кислыми осадками, особенно, если реакции нейтрализации протона протекают в пределах алюминиевой буферной зоны, т. е. при $\text{pH} < 4,2$. При таких значениях pH прослойки гидроксида Al подвергается растворению, и эта реакция протекает с поглощением протона, т. е. является буферной (Соколова и др., 2001, Ulrich, 1986, Thacker et al., 1987, Rampazzo, Blum, 1992).

2.7. Группа смешанослойных минералов

2.7.1. Строение кристаллических решеток, свойства, происхождение

Как указывалось в предыдущих разделах, в состав кристаллических решеток собственно глинистых минералов — т. е. тонкодисперсных слоистых силикатов, в качестве обязательных компонентов входят тетраэдрические и октаэдрические сетки. Эта единая для всех глинистых минералов специфическая особенность кристаллических структур делает возможным существование и широкое распространение так называемых **«смешанослойных минералов»**, в которых по оси c чередуются пакеты, принадлежащие отдельным индивидуальным минералам (Sawhney, 1989).

Для обозначения смешанослойных структур часто используются буквенные символы, в которых буквы русского или латинского алфавита соответствуют определенным индивидуальным минералам.

Все смешанослойные минералы делятся на 2 группы — упорядоченные и неупорядоченные. Как показывает название, в **упорядоченных смешанослойных** структурах пакеты индивидуальных минералов чередуются по определенному закону. Например, упорядоченный иллит-вермикулитовый смешанослойный минерал, в котором оба компонента (компонент А — иллит, компонент Б — вермикулит) присутствуют в равных пропорциях, и за компонентом А всегда следу-

ет компонент Б, имеет буквенное обозначение АБАБАБ... Если упорядоченное чередование пакетов наблюдается при соотношении компонентов А и Б, равном 2:1, такой минерал обозначается буквенным индексом ААБААБААБ.... Упорядоченный смешанослойный минерал, в котором по закону АБАБАБ... чередуются пакеты иллита и монтмориллонита, называется **ректором**. При упорядоченном чередовании по такому же закону пакетов монтмориллонита и хлорита смешанослойный минерал относят к **корренситу**.

В полностью **неупорядоченных** смешанослойных минералах нет какого-либо правила в чередовании пакетов индивидуальных минералов, и вероятность встретить в данной точке структуры пакет определенного минерала практически равна доле соответствующего компонента в смешанослойной структуре. Довольно широко распространен случай, когда часть глинистого кристаллита характеризуется упорядоченным чередованием компонентов, а другая часть — неупорядоченным чередованием пакетов индивидуальных минералов.

Общее число смешанослойных минералов бесконечно велико, т. к. каждый из таких минералов может состоять из двух, трех и более компонентов, которые могут чередоваться в разных пропорциях и по разным законам или вообще неупорядоченно.

Поэтому невозможно выделить свойства, характерные для всей группы смешанослойных структур. Эти свойства варьируют в очень широких пределах — в зависимости от входящих в смешанослойные образования компонентов, их соотношения и законов чередования в пространстве.

В составе тонкодисперсных фракций почв и почвообразующих пород смешанослойные минералы могут иметь различное происхождение. Частично их генезис связан с процессами выветривания и почвообразования, частично — с гидротермальными и другими негипергенными процессами.

Широко распространенные в почвах смешанослойные иллит-вермикулитовые и иллит-монтмориллонитовые минералы обычно являются продуктами выветривания слюдистых силикатов.

Глава 3. Некоторые неглинистые компоненты тонкодисперсных фракций почв.

Строение, свойства, происхождение и влияние на свойства почв

В предыдущей главе уже отмечалось, что кроме собственно глинистых минералов — т. е. тонкодисперсных слоистых силикатов, в составе илистой и пылеватых фракций почв могут в разных количествах присутствовать другие минералы, часть которых не относится к классу силикатов. Тем не менее, эти компоненты тоже иногда называют глинистыми минералами в широком и не вполне строгом понимании этого термина.

В данной главе рассматриваются три группы минералов, не относящихся к подклассу слоистых силикатов, но встречающихся в составе тонкодисперсных фракций почв и оказывающих большое влияние на почвенные свойства — это группа палыгорскита и сепиолита, группа аллофанов и имоголита и группа гидроксидов Fe и Al.

3.1. Палыгорскит и сепиолит

3.1.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц

Палыгорскит и сепиолит относят к ленточным силикатам. В основе строения их кристаллической решетки лежат вытянутые трехслойные структуры, в которых между двумя лентами тетраэдров, обращенных вершинами навстречу друг другу, находится лента октаэдров. Сочленение тетраэдров и октаэдров в ленте, также как и в слоистых силикатах 2:1, происходит через кислороды, находящиеся в общих вершинах тетраэдров и октаэдров. Сепиолит отличается от палыгорскита несколько большей шириной лент.

Отдельные ленты соединяются друг с другом также через общие вершины рядов тетраэдров, занимающих в лентах краевые позиции. При этом в структуре образуются полости — каналы, вытянутые параллельно лентам, и формируется внутренняя поверхность (рис. 3.1).

Так же, как и в слоистых силикатах, в сепиолите и палыгорските в тетраэдрических позициях находятся ионы Si. Сепиолиты относятся к

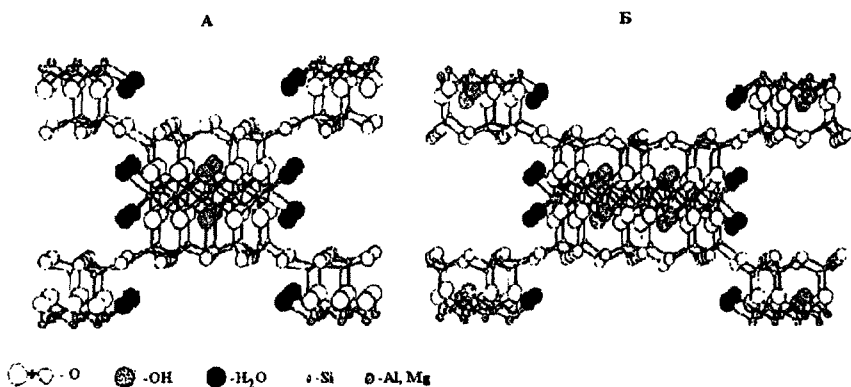


Рис. 3.1. Строение кристаллических решеток палыгорскита (А) и сепиолита (Б). Изображение в виде сочетания «шариков» и «палочек». Составлено по Dixon, 1989

триоктаэдрическим минералам, в их кристаллической решетке в октаэдрах преобладает Mg; иногда встречаются железистые разновидности сепиолита, в которых не только октаэдрические, но и часть тетраэдрических позиций занята Fe (Newman, Brown, 1987, цит по Singer, 2002). Среди палыгорскитов встречаются диоктаэдрические разновидности с преобладанием Al в октаэдрах.

В составе тонкодисперсных фракций почв палыгорскиты и сепиолиты обычно представлены вытянутыми волокнистыми частицами длиной от <1 до 20 мкм . Обобщенная формула сепиолита $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Singer, 2002).

3.1.2 Сорбционные характеристики

Возникающая преимущественно за счет изоморфного замещения в тетраэдрах независимая от pH емкость катионного обмена, сепиолитов и палыгорскитов составляет соответственно 200–450 и 50–300 ммоль экв/кг. За счет наличия в частицах внутренних поверхностей оба минерала характеризуются высокими значениями удельной поверхности, которая теоретически может достигать 800–900 м²/г, хотя экспериментально полученные величины значительно ниже вследствие неполного проникновения молекул азота (при определении удельной поверхности по N₂) во внутренние полости частиц (Singer, 2002).

3.1.3. Происхождение

В составе почв и почвообразующих пород сепиолит и палыгорскит имеют преимущественно гипергенное происхождение. Основная их часть образовалась путем осаждения из растворов в соленых озерах и в периферических частях мелководных морских бассейнов с высокой концентрацией Si и Mg в условиях щелочной реакции. Нельзя также исключать возможность гидротермального генезиса этих минералов (Hillier, 1995).

Есть сведения о том, что в условиях аридного климата сепиолит и палыгорскит могут формироваться в почвах как прямой продукт почвообразования. В аридных почвах Австралии, Африки, США и других регионов описаны палыгорскитовые кутаны на поверхности структурных отдельностей при отсутствии этого минерала в составе почвообразующих пород; при этом данные водной вытяжки свидетельствуют о термодинамической устойчивости палыгорскита (Singer, 2002).

3.1.4. Влияние на почвенные свойства

Сепиолит и палыгорскит устойчивы в почвах только в условиях щелочной реакции и достаточно высокой концентрации Si и Mg в почвенном растворе. В кислой среде эти минералы довольно быстро растворяются и могут быть источником доступных для растений соединений Mg и некоторых микроэлементов.

Преобладание сепиолита и палыгорскита в составе тонкодисперсных фракций обеспечивает средние значения независимой от pH ЕКО, измеряемой первыми десятками ммоль экв/кг.

При взаимодействии этих минералов со специфическими органическими кислотами поглощение последних происходит главным образом на внешних поверхностях минеральных частиц, хотя не исключается возможность проникновения некоторой части молекул во внутренние полости (Singer, Huang, 1989, Singer, 2002).

3.2. Аллофаны и имоголит

3.2.1. Строение и морфология частиц

Аллофаны и **имоголит** представляют собой аморфные или слабо окристаллизованные обводненные алюмосиликаты, в состав которых как обязательные компоненты входят кремнекислородные тетраэдры и алюмогидроксильные октаэдры (Harsh et al, 2002). Их сочетания да-

ют фрагменты несовершенного двухслойного каолинитового пакета. В составе аллофанов в качестве примесей могут присутствовать Fe и различные катионы. Обобщенная химическая формула аллофанов выглядит следующим образом: $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$. Формулу имоголита записывают как $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$.

И в имоголите, и в аллофанах некоторая часть Si в тетраэдрах может быть замещена Al, и тогда частица приобретает отрицательный заряд, который компенсируется находящимися на поверхности частиц катионами. Степень изоморфного замещения и, соответственно, величина постоянного отрицательного заряда, зависят от состава раствора, из которого синтезировались эти минералы. При относительно высоких значениях мольных отношений Si/Al в растворе доля Al в четверной координации повышается, и заряд увеличивается. При снижении этого отношения формируются высокоалюминиевые аллофаны, известные как *протоимоголитовые аллофаны*, в которых Al находится преимущественно в октаэдрах, и постоянный заряд практически отсутствует (Harsh et al, 2002).

Аллофаны были открыты в 1916 году немецкими исследователями Штронмейером и Гаусманом, которые обнаружили ранее неизвестный минерал, меняющий при хранении некоторые морфологические свойства. Поэтому минерал был назван аллофаном («меняющим свойства»). Аллофаны присутствуют в составе тонкодисперсных фракций почв в виде агрегатов сферических частиц размером до нескольких нм (рис. 3.2а). Эти сферические частицы внутри полые. Верхняя их оболочка представлена слоем алюмогидроксильных октаэдров, внутренний — несовершенной тетраэдрической сеткой.



Рис. 3.2. Электронная микрофотография скоплений сферических частиц аллофанов (А) и имоголита (Б) в почвах на вулканических отложениях

Имоголит в почвах был впервые описан в 1962 году японскими исследователями Йошинага и Аомине. В почвах он образует скопления волокнистых нитевидных частиц (рис. 3.2.6), каждая из которых представляет собой трубку диаметром до 2 нм и длиной — до нескольких микрометров. Так же как и в частицах аллофанов, внешняя часть стенок трубки сложена алюмогидроксильными октаэдрами, на внутренней стороне часть гидроксильных групп замещена группами O_3SiOH таким образом, что формируется несовершенная тетраэдрическая сетка (рис. 3.3). Внутри таких трубок могут находиться молекулы воды (Schultze, 2002).

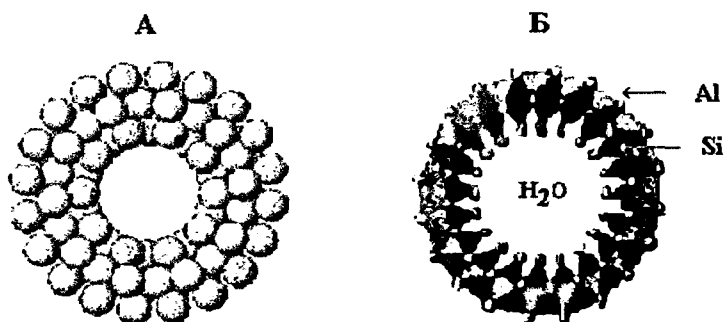


Рис. 3.3. Строение трубчатой частицы имоголита на срезе. Изображение в виде сочетания сфер (А) и в виде сочетания полиэдров (Б). Составлено по Dixon, 1989

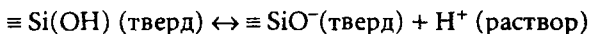
В 70-х годах в отечественную почвенно-минералогическую литературу Э. А. Корнблюм (Корнблюм и др., 1976, 1977) ввел понятие и термин «аллофаноиды» для обозначения сильно выветрелых частиц глинистых минералов, преимущественно хлоритов и монтмориллонитов. Аллофаноиды присутствуют в составе илистых фракций почв, преимущественно в верхних горизонтах, и, также как и аллофаны, растворяются в щелочной вытяжке при обработке илистых фракций по методу Хашимото и Джексона.

3.2.2. Сорбционные характеристики

Малые размеры частиц и возможность участия внутренних поверхностей в химических реакциях приводит к тому, что аллофаны и имоголит характеризуются большими величинами удельной поверхности, приближающимися к $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ минерала.

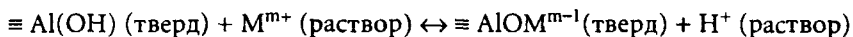
Как было показано в предыдущем разделе, аллофаны и имоголит могут иметь небольшой постоянный отрицательный заряд, возникающий за счет изоморфного замещения Si на Al в тетраэдрах и компенсированный находящимися на поверхности катионами.

Аллофаны и имоголит, входящие в состав твердой фазы почвы, являются одним из источников зависимого от pH заряда и зависимой от pH кислотности в соответствии с реакциями протонирования и депротонирования, которые проходят на алюминольных и силанольных группах и сопровождаются изменением заряда поверхности частиц:

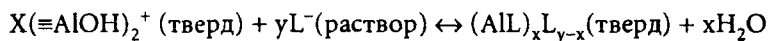


Протонированная силанольная группа обладает более сильнокислотными свойствами по сравнению с протонированной алюминольной группой, последняя на поверхности почвенных частиц может иметь как положительный, так и отрицательный заряд. Силанольная группа на поверхности почвенных частиц обычно или нейтральна или отрицательно заряжена (Harsh, 2002).

На тех же поверхностных группах может происходить поглощение катионов, в том числе и тяжелых металлов, с образованием соответствующих поверхностных комплексов по схеме:



На алюминольных и силанольных группах может осуществляться также поглощение анионов органических кислот L по типу лигандного обмена, например по схеме:



(Inoue et al, 1990, цит. по Harsh, 2002).

3.2.3. Происхождение

Аллофаны и имоголит чаще всего являются прямым продуктом выветривания и почвообразования и синтезируются из растворов с высокими концентрациями Si и Al. Необходимые концентрации этих элементов свойственны главным образом почвам на свежих вулканиче-

ских отложениях (пеплах и лавах) среднего и основного состава, содержащих быстро выветривающееся вулканическое стекло.

Возможно образование аллофанов и имоголита также в почвах на других породах, например в иллювиальных горизонтах иллювиально-железистых подзолов на почвообразующих породах различного состава, где повышенные концентрации Si и Al возникают за счет поступления веществ из вышележащих горизонтов.

Парфитт и Кимбл (Parfitt, Kimble, 1989) обобщили массовый материал по встречаемости аллофанов в почвах Новой Зеландии и пришли к выводу о том, что условиями, способствующими образованию аллофанов и имоголита в почвах, являются: значения pH от 5 до 7, молярные отношения Al : Si в почвенном растворе, равные 2–3, и низкое содержание органического вещества (< 30 мг/л фульвокислот и (или) < 300 мг/л гуминовых кислот). Поэтому аллофаны и имоголит свойственны в большей степени не гумусовым горизонтам, обогащенным органическим веществом и обычно имеющим более кислую реакцию, а горизонтам средней и нижней частей профиля.

По данным тех же авторов при более высоком содержании в растворе органических кислот специфической природы синтез аллофанов и имоголита не происходит, т. к. присутствующий в растворе Al связывается с органическими лигандами в прочные комплексы. По той же причине синтез аллофанов и имоголита подавляется в присутствии большинства неорганических лигандов, особенно фосфат- и сульфат-ионов.

3.2.4. Влияние на почвенные свойства

Преобладание аллофанов и имоголита в составе тонкодисперсных фракций почв придает им ряд специфических физических и химических свойств. Среди физических свойств следует отметить хорошую структуренность, низкие значения плотности, высокую порозность и соответственно — высокую водоудерживающую способность.

Такие характеристики объясняются тем, что частицы аллофанов и имоголита легко агрегируются при тех значениях pH, которые наблюдаются в почвах с преобладанием этих минералов, а также наличием не только межагрегатных и внутриагрегатных пор, но и пустот внутри минеральных частиц, в которых может присутствовать молекулярная вода.

При повышенном содержании аллофанов и имоголита в составе тонких фракций почвы характеризуются низкими значениями стан-

дартной и эффективной ЕКО, что в сочетании с промывным водным режимом может привести к недостаточной обеспеченности растений калием, кальцием, магнием и другими элементами питания в катионной форме. Еще одна проблема использования таких почв в земледелии является дефицит доступного для растений фосфора, поскольку освобождающийся при разложении растительных остатков и вносимый с удобрениями фосфат-ион прочно поглощается алюминиольными группами с образованием поверхностных внутрисферных комплексов.

Почвы с преобладанием аллофанов и имоголита характеризуются высокими значениями дифференциальной ЕКО и зависимой от рН кислотности, т. к. находящиеся на поверхности частиц алюминиольные и силанольные группы способны к реакциям протонирования-депротонирования в зависимости от рН почвенного раствора. При низких значениях рН эти почвы способны к сорбции анионов, что также способствует дефициту доступных для растений соединений Р.

В жидкой фазе почв, содержащих аллофаны и имоголит, как правило, не наблюдается высоких концентраций токсичных соединений Al. Это объясняется тем, что Al почвенного раствора образует прочные комплексы с органическими лигандами, и (или) осаждается из раствора вместе с Si в форме аллофанов и имоголита.

3.3. Минералы гидроксидов Al и Fe

Гидроксиды Al и Fe в почвах и почвообразующих породах представлены многими индивидуальными минеральными видами, в данном разделе рассматриваются только те из них, которые чаще всего встречаются в почвах. Из минералов гидроксидов Al наибольшее распространение в почвах имеет гиббсит, реже встречается бемит. Возможно, что в почвах часто присутствует также аморфный гидроксид Al, представленный, видимо, гидроксополимерами (Huang et al, 2002). Однако его выделение из почвы в качестве самостоятельной фазы и детальное изучение как индивидуального минерала пока не представляется практически возможным.

Из минералов гидроксидов Fe будут рассмотрены следующие минералы: гетит, лепидокрокит и ферригидрит. Хотя в почвах бореального пояса эти минералы в составе тонких фракций обычно не бывают преобладающим компонентом, они, даже при невысоком содержании, могут оказывать большое влияние на почвенные свойства и поэтому заслуживают детального рассмотрения.

3.3.1. Строение кристаллической решетки и морфология частиц

Гиббсит (синоним — **гидраргиллит**) имеет формулу $\text{Al}(\text{OH})_3$ и слоистое строение. Кристаллическая решетка состоит из накладывающихся друг на друга слоев октаэдров, заполненных на $2/3$ алюминием по диоктаэдрическому закону. Все вершины октаэдров заняты гидроксильными группами, половина которых ориентирована перпендикулярно плоскости слоя, а вторая половина — в направлении незаполненных Al октаэдров (рис. 3.4.а). Между водородами гидроксильных групп (перпендикулярно ориентированных) одного слоя октаэдров и кислородами гидроксильных групп (наклонно ориентированных) соседнего слоя октаэдров формируются прочные водородные связи (Huang et al, 2002).

На электронно-микроскопических снимках гиббсит обычно представлен правильными гексагональными частицами (Pa Ho Hsu, 1989) или неправильной формы пластинами (Huang et al, 2002).

Бемит имеет формулу AlOOH . В отличие от гиббсита, у бемита только половина вершин октаэдров занято гидроксильными группами, в остальных находятся ионы кислорода. Кристаллическая решетка состоит из сдвоенных зигзагообразных цепочек октаэдров, в пределах которых каждый октаэдр имеет с соседними 2 общих ребра, причем в пределах каждой сдвоенной цепочки в вершинах этих общих ребер находится кислород (рис. 3. 4. б). Между соседними цепочками формируются прочные водородные связи (Huang et al, 2002).

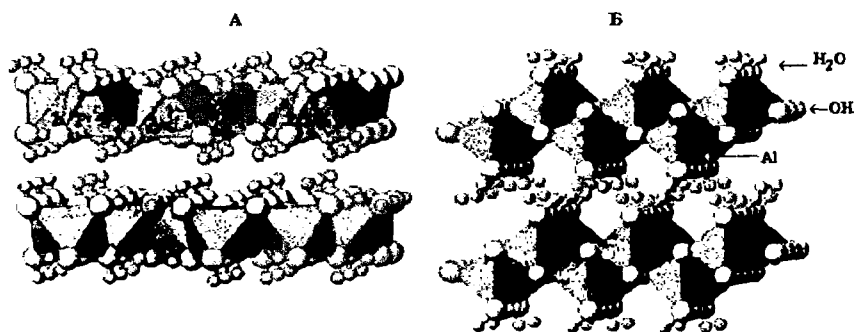


Рис. 3.4. Строение кристаллической решетки гиббсита (А) и бемита (Б). Изображение в виде сочетания полиэдров. Составлено по Dixon, 1989

Гетит имеет химическую формулу $\alpha\text{-FeOOH}$. Ионы Fe^{3+} находятся в шестерной координации, но занимают только половину возможных октаэдрических позиций. В вершинах октаэдров находятся ионы кислорода и гидроксильные группы. Занятые Fe^{3+} октаэдры образуют сдвоенные цепочки, вытянутые вдоль оси c , между которыми находятся сдвоенные цепочки пустых октаэдров, в результате чего формируются туннелеобразные пустоты (рис. 3.5). На электронных микрофотографиях гетит обычно представлен вытянутыми игольчатыми частицами или скоплениями очень мелких частиц неправильной формы (Bigham et al, 2002).

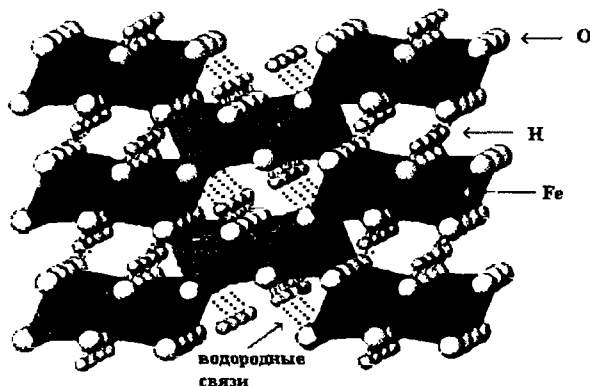


Рис. 3.5. Строение кристаллической решетки гетита.
Изображение в виде сочетания полиэдров. Составлено по Dixon, 1989

Часть Fe в октаэдрах может быть замещена Mn или Al, в последнем случае минерал называется алюмогетитом (Водяницкий, Добровольский, 1998). Степень изоморфного замещения Fe алюминием в октаэдрах может достигать 33 мольных %, и замещение сопровождается сжатием решетки по осям c и b (Schwertmann, Taylor, 1989).

Лепидокрокит является еще одной полиморфной модификацией минерала с формулой $\gamma\text{-FeOOH}$. В вершинах октаэдров также находится кислород и гидроксильные группы, а октаэдры формируют зигзагообразные слоистые структуры, в пределах которых октаэдры сочленяются через общие ребра с кислородами в вершинах, и между которыми формируются водородные связи (рис. 3.6). На электронных микрофотографиях лепидокрокит представлен, чаще всего, вытянутыми вдоль оси с уплощенными частицами с зазубренными краями.

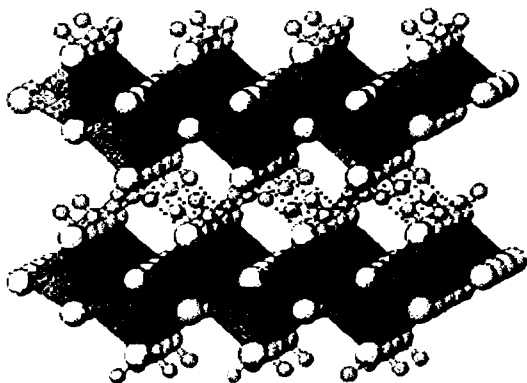


Рис. 3.6. Строение кристаллической решетки лепидокрокита. Изображение в виде сочетания полиэдров. Условные обозначения такие же, как на рис. 3.5. Составлено по Dixon, 1989

Ферригидрит имеет приблизительную формулу $\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и является плохо окристаллизованным минералом, представленным агрегатами сферических частиц диаметром от 2 до 6 нм (Bigham et al, 2002).

3.3.2. Сорбционные характеристики

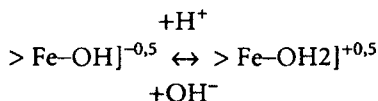
Полученный в условиях лабораторного опыта плохо окристаллизованный гидроксид Al характеризуется величиной удельной поверхности порядка $600 \text{ м}^2/\text{г}$; находящийся в составе твердой фазы почвы гиббсит имеет удельную поверхность на порядок меньшую. Гетеровалентный изоморфизм гидроксидам Al не свойственен, поэтому они не являются носителями постоянного заряда. На поверхности частиц гидроксидов Al находятся гидроксильные группы, которые представляют собой источник зависимой от pH ЕКО и зависимой от pH кислотности (Huang et al, 2002). Реакции идут по той же схеме, как и на алюминольных группах на поверхности частиц аллофанов:



Точка нулевого заряда (ТНЗ) гиббсита соответствует величине pH от 9,5 до 10, аморфного гидроксида Al — 8,5 и ниже. Если на поверхности частиц происходит специфическая адсорбция органических или

минеральных анионов, формирующих внутрисферные комплексы, значения ТНЗ могут существенно понижаться (Huang et al, 2002).

Минералы гидроксидов Fe также характеризуются широко варьирующими значениями удельной поверхности — в зависимости от степени дисперсности и окристаллизованности частиц эта величина может изменяться от 100 до 700 м²/г и более. Подобно минералам гидроксидов Al гидроксиды Fe являются одним из источников зависимой от pH ЕКО и зависимой от pH кислотности, возникновение которых связано с наличием на поверхности частиц гидроксильных групп, реакция с протоном и OH-группами сопровождается изменением заряда частицы и идет по схеме:



Точка нулевого заряда гидроксидов Fe варьирует в пределах от 7 до 9 (Пинский, 1997, Bigham et al, 2002).

3.3.3. Происхождение

Гиббсит и некоторые минералы гидроксидов Fe большая часть исследователей рассматривает как конечные продукты интенсивного и длительного выветривания алюмосиликатов, протекавшего в течение миллионов лет на геологически стабильных поверхностях в условиях экваториального климата при высоких температурах и повышенной влажности (Hsu, 1989, Righi, Meunier, 1995, Huang et al, 2002 и др.).

Во внутритропических регионах наличие гиббсита в современных почвах объясняется обычно присутствием материала древних кор выветривания в составе почвообразующих пород, хотя есть данные, свидетельствующие о современном образовании гиббсита в почвах на молодых вулканических отложениях и на других породах (Huang et al, 2002).

Для того чтобы в процессе выветривания из алюмосиликатов образовался гиббсит, необходимо, чтобы произошло полное разрушение кристаллической решетки исходного минерала, вынос всех компонентов решетки, кроме Al, и последующие реакция гидролиза и осаждение гидроксида Al из раствора. При этом важным условием, способствующим осаждению, является процесс десиликации, приводящий к низкой активности в растворе H₄SiO₄. Экспериментально показано, что при мольном отношении Si:Al в растворе, равном 1, образования осадка из смеси AlCl₃ и H₄SiO₄ в течение длительного времени или вообще не про-

исходит, или из раствора выпадает рентгеноаморфный коллоидный осадок алюмосиликатного состава (Luciuk, Huang, 1974). По данным Спозито (Sposito, 1989) при активности H_4SiO_4 , превышающей $10^{-3.5}$, из раствора осаждается каолинит, и только при более низких значениях активности H_4SiO_4 начинают осаждаться гидроксиды Al, которые или сразу кристаллизуются как гиббсит, или переходят в него со временем.

Присутствие в системе, содержащей соли Al, многих органических и минеральных лигандов как правило препятствует осаждению из раствора гиббсита или какого-либо другого гидроксида Al при повышении pH, поскольку лиганды конкурируют с OH-группами за место в координационной сфере Al. Так, при наличии в растворе ряда органических анионов, начиная с определенных их концентраций, вместо осаждения гидроксида Al происходит образование в системе растворимых или нерастворимых органоминеральных комплексных соединений (Kwong, Huang, 1977). Присутствие в системе таких минеральных лигандов, как F^- и H_2PO_4^- , начиная с определенных концентраций, приводит к формированию рентгеноаморфного осадка (Violante, Huang, 1985). Даже анионы с низким сродством с Al, такие, например, как Cl^- или NO_3^- , при нейтрализации основанием хлоридов и нитратов Al могут участвовать в образовании соответственно гидрохлоридов или гидроксонитратов Al, что также препятствует формированию гиббсита (Ross, Turner, 1971).

Еще одним фактором, препятствующим формированию гиббсита в почвах, является наличие в твердой фазе большого количества лабильных глинистых минералов группы монтмориллонита и вермикулита. В присутствии этих минералов гидроксокомплексы Al разной основности осаждаются в форме гидроксополимеров в межпакетных промежутках лабильных глинистых минералов, а не в виде самостоятельной фазы гидроксида Al, и в результате образуются минералы группы почвенных хлоритов (см. главу 2, раздел 2.6.). Таким образом, лабильные глинистые силикаты способны оказывать «антигиббитовый эффект» (Jackson, 1963).

Что касается возможных механизмов кристаллизации гиббсита из раствора, то по этому поводу есть разные точки зрения (Bertch, Parker, 1996). Некоторые исследователи считают, что в процессе кристаллизации зародышами сразу являются шестичленные кольца, состоящие из алюмогидроксильных октаэдров (рис. 3.7.А); соединение колец в горизонтальном направлении вдоль осей *a* и *b* обеспечивает образование октаэдрического слоя, а напластование таких слоев друг на друга вдоль оси *c* с образованием водородных связей между слоями имеет своим результатом формирование гиббситовых кристаллитов. В соответствии с дру-

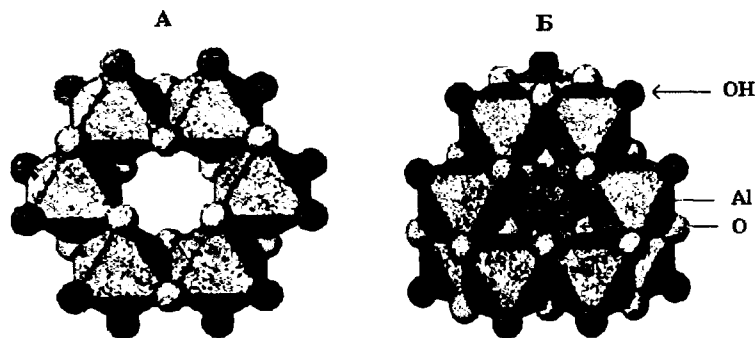


Рис. 3.7. Шестичленное кольцо алюмогидроксильных октаэдров (А) и частица Al_{13} (Б). Изображение в виде сочетания полиэдров.
Составлено по Dixon, 1989

гой гипотезой полимеризация гидроксомонеров Al в растворе вначале приводит к образованию частицы-зародыша следующего состава: $Al(OH)_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$; эту частицу довольно часто обнаруживают в составе почвенных растворов и обычно для краткости называют « Al_{13} ». В ней алюмогидроксильные октаэдры дают дитригональную структуру, в центре которой находится Al в окружении четырех гидроксильных групп — т. е. в четверной координации (рис. 3.7.Б). Образование гиббситовых кристаллитов происходит через стадию промежуточных образований, которые сопровождаются полимеризацией частиц Al_{13} и постепенным переходом Al из четверной координации в шестерную.

Гетит и лепидокрокит в составе почв и почвообразующих пород так же, как и гидроксиды Al, чаще всего являются прямыми продуктами выветривания минералов. Их образованию способствует то обстоятельство, что в магматических минералах железо чаще всего представлено двухвалентным ионом; выветривание в окислительной обстановке приводит к окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} и нарушению электростатического равновесия в решетке. В результате часть Fe освобождается из решетки, и ион Fe^{3+} вступает в реакцию гидролиза с образованием гидроксидов и оксигидроксидов.

Существует мнение, что гетит как продукт выветривания образуется в широком спектре почвенно-геохимических условий, в то время как для образования лепидокрокита обязательна периодическая смена аэробных условий анаэробными (Bigham et al, 2002). Вместе с тем, есть данные, что лепидокрокит формируется в верхних горизонтах черно-

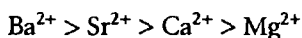
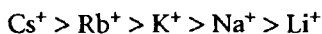
земных и каштановых почв легкого гранулометрического состава, постоянно находящихся в окислительной обстановке (Николаева, 1988).

Ферригидрит рассматривается как продукт быстрого окисления Fe^{2+} в присутствии органического вещества т. к. органические лиганды препятствуют кристаллизации гетита и (или) лепидокрокита (Bigham et al, 2002). Другая точка зрения связывает формирование ферригидрита в почвах с условиями кислой реакции, которая способствует сохранению слабой упорядоченности структуры железистых гидроксидов (Водяницкий, Добровольский, 1998).

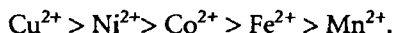
3.3.4. Влияние на почвенные свойства

Как было отмечено в разделе 3.3.2, минералы гидроксидов Al и Fe обладают весьма специфическими сорбционными свойствами, являясь одним из источников зависимой от pH ЕКО и зависимой от pH кислотности благодаря наличию на поверхности частиц ОН-групп, которые могут быть акцепторами или донорами протонов в зависимости от pH окружающего раствора. При низких значениях pH эти минералы имеют высокий положительный поверхностный заряд и характеризуются способностью к поглощению анионов, а при высоких значениях pH они имеют высокий отрицательный заряд и обладают значительной емкостью катионного обмена.

Способность минералов гидроксидов Al и Fe к поглощению катионов и анионов из раствора зависит не только от величины pH, но и от природы самого иона. Известно, что для щелочных и щелочноземельных катионов при прочих равных условиях количество адсорбированного иона возрастает с увеличением ионного радиуса:



Для переходных металлов эта величина убывает в ряду:



Из перечисленных переходных металлов наибольшей прочностью связи с гидроксидами Fe и Al характеризуются ионы Cu^{2+} , формирующие на поверхности частиц гидроксидов прочные внутрисферные комплексы с образованием ковалентной связи с кислородом. Благодаря способности поглощать Cu^{2+} и другие тяжелые металлы минералы гидроксидов Fe и Al регулируют поступление этих элементов в растения и водную миграцию (Водяницкий, Добровольский, 1998).

Поглощение металлов поверхностью гидроксидов обычно сопровождается вытеснением в раствор протона и соответственно — подкислением среды (Пинский, 1997, Stumm, 1992).

На адсорбцию анионов поверхностью гидроксидов Fe и Al тоже влияет не только величина pH, но и степень сродства аниона с поверхностью гидроксида. Известно, что наиболее устойчивые внутрисферные биядерные поверхностные комплексы дают такие анионы, как фосфаты, арсенаты, селенаты и некоторые другие. Поэтому почвы с высоким содержанием гидроксидов Fe и Al как правило обеднены доступными формами фосфора — этого важнейшего элемента питания. Прочное закрепление на поверхности гидроксидов Fe и Al фторид-иона, а также арсенатов и селенатов, особенно в условиях кислой среды, может препятствовать попаданию этих компонентов в грунтовые воды и пищевые цепи.

Анионы Cl^- и NO_3^- характеризуются наименьшим сродством с поверхностью гидроксидов и дают на поверхности частиц гидроксидов преимущественно внешнесферные комплексы. Сульфат-ион занимает в этом отношении промежуточное положение. Поглощение сульфат-ионов гидроксидами Fe и Al оказывает большое влияние на характер взаимодействия почв с кислыми осадками, в состав которых почти всегда входит серная кислота. Именно эти почвенные компоненты обеспечивают поглощение значительной части сульфат-ионов, попадающих на поверхность почвы с кислыми осадками, что может приводить к существенным изменениям сорбционных характеристик почвы. В частности, при неэквивалентном замещении сульфат-ионом гидроксильной группы может иметь место увеличение ЕКО, несмотря на снижение pH.

Анионы многих неспецифических органических кислот, а также гуминовых и фульвокислот, также могут адсорбироваться на частицах гидроксидов Fe и Al, давая поверхностные комплексы различной устойчивости и таким образом оказывая влияние на глобальный цикл углерода (Huang et al, 2002).

Поглощение и минеральных, и органических анионов обычно протекает по типу лигандного обмена на OH-группу и в этом случае сопровождается подщелачиванием среды (Пинский, 1997, Hsu, 1989, Huang et al, 2002).

Гидроксиды Fe и Al оказывают большое влияние на физические свойства почвы. Наряду с органическим веществом, они являются важными факторами структурообразования и при высоком содержании в почве могут обеспечивать формирование «пескообразной» структуры даже при тяжелом гранулометрическом составе почвы.

Глава 4. Методы изучения глинистых минералов

В настоящее время при исследовании глинистых минералов используется широкий спектр инструментальных и химических методов, включая ряд химических определений, рентгеновский фазовый анализ, термический анализ, электронную микроскопию, микродифракцию, ИКС, Мессбауэровскую спектроскопию и многие другие.

Часть этих методов дает информацию о специфических особенностях структуры минералов. Например, с использованием данных Мессбауэровской спектроскопии можно получить наиболее полное представление о состоянии Fe в исследуемых образцах — о содержании силикатных и несиликатных его соединений, о соотношении количества Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях и др. Метод ИКС незаменим в тех случаях, когда нужно получить информацию, например, о составе и (или) ориентации определенных атомных групп. По данным микродифракции можно однозначно идентифицировать минералогический состав отдельно взятой частицы.

Если же задача исследования заключается в определении минералогического состава илистой фракции, в выявлении преобладающих глинистых минералов и количественной оценке содержания этих минералов в иле, используются в первую очередь результаты рентгеновского фазового анализа, некоторые химические определения и в некоторых случаях — данные термического анализа. Поэтому в данной главе именно эти три группы методов рассмотрены наиболее подробно.

4.1. Химические методы

4.1.1. Валовой химический анализ илистой фракции

Выделенные из почвы илистые фракции всегда существенно отличаются от почвенной массы в целом по валовому химическому составу. В почвах на рыхлых отложениях и на элювии кислых изверженных пород илистые фракции по сравнению с почвой содержат больше Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO и иногда — K_2O и меньше — SiO_2 , CaO и Na_2O . Это связано

с тем, что илистая фракция состоит преимущественно из глинистых минералов, которые характеризуются высоким содержанием Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO и K_2O . Именно указанные компоненты вместе с SiO_2 слагают кристаллические решетки преобладающих в почвах глинистых минералов (см. главы 2 и 3), в то время как почвенная масса в целом включает в большом количестве песчаные и пылеватые частицы, представленные преимущественно кварцем — SiO_2 и полевыми шпатами — носителями CaO и Na_2O .

Как следует из главы 2, некоторые группы глинистых минералов характеризуются определенным химическим составом, в частности — определенными мольными отношениями $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$. В соответствии с особенностями строения кристаллических решеток эти отношения равны 2 для каолинита и галлуазита, 3–3,5 — для группы слюд и иллитов и 3,5–4 — для минералов монтмориллонитовой группы.

Несмотря на существование такой закономерности, прямая и однозначная минералогическая интерпретация данных валового химического состава илистых фракций обычно бывает затруднена или даже невозможна по двум причинам. Во-первых, глинистые минералы, кроме каолинита и галлуазита, характеризуются значительной вариабельностью химического состава в связи с наличием изоморфного замещения в тетраэдрической и октаэдрической сетках. Во-вторых, илистые фракции крайне редко состоят из одного минерала. Обычно они полиминеральны и содержат, кроме глинистых силикатов, кварц, несиликатные соединения Fe и Al и другие компоненты. Естественно, что присутствие в составе илистых фракций кварца может существенно расширить, а присутствие несиликатных соединений Al — сузить мольные отношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в независимости от состава преобладающих глинистых минералов.

Вместе с тем, из валового химического анализа илистых фракций можно почерпнуть ценную информацию об их минералогическом составе и его изменении по генетическим горизонтам. Весьма информативным показателем является содержание K_2O в валовом химическом составе ила. В большинстве почв единственным носителем калия в илистой фракции являются минералы группы слюд и иллитов, поэтому анализируя распределение K_2O в валовом химическом составе ила по профилю, можно судить о распределении по горизонтам этих минералов, а иногда и рассчитывать их процентное содержание.

Вторым достаточно информативным показателем является валовое содержание в илистой фракции MgO и силикатного Fe_2O_3 . Анализ профильного распределения каждого из этих компонентов и (или) их

суммы дает представление о распределении по генетическим горизонтам триоктаэдрических железисто-магнезиальных минералов.

В качестве примера рассмотрим валовой химический состав илистой фракции иллювиально-железистого подзола (табл. 4.1). Из таблицы видно, что сверху вниз по профилю возрастает количество в илистой фракции слюдистых и иллитовых минералов, о чем свидетельствует увеличение с глубиной валового содержания K_2O . В том же направлении в профиле возрастает количество триоктаэдрических минералов — это подтверждается увеличением содержания MgO и силикатного Fe_2O_3 . Высокое содержание SiO_2 в подзолистом горизонте можно объяснить накоплением тонкодисперсного кварца.

Таблица 4.1

**Валовой химический состав илистой фракции
иллювиально-железистого подзола**

Горизонты	Валовое содержание, % на прокаленное вещество				
	SiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_{3\text{эсил}}$	MgO	K_2O
A2	62,40	27,86	2,84	1,10	0,69
B _f	41,08	40,96	4,70	1,19	0,78
BC	45,11	36,72	8,44	3,14	1,15

4.1.2. Селективное растворение

Селективное растворение применяется главным образом для идентификации и количественного определения несиликатных и плохо окристаллизованных силикатных компонентов илистых фракций почв.

К настоящему времени разработана система методов качественно-количественного определения аллофанов и имоголита в почвах, основанная на применении различных вытяжек, которым приписывается селективность к тем или иным соединениям Al . Наиболее широкое распространение получили вытяжка Тамма (рН 3,3), которая используется для растворения аморфных неорганических и алюмоорганических соединений, и вытяжка пирофосфатом К (или Na) (рН 9-10), для растворения алюмоорганических соединений (Зонн, Травлеев, 1992). По разности содержания Al в вытяжке Тамма (Al_0) и в вытяжке пирофосфата К (или Na) (Al_p) оценивают количество Al , перешедшего в жидкую фазу из неор-

ганических аморфных соединений. По мольному соотношению Al аморфных неорганических соединений и Si, перешедшего в вытяжку Тамма (Si_o) определяют природу растворенных компонентов. Для аллофанов и имоголита соотношение $(Al_o - Al_p)/Si_o$ равно 2.

Значительно чаще в почвах встречаются имоголито-подобные структуры, в составе которых есть фрагменты хорошо сформированного имоголита и несовершенные протоимоголитовые структуры. Протоимоголитовые фрагменты обычно имеют более высокие, чем имоголитовые структуры значения $(Al_o - Al_p)/Si_o$, варьирующие в диапазоне 2,5–3,5, обусловленные тем, что атомы алюминия на боковых поверхностях слоя не могут удерживать ортосиликаты так же прочно, как атомы алюминия внутри слоя (Farmer, 1978, цит. по Paterson et al, 1987).

Несмотря на то, что обработка почвы растворами оксалата аммония (реактив Тамма) и пирофосфата K (или Na) широко применяется для оценки содержания в почвах аллофанов и имоголита, многие авторы отмечают неселективность этих реагентов. Обработка минералов кислым раствором оксалата аммония и щелочным раствором пирофосфата калия приводит к частичному растворению слоистых алюмосиликатов (табл. 4.2). Обработка минералов реактивом Тамма привела к значительному растворению мусковита и микроклина. При обработке минералов раствором пирофосфата калия, мусковит, микроклин и монтмориллонит растворялись в меньшей степени, чем при воздействии на них раствора оксалата аммония.

Таблица 4.2

Количество алюминия, извлекаемое различными реагентами из минералов

Минерал	Размер фракции минерала, мм	Экстракция реактивом Тамма	Экстракция $K_4P_2O_7$
		Al, М/кг	Al, М/кг
Мусковит	0,01–0,05	0,287	0,008
Микроклин	0,001–0,005	0,120	0,006
Каолинит	Не опр.	0,003	0,019
Монтмориллонит	Не опр.	0,025	0,002

Еще большие погрешности при оценке содержания аллофанов и имоголита в почвах методом селективного растворения можно получить, если в составе их илистой и тонкопылеватой фракций содержится большое количество почвенных хлоритов (Толпешта, Соколова, 2004).

Известно, что растворимость большинства минералов, в том числе и гидроксидов алюминия, возрастает при $\text{pH} < 4$ и $\text{pH} > 8$ (Van Breemen, Wielemaker, 1974). Увеличением растворимости в условиях кислой и щелочной среды характеризуются также прослойки гидроксида Al в минералах группы почвенных хлоритов (Корягина, Соколова, 1978; Rich C. I., 1968; Barnhisel R. I., Bertsch P. M., 1989).

Для определения оксидов и гидроксидов железа в почвах используют метод Мера и Джексона, основанный на восстановлении трехвалентного железа дитионитом натрия. Восстановленное железо извлекают раствором цитрата натрия в присутствии гидрокарбоната натрия при pH 6,5–7,0 (Зонн, 1982).

Вытяжку Мера-Джексона иногда используют для оценки содержания в почве также несиликатного алюминия. В то же время, многие авторы отмечали, что обработка почвы реактивом Мера-Джексона приводит к извлечению алюминия из фрагментов добавочного октаэдрического слоя почвенных хлоритов (Григорьева и др., 1986, Кирюшин и др., 2002), несмотря на проведение анализа в условиях нейтральной среды, что, по-видимому, связано с образованием прочных комплексов алюминия с цитрат-ионом.

4.2. Термический анализ

Методы термического анализа основаны на закономерностях фазовых превращений веществ при нагревании или охлаждении, сопровождающихся выделением (экзотермические процессы) или поглощением (эндотермические процессы) тепла. Природа таких фазовых превращений обусловлена происходящими в исследуемых веществах физическими и химическими процессами при нагревании или охлаждении (табл. 4.3).

Термические методы исследования широко применяются в почвоведении при изучении илистых и коллоидных фракций почв, легкорастворимых солей, количественного и качественного состава карбонатов, органического вещества.

Так как методы термического анализа основаны на закономерностях фазовых превращений, их применяют для изучения, как кристаллических веществ, так и тонко-кристаллических, плохо окристаллизо-

Таблица 4.3

Физико-химическая природа некоторых экзо- и эндотермических процессов в минералах при нагревании (охлаждении).

Составлено по Берг и др., 1944; Уэндланд, 1978.

Изменение энтальпии	
Эндотермическая реакция	Экзотермическая реакция
Физический процесс	
Плавление Испарение Десорбция Полиморфные превращения	Кристаллизация Адсорбция
Химический процесс	
Дегидратация Дегидроксидация Разложение Реакции восстановления	Реакции окисления

ванных и аморфных соединений — минералов гидроксидов железа, аллофанов и др. Возможность исследовать такие вещества является преимуществом методов термического анализа по сравнению с рентгеновским фазовым анализом.

Вместе с тем, термический метод исследования чаще всего не позволяет однозначно диагностировать индивидуальные глинистые минералы в полиминеральных образцах, так как фазовые превращения многих глинистых минералов происходят в близких интервалах температур. Надежные методы количественного определения минералов в смесях также слабо разработаны.

При проведении термического анализа регистрируют изменение какого-либо параметра, которое происходит при фазовом превращении: температуры (термометрия, дифференциальная термометрия); веса (термогравиметрия, термогравиметрия по производной); объема (дилатометрия); химического состава и др.

При исследовании почвенных объектов чаще всего используют методы термического анализа, в которых регистрируют изменение температуры или веса образца.

4.2.1. Термический анализ с регистрацией изменения температуры

Термометрия. Метод термического анализа, при котором регистрируется изменение температуры при фазовом превращении, был разработан Ле Шателье. Впервые в конце 80-х годов 19-го столетия он использовал платино-платино-родиевую термопару для изучения термических свойств различных минералов, применив при этом автоматическую регистрацию значений температуры в зависимости от времени.

Термопара представляет собой две одинаковые в диаметре и по длине проволоки, сделанные из разных металлов, два конца которых спаяны друг с другом. Рабочие спай термопар также называют горячими спаями. Два других конца проводников замкнуты на гальванометр. При нагревании спая термопары, из-за разницы работы выхода электронов у различных проводников в термопаре возникает термоэлектродвижущая сила (ТЭДС), величина которой измеряется чувствительным гальванометром или другим регистрирующим устройством. Материал для термопары выбирается в зависимости от того, до какой температуры нагревается образец и от имеющейся аппаратуры, в частности от чувствительности гальванометров или других регистрирующих устройств. В почвенных исследованиях наиболее удобна платино-платино-родиевая термопара, так как она способна, не окисляясь, выдерживать температуру до 1600 °С. Математическая зависимость ТЭДС от температуры для этой термопары в интервале температур от 300 до 1200 °С выражается сравнительно простым уравнением параболы:

$$\text{ТЭДС} = -0,323 + 8,276 \cdot 10^{-3}T - 1,638 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Платино-платино-родиевая термопара состоит из двух проволок, одна из которых сделана из платины, а вторая из сплава платины и 10 % родия (рис. 4.1.А). Результаты измерений простой термопарой представляют в виде зависимости температуры от времени. Эту зависимость называют простой термограммой (рис. 4.1.Б).

Если при постоянной скорости нагрева вещества в нем не происходит никаких фазовых изменений, термограмма представляет собой прямую линию, а тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс, характеризующий скорость нагрева образца, является постоянной величиной. Если в образце происходят фазовые превращения, на термограмме записываются эффекты, которые можно разделить на следующие группы: 1) эндотермические эффекты, при которых количество поглощенного образцом тепла меньше количества тепла, поступивше-

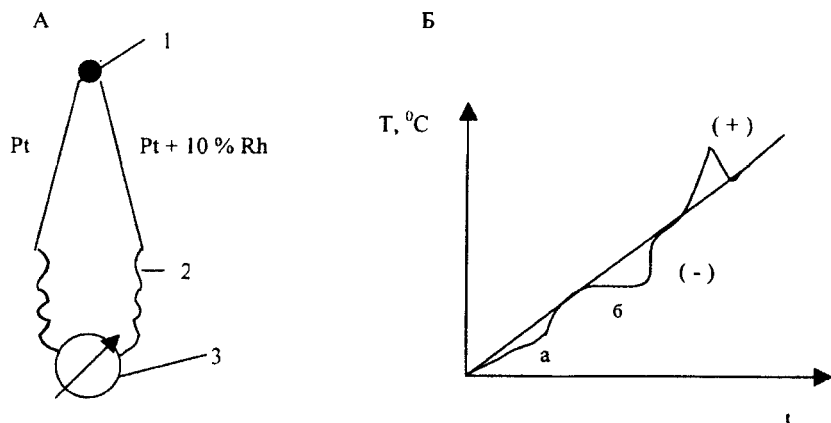


Рис. 4.1. Схема устройства простой термопары (А):

1 — спай термопары; 2 — медные соединительные проволоки;

3 — нормальный гальванометр; Pt — платиновая проволока; Pt + 10 % Rh — проволока из сплава платины и родия. Простая термограмма (Б):

(-) — эндотермическая реакция; (+) — экзотермическая реакция; пояснения а и б смотри в тексте

го в результате нагрева печи (участок а на кривой $T = f(t)$), при этом процессе скорость нагрева образца замедляется; 2) эндотермические эффекты, при которых количество поглощенного образцом тепла равно количеству тепла, поступившего в результате нагрева печи (участок б на кривой $T = f(t)$). При этом процессе скорость нагрева образца равна 0; 3) экзотермические эффекты, в результате которых скорость нагрева образца увеличивается (рис. 4.1Б).

Таким образом, термометрия позволяет не только фиксировать температуры фазовых переходов, но и охарактеризовать процессы, происходящие в образце при нагревании по форме кривой $T = f(t)$. Например, процесс плавления нитрата калия, происходящий при 336°C , характеризуется на термограмме хорошо выраженной горизонтальной площадкой и относится ко 2-й группе эффектов.

Недостатком метода термометрии является низкая чувствительность к небольшим тепловым эффектам.

Метод дифференциальной термометрии или дифференциального термического анализа (ДТА). В 1899 г. Робертс-Остен предложил использовать дифференциальную термопару, которая была более чувствительна к незначительным изменениям температуры, чем простая

термопара, так как регистрировала не абсолютную температуру образца, а разность температур образца и термоинертного эталона, положив тем самым начало развитию метода ДТА. В настоящее время метод ДТА является общепринятым методом качественного, а иногда и количественного анализа минералов.

Метод ДТА основан на сравнении температур исследуемого вещества и термически инертного вещества, выбранного в качестве эталона. Регистрируемый параметр — разность температуры эталона и образца, измеряемая при нагревании (охлаждении) веществ с постоянной скоростью. Как было показано выше, изменение скорости нагрева исследуемого образца при равномерном нагревании вызвано физическими изменениями или химическими реакциями, которые сопровождаются изменением энтальпии (табл. 4.3). В эталонном образце при его нагревании (охлаждении) не происходит никаких фазовых превращений в используемом для анализе интервале температур. Поэтому вещество, взятое в качестве эталона, называют термоинертным.

Дифференциальный термический анализ проводят с помощью дифференциальной термопары, которая состоит из двух простых термопар. Для получения дифференциальной термопары две простые термопары соединяют последовательно, одноименными полюсами друг к другу и замыкают на дифференциальный гальванометр или другое регистрирующее устройство (рис. 4.2А). При таком подключении токи в дифференциальной термопаре направлены навстречу друг к другу. Если в эталоне не происходит никаких превращений, то эталон и образец нагреваются одинаково, а их температуры в этот момент времени равны. В этом случае к дифференциальному гальванометру направлены токи одинаковой силы, но с противоположными знаками. Токи компенсируют друг друга, и стрелка дифференциального гальванометра не отклоняется.

Если в образце происходят физико-химические превращения, которые сопровождаются поглощением или выделением тепла, то температура образца при прохождении таких превращений будет либо ниже, либо выше температуры эталона. Токи, направленные к дифференциальному гальванометру будут различны, и стрелка гальванометра отклонится в ту или иную сторону.

Результаты измерений дифференциальной термопарой выражают зависимостью разности температур эталона и образца от времени (рис. 4.2Б). Эндотермические эффекты (–) обычно располагают ниже базовой линии, а экзотермические (+) — выше базовой линии. Площадь пика на кривой ДТА пропорциональна изменению энтальпии ($\pm\Delta H$) и массе образца.

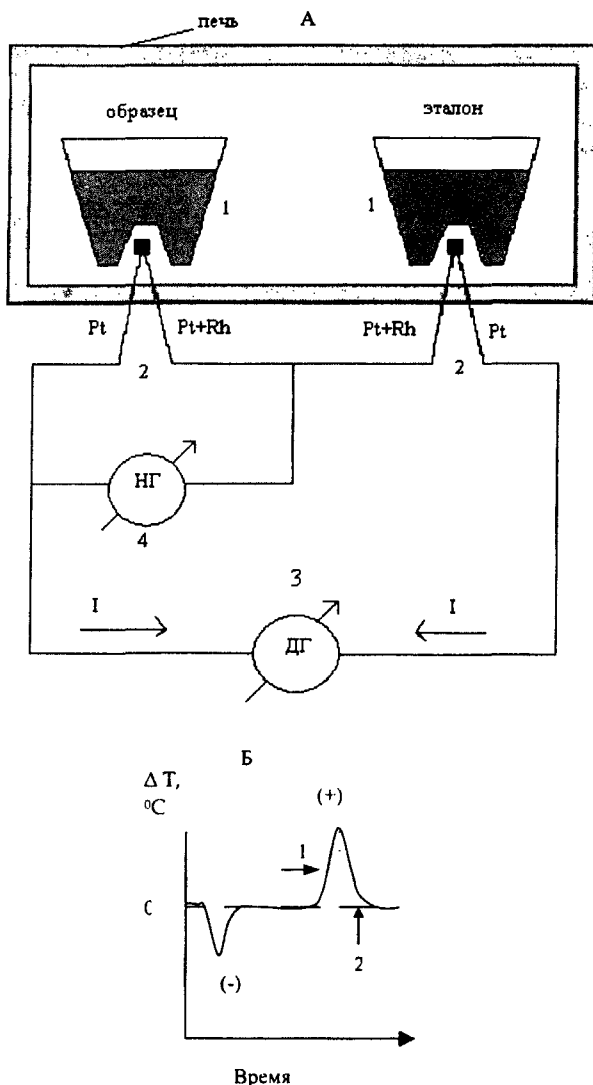


Рис. 4.2. Схема устройства дифференциальной термопары (А):
 1 — тигли; 2 — простые термопары; 3 — дифференциальный гальванометр;
 4 — нормальный гальванометр. Дифференциальная термограмма (Б):
 1 — кривая ДТА; 2 — базовая линия; (—) — эндотермическая
 реакция; (+) — экзотермическая реакция

По количеству, форме и положению эндо- и экзотермических эффектов относительно температурной оси проводят качественную диагностику вещества. Площади пиков на кривой ДТА могут использоваться для полуколичественного, а иногда и количественного определения теплоты реакции и массы образца.

Градуировка термопар. Прежде чем пользоваться дифференциальной термопарой, ее необходимо отградуировать. Градуировку удобно проводить по солям, для которых известны температуры фазовых переходов. Для этой цели часто используют K_2SO_4 , или $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, на кривой ДТА которых имеются по два эндотермических эффекта при 585 и 1060 °С, и при 240 и 884 °С соответственно. Через вершины пиков проводят перпендикуляры к оси абсцисс (рис. 4.3) до пересечения с кривой нагрева образца. Затем через точки пересечения проводят горизонтальные линии до пересечения с осью ординат. На оси ординат отмечают температуру каждого эффекта, а расстояние между полученными точками, делят на равные отрезки, условно принимая, что в промежутках между эффектами образец нагревался равномерно. Размеченная таким образом ось ординат является градуировочным графиком, по которому изготавливают линейку и применяют ее ко всем термограммам, полученным этими же термопарами.

Выбор эталона. Выбор эталона очень важен при дифференциальной термометрии. В качестве эталона выбирают термоинертное веще-

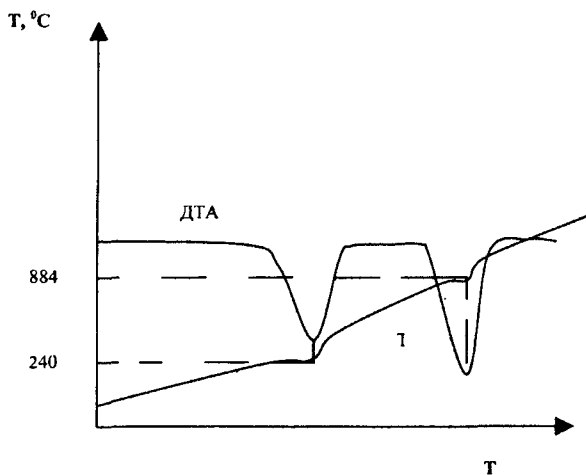


Рис. 4.3. Термограмма $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ для калибровки термопар

ство, не дающее термических эффектов в диапазоне температур, в котором предполагается проводить исследование. Термоинертное вещество должно иметь примерно такие же величины теплоемкости и теплопроводности, как исследуемый образец. Так, для исследования карбонатов кальция, магния, доломита в качестве эталона используют окись магния. Для глин и других силикатов обычно используют окись алюминия.

Факторы, влияющие на форму кривой ДТА. Существенным недостатком метода ДТА является зависимость температуры и интенсивности термических эффектов и формы кривой ДТА от двух групп факторов. Первая группа факторов связана с условиями эксперимента и особенностями данного прибора (материал и форма держателя образца, размер и форма печи, скорость нагревания печи, чувствительность гальванометров и других измерительных устройств и др.). Вторая группа факторов связана с характеристиками образца (размер частиц образца и плотность их упаковки в держателе; теплопроводность и теплоемкость; степень окристаллизованности и др.).

4.2.2. Термогравиметрия (ТГ)

Термогравиметрия или термовесовой анализ— это метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от времени. В почвоведении часто используют динамическую термогравиметрию, изучая изменение массы образца при его равномерном нагревании. Изменение массы образца в процессе нагревания глинистых минералов и минералов гидроокисей Fe и Al обусловлено реакциями дегидратации и дегидроксиляции, в результате которых из образца удаляется вода и ОН-группы. Уменьшение массы карбонатов в процессе нагревания происходит за счет удаления CO_2 .

Измерение массы образца в процессе его нагревания или охлаждения производится термовесами, имеющими самую разнообразную конструкцию.

Результаты термогравиметрии или термовесового анализа выражают в виде графической зависимости массы образца от температуры, или при условии равномерного нагрева, от времени (рис. 4.4).

На форму термовесовых кривых, воспроизводимость и точность результатов ТГ анализа влияют те же факторы, что и на результаты ДТА, т. е. условия эксперимента, особенности данного прибора и ряд характеристик испытуемого образца.

В последнее время термогравиметрия стала широко использовать-

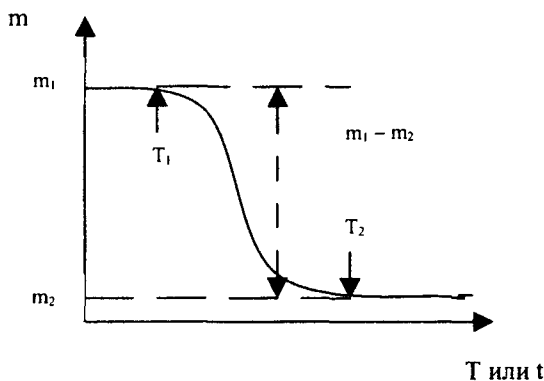


Рис. 4.4. Кривая потери массы (ТГ) для одностадийной реакции при постоянном равномерном нагреве образца. T_1 — начальная температура разложения; T_2 — конечная; $m_1 - m_2$ — потеря массы образца

ся для исследования кинетики реакций термического разложения твердых веществ. Существуют методы, позволяющие по полученным кинетическим данным в условиях постоянного нагрева определить по кривой ТГ также и механизм реакции.

4.2.3. Термогравиметрия по производной

В отличие от простой термогравиметрии в этом методе анализа регистрируется производная изменения массы по времени dm/dt как функция температуры или времени (рис. 4.5).

Полученная таким образом дифференциальная кривая термогравиметрического анализа (ДТГ) представляет собой первую производную кривой изменения массы. Площадь пиков на кривой ДТГ пропорциональна абсолютному изменению массы образца. Эта кривая может быть получена как математическим путем, так и непосредственным изменением скорости потери массы с помощью специальных приспособлений. Термогравиметрия по производной не дает какой-либо дополнительной информации по сравнению с простой термогравиметрией, но имеет ряд преимуществ перед последней и перед методом ДТА. Кривые, полученные методом ДТГ характеризуются лучшей воспроизводимостью по сравнению с кривыми ДТА. При использовании метода ДТГ более точно определяются температуры начала, максимальной скорости и окончания реакции, т. к. термические эффекты на

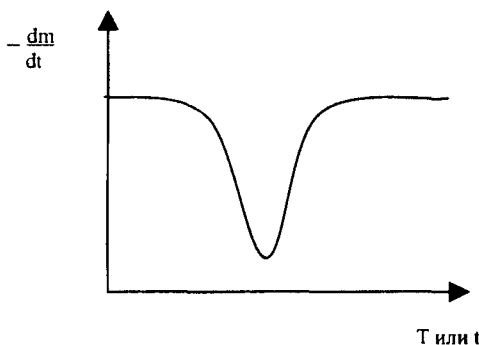


Рис. 4.5. Кривая скорости потери массы (ДТГ) для одностадийной реакции при постоянном равномерном нагреве образца

кривых ДТА растянуты в более широком интервале температур из-за продолжения нагревания вещества после завершения реакции. На кривых ДТГ более четко выявляются термические эффекты, следующие непосредственно друг за другом, чем на кривых ДТА и ТГ.

4.2.4. Устройство дериватографа Q-1500 D

Многофункциональный прибор, который позволяет одновременно проводить простой и дифференциальный термометрический анализ, термогравиметрический анализ и получать кривую ДТГ, отражающую скорость потери массы образца, называется дериватографом. Принципиальная схема устройства дериватографа системы Paulik-Paulik-Erdey Q-1500 D показана на рисунке 4.6.

Прибор оснащен аналитическими термовесами (4) на одном коромысле которых укреплен керамический держатель (3) для образцов и эталона. На держателе размещены три термопары, как правило, отградуированные на заводе-изготовителе. На две термопары можно помещать тигли с образцами (1), а на третью термопару помещают тигель с эталонным веществом (2). Прибор может работать в двух режимах: режим проведения простой термометрии и режим проведения дифференциальной термометрии. В первом случае в работе используется одна простая термопара на которую помещен тигель с образцом. Во втором случае используется дифференциальная термопара, состоящая из двух простых термопар, подключенных одноименными полюсами

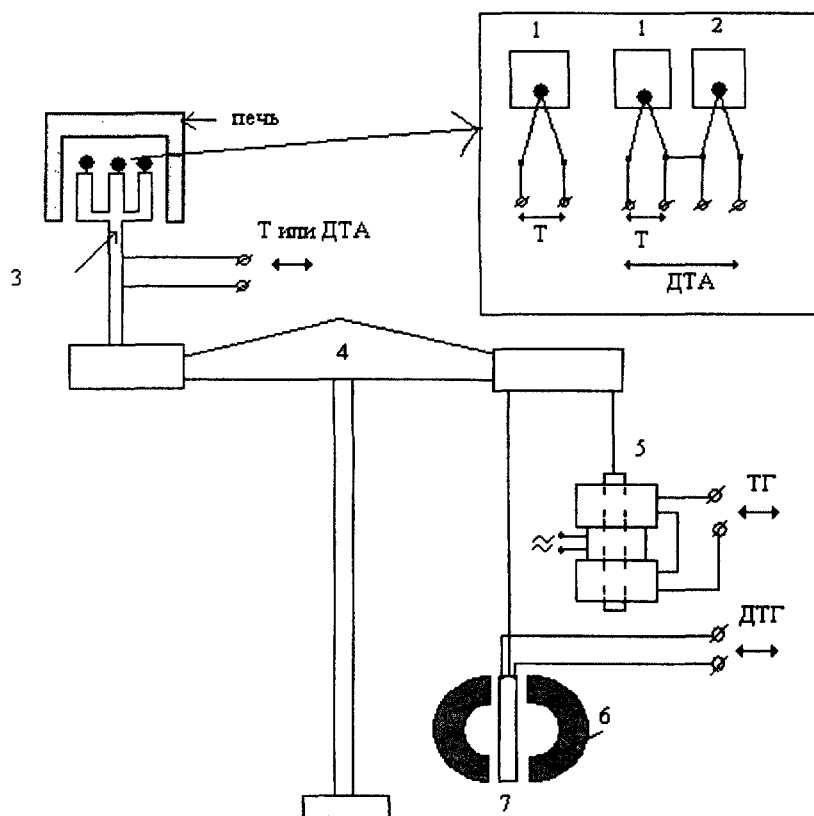


Рис. 4.6. Принципиальная схема устройства дериватографа Q-1500 D.

1 — тигель с образцом; 2 — тигель с эталоном; 3 — керамическая трубка;

4 — термовесы; 5 — дифференциальный трансформатор;

6 — магнит; 7 — катушка

друг к другу. На одной из них размещается тигель с образцом, на другой — с эталонным веществом. Выбор одного из режимов съемки осуществляется с помощью переключателя, расположенного на передней панели прибора.

На другом коромысле весов размещены два устройства с помощью которых измеряют потерю веса и скорость потери веса образца. Принцип работы этих устройств основан на явлении магнитной индукции.

Для измерения потери веса используют дифференциальный транс-

форматор (5), который состоит из трех катушек, размещенных вертикально на одной оси. Трансформатор закреплен неподвижно на корпусе прибора. Внутри трансформатора помещен металлический сердечник, подвешенный на коромысло весов. Этот сердечник смещается, когда масса исследуемого образца изменяется. Когда на среднюю катушку (первичная обмотка трансформатора) подается переменный ток, то в соседних катушках (вторичная обмотка трансформатора), соединенных друг с другом встречно (дифференциально), возникает индукционный ток. При симметричном расположении сердечника относительно катушек вторичной обмотки трансформатора суммарное напряжение на них практически равно нулю (исходное положение весов). При смещении сердечника суммарное напряжение меняется пропорционально величине смещения. Таким образом, дифференциальный трансформатор преобразует движение плеча весов в электрический сигнал, который фиксируется регистрирующим устройством. Для дифференциального трансформатора характерны высокая чувствительность и точность измерения.

Кривая ДТГ получается с помощью приспособления, состоящего из постоянного магнита (6) и индукционной катушки (7). Индукционная катушка подвешивается к весам и размещается поле постоянного магнита. Когда масса образца изменяется, катушка начинает перемещаться в однородном магнитном поле. При этом движении, в витках катушки возникает индукционный ток, величина которого пропорциональна скорости изменения массы.

Сигналы от термопар, дифференциального трансформатора и индукционной катушки подаются через усилитель на регистрирующее четырехканальное записывающее устройство. Таким образом, на одной диаграммной ленте получают одновременно кривые простого (Т) и дифференциального термического (ДТА) анализов, кривую потери массы (ТГ) и кривую скорости потери массы (ДТГ) (рис. 4. 7).

Дериватограф Q-1500 D позволяет проводить термовесовой анализ не только в динамическом режиме, как было описано выше, но и в квази-изотермическом режиме. Этот режим используют, когда необходимо изучить разложение вещества при постоянной температуре.

4.2.5. Основные принципы расшифровки термограмм

На рисунке 4.7. приведена термограмма каолинита. На кривой ДТА выделяются три фазовых перехода, первые два из которых сопровождается поглощением тепла, а в результате третьего тепло выделяется.

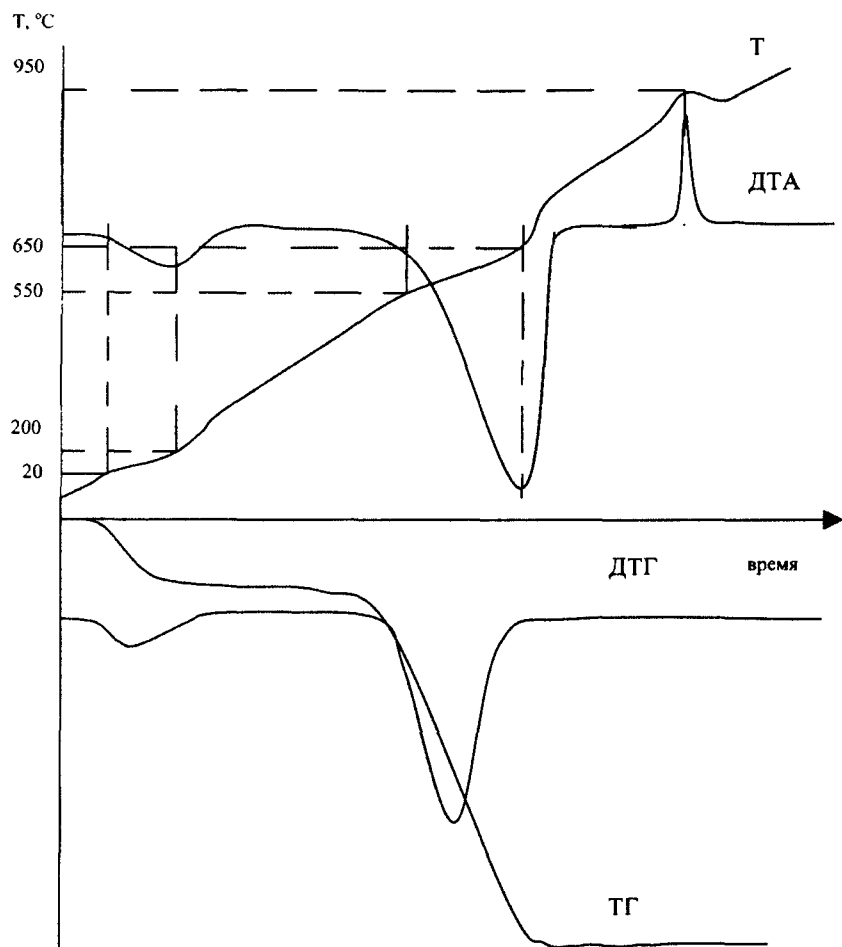


Рис. 4.7. Термограмма каолинита

Чтобы определить температуры этих фазовых переходов, необходимо из искоемых точек опустить перпендикуляры к оси абсцисс до пересечения с кривой простой термометрии. Из точек пересечения опускают перпендикуляры к оси ординат и снимают показания. Затем по кривой ТГ определяют потерю массы образца. Полученные данные сравнивают со стандартными и определяют фазовый состав образца.

4.2.6. Подготовка образцов илистых фракций к термическому анализу

При исследовании минералогического состава почв и отдельных гранулометрических фракций все образцы должны быть приведены к стандартной влажности. Для этого образцы помещают в эксикатор на 3–5 суток над насыщенным раствором азотнокислого кальция. Этот раствор позволяет поддерживать постоянную относительную влажность, равную 55 %. Если такая предварительная подготовка не будет проведена, то эндотермический эффект при 100 °С будет зависеть от условий хранения образца и не позволит судить о гидрофильности исследуемого вещества и сравнивать термограммы разных образцов.

Перед проведением термического анализа минеральной части почвы из нее перекисью водорода удаляют органическое вещество, которое при нагревании окисляется и выделяет тепло в интервалах температур, в которых большинство глинистых минералов поглощает тепло. Пики экзотермических реакций в результате окисления органического вещества и эндотермических реакций дегидратации и дегидроксидации минералов перекрываются, поэтому диагностика минералов затрудняется или становится невозможной. Так как реакция окисления органических веществ происходит с потерей массы, то рассчитать потерю массы минеральной части почвы, которая происходит в близких интервалах температур также становится невозможным.


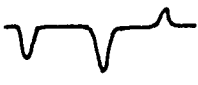






4.2.7. Термические характеристики основных групп глинистых минералов




В таблице 4.4. представлены наиболее сильные эндо- и экзотермические эффекты, происходящие при нагревании глинистых минералов и некоторых неглинистых компонентов почв.

Минералы группы каолинита. Из минералов этой группы в почве наиболее широко представлены каолинит и галлуазит. На кривой ДТА каолинита в интервале температур 20–200 °С наблюдается слабый низкотемпературный эндотермический эффект, обусловленный удалением адсорбированной воды. Так как каолинит часто бывает представлен относительно крупными частицами и не способен к межпакетной сорбции воды, то этот эндотермический эффект имеет незначительную интенсивность, и ему соответствует очень малая потеря веса, измеряемая десятими долями процента от веса образца. Некоторые исследователи считают, что наличие описываемого эффекта на термограмме каолинита

Таблица 4.4

**Кривые ДТА, интервалы температур
и характер термических эффектов для некоторых минералов
(при равномерном нагревании)**

Минерал	Кривые ДТА ($\Delta T = f(t)$)	Диапазон температуры эффекта, °C	Характер эффекта
1	2	3	4
Каолинит		140–160 575–625 950–1000	Эндотермический слабый Эндотермический сильный Эндотермический средний
Галлуазит		140–160 560–590 930–980	Эндотермический сильный Эндотермический сильный Эндотермический средний
Монтмо- риллонит		120–220 650–750 850–900 900	Эндотермический сильный (иногда двухвершинный) Эндотермический слабый Эндотермический слабый Эндотермический слабый
Хлорит		140–160 550–700 780–820 820–840	Эндотермический слабый Эндотермический сильный Эндотермический средний Эндотермический слабый
Гетит грубодис- персный		380–420	Эндотермический средний
Гетит тонкодис- персный		50–200 280–350	Эндотермический слабый Эндотермический средний
Лепидо- крокит		50–200 280–350 450–550	Эндотермический слабый Эндотермический средний Эндотермический средний
Гиббсит		275–350 450–600	Эндотермический сильный Эндотермический средний

1	2	3	4
Кальцит		800–1000	Эндотермический сильный
Магнезит		580–680	Эндотермический сильный
Кварц		573	Эндотермический слабый

может свидетельствовать о неупорядоченной структуре каолинита (Пилоян, Вальяшихина, 1970). В интервале температур 550–650 °С происходит распад кристаллической решетки каолинита, сопровождающийся потерей гидроксильных групп. Потеря гидроксильных групп при нагревании называется реакцией **дегидроксидации**.

Эта реакция идет с поглощением тепла. Потеря веса в этом температурном интервале за счет потери ОН-групп составляет около 10 %. В интервале температур 950–1000 °С происходит реакция кристаллизации нового минерала из продуктов распада кристаллической решетки каолинита, которая сопровождается выделением тепла. По кривым ДТА каолинита можно не только диагностировать каолинит, но и определить степень упорядоченности его кристаллической решетки. Чем выше степень упорядоченности кристаллической решетки, тем выше (в пределах указанных диапазонов) температура эндотермического эффекта, соответствующего реакции дегидроксидации и экзотермического эффекта, и тем больше интенсивность и симметричность экзотермического пика. С возрастанием степени упорядоченности решетки каолинита уменьшается интенсивность эндотермического эффекта, вызванного потерей адсорбированной воды, и уменьшается потеря веса в диапазоне температур от 20 до 200 °С.

Полностью гидратированная разновидность **галлуазита**, имеющая формулу $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, также характеризуется специфическим набором эффектов на термических кривых. При нагревании до 140–160 °С теряется адсорбированная вода, находящаяся в межпакетных промежутках. Этот процесс происходит с поглощением тепла, а потеря веса при этом достигает 9–10 % от веса образца. Реакция дегидроксидации происходит в интервале температур 560–590 °С. При этом теряется до 10–11 % от веса образца. Экзотермический эффект,

вызванный кристаллизацией новых фаз из продуктов распада кристаллической решетки наблюдается при 930–960 °С.

Минералы группы монтмориллонита. Все представители минералов этой группы дают на кривой ДТА интенсивный эндотермический эффект в диапазоне температур 20–250 °С, связанный с удалением воды, адсорбированной на поверхности частиц и в межпакетных промежутках. Форма, размеры и температура первого эндотермического пика и связанная с этой эндотермической реакцией потеря веса зависят от природы насыщающего катиона и влажности воздуха, в котором хранился образец перед термическим анализом. Образцы монтмориллонитов, насыщенных Na^+ , K^+ или Cs^+ , характеризуются одновершинной формой низкотемпературного эндотермического эффекта, максимум которого соответствует 180–190 °С. Насыщение образца Li^+ или Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} или Mg^{2+} приводит к появлению двухвершинного эндоэффекта, причем первая вершина соответствует температуре 160–180 °С, а вторая — 210–220 °С. На термограммах образцов, насыщенных Li^+ , лучше выражен второй максимум, а на термограммах образцов, насыщенных двухвалентными катионами, большую интенсивность имеет первый из двух низкотемпературных максимумов.

Величина потери веса, соответствующая потере адсорбированной воды, составляет 11–16 % для собственно монтмориллонита и 6–9 % для бейделлитов, при условии, что образец перед термическим анализом находится в стандартных условиях относительной влажности 55 %.

Второй и третий эндотермические эффекты на кривой ДТА обусловлены соответственно потерей ОН-групп кристаллической решетки и полным ее разрушением. Температура и интенсивность этих эффектов зависят от химического состава и положения заряда в кристаллической решетке минералов группы монтмориллонита. Для собственно монтмориллонитов, с зарядом в октаэдрическом слое характерны эндотермические эффекты при 700 и 900 °С. У бейделлитов (минералов монтмориллонитовой группы с зарядом в тетраэдрах) соответствующие эндотермические реакции происходят при более низких температурах — 550 и 850 °С. И в том, и в другом случае самый высокотемпературный термический эффект переходит в слабый экзотермический пик, соответствующий кристаллизации новых фаз из продуктов распада. Присутствие большого количества железа в кристаллической решетке монтмориллонитов существенно понижает температуру реакции дегидроксиляции. Наличие магния в октаэдрических позициях повышает температуру и интенсивность эндотермического эффекта, вызванного реакцией дегидроксиляции. Удаление

ОН-групп в минералах монтмориллининовой группы приводит к потере веса, составляющей 5–6 % от веса исходного образца. При этом основная порция конституционной воды удаляется во время второго эндотермического эффекта и сопровождается частичной аморфизацией вещества. Третий эндотермический эффект обусловлен выделением незначительного количества оставшейся конституционной воды (около 1 %) и сопровождается полным распадом решетки монтмориллонита (Иванова и др., 1974).

Минералы группы слюд и гидрослюд (иллитов). Химический состав, степень изоморфных замещений в тетраэдрических и октаэдрических позициях и степень дисперсности минералов этой группы сильно варьируют. Поэтому трудно выявить набор термических эффектов, которые были бы характерны для этой большой группы минералов в целом. Тем не менее, некоторые термические эффекты считаются типичными для тонкодисперсных слюд и иллитов.

На кривой ДТА в интервале 20–200 °С имеется эндотермический эффект, связанный с удалением адсорбированной воды, интенсивность которого и соответствующая потеря веса зависят от степени дисперсности и гидратированности материала. Второй эндотермический эффект наблюдается в диапазоне температур от 350 до 700 °С. Он обусловлен потерей ОН-групп из кристаллической решетки. Величина потери веса за счет этой реакции варьирует в зависимости от многих факторов, но в среднем составляет 2–4 % от веса образца. Третий эндотермический эффект происходит в интервале температур 850–900 °С и обусловлен полным разрушением кристаллической решетки. Кристаллизация новых фаз из продуктов распада и соответствующий экзотермический эффект наблюдаются при 900–1000 °С, причем эта температура тем выше, чем больше магния содержится в кристаллической решетке слюдястых минералов. Степень выраженности третьего эндотермического и экзотермического эффектов на термограммах возрастает с увеличением количества магния и железа, которые изоморфно замещают алюминий в октаэдрических позициях.

Минералы группы хлоритов. Минералы этой группы, также как и слюды, разнообразны по химическому составу. В их кристаллических решетках возможны изоморфные замещения в тетраэдрических и в октаэдрических позициях трехслойного пакета и в октаэдрах однослойного пакета. Поэтому термические характеристики хлоритов сильно варьируют.

Низкотемпературный эндотермический эффект, связанный с удалением адсорбированной воды, выражен очень слабо.

Магнезиальные и железистомагнезиальные триоктаэдрические хлориты дают на кривой ДТА интенсивный эндотермический эффект в интервале температур 550–700 °С, вызванный потерей ОН-групп из однослойного пакета. Эта реакция сопровождается потерей 8 % веса образца. Второй, менее значительный эндотермический эффект происходит в диапазоне температур от 780 до 820 °С. Он обусловлен потерей ОН-групп из трехслойного пакета, при этом теряется 3–4 % от веса образца. Экзотермическая реакция, обусловленная кристаллизацией новых фаз из продуктов распада, происходит в интервале температур 820–840 °С. В результате этой реакции образуется минерал с оливниновой структурой — форстерит. Чем больше в хлоритах содержится магния, тем выше интенсивность этого пика.

Железистые триоктаэдрические хлориты дают иную термическую картину. На кривых ДТА этих минералов имеется экзотермический пик в интервале температур от 300 до 500 °С, который соответствует частичному окислению двухвалентного железа. При дальнейшем нагревании этот эффект переходит в интенсивный эндотермический при температуре 500–650 °С, который обусловлен тремя различными процессами: дегидроксилизацией минерала и разрушением структуры, окислением двухвалентного железа, образованием новой фазы с оливниновой структурой (Иванова и др., 1974).

4.2.8. Термические характеристики некоторых неглинистых компонентов почв

Минералы гидроксидов Fe и Al. Минералы гидроксидов железа представлены в почвах в основном гетитом и лепидокрокитом, имеющими формулу FeOOH , но различающимися взаимным расположением Fe-содержащих октаэдров в кристаллической решетке (см. главу 3).

На кривой ДТА грубодисперсного хорошо окристаллизованного гетита имеется заметный эндотермический эффект при 380–420 °С, соответствующий дегидратации и переходу гетита в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и эндотермический эффект при 680 °С, при котором происходит обратимое полиморфное превращение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В почвах, особенно в илистых фракциях, чаще встречается тонкодисперсная скрытокристаллическая разновидность гетита, которая дает небольшой эндотермический эффект в диапазоне температур 50–200 °С, вызванный потерей адсорбированной воды, и эндотермический эффект при 280–400 °С, соответствующий потере гидроксильных групп из кристаллической решетки, разрушению структуры гетита и образованию

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом теряется 8,5 % веса образца. При 680 °С происходит обратимое полиморфное превращение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Лепидокрокит дает сходную с тонкокристаллическим гетитом термическую картину, но на кривой ДТА этого минерала иногда наблюдается экзотермический эффект от 450 до 550 °С, связанный с полиморфными превращениями — переходом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ кубической сингонии в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ тригональной сингонии.

Минералы гидроксидов Al почве представлены гиббситом $\text{Al}(\text{OH})_3$. При нагревании гиббсит теряет OH-группы. При этом на кривой ДТА в интервале температур 275–350 (240–450) °С наблюдается острый эндотермический эффект. Этот процесс сопровождается потерей 35 % веса образца и образованием промежуточного продукта бемита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). В интервале температур 450–600 °С происходит дегидратация и разложение образовавшегося бемита. Этот процесс сопровождается поглощением тепла (Иванова и др., 1974).

Карбонаты. Карбонаты в почвах чаще всего бывают представлены кальцитом, магнезитом и доломитом. При нагревании кальцит разлагается в соответствии с реакцией: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$. При этом на кривой ДТА наблюдается интенсивный эндотермический эффект в достаточно широком диапазоне температур от 800 до 1000 °С. Положение этого эффекта зависит от чистоты образца, размеров и упаковки карбонатных частиц.

По массе выделившегося CO_2 (44 % от исходной массы образца чистого кальцита) в процессе термического разложения можно количественно определить содержание карбоната кальция в образце. Термовесовой метод количественного определения карбонатов характеризуется большей точностью, чем объемный и ацидиметрический. Показано, что при содержании 10 % CaCO_3 в стандартном образце термовесовым методом определили 9,71 %, объемным и ацидиметрическим — 9,26 % и 8,43 % CaCO_3 соответственно. Термовесовой метод определения карбонатов обладает хорошей воспроизводимостью. При содержании в почве 9–10 % карбонатов при пятикратной повторности определения коэффициент вариации составляет 1,91–2,31 % (Соколова Т. А. и др., 1987).

Магнезит (MgCO_3) разлагается при более низкой температуре 580–680 °С, при этом теряется 53 % от исходной массы образца.

На кривой ДТА доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) имеются два эндотермических эффекта в интервалах температур 720–870 °С и 870–1000 °С, обусловленных разложением карбонатов кальция и магния соответственно.

Вместе с тем, на кривых ДТА и ТГ карбонатов, представленных только кальцитом — CaCO_3 , также могут присутствовать не один, а два, а иногда даже три эндотермических эффекта в области температур 550-1000°. Это явление связано с тем, что в почвенных образцах кальцит может быть представлен кристаллами разных размеров и в разной степени сегрегированных в различные карбонатные аккумуляции. Эти факторы, а также количество карбонатов в образце, могут существенно влиять на термические характеристики почвенных карбонатов (Романенкова, 1990).

Кварц. На кривой ДТА при нагревании кварц дает отчетливый эндотермический эффект при 573 °С, вызванный полиморфным превращением α -кварца в β -кварц.

Количественное определение кварца проводится по кривым ДТА. Количество теплоты поглощаемой или выделяемой при полиморфном превращении кварца пропорционально его содержанию в анализируемой пробе. При нагревании образца фазовый переход сопровождается поглощением тепла и накладывается на эндотермические эффекты от глинистых минералов, присутствующих в образце. Поэтому для количественной оценки содержания кварца в пробе используют не кривые нагревания, а кривые охлаждения. Для этого образец нагревают до 650 °С, а затем охлаждают его. При температуре 573 °С происходит полиморфное превращение β -кварца в α -кварц (Алексеев, Шурыгина, 1971). Этот метод имеет существенный недостаток. Так как при нагревании до 650 °С органическое вещество удаляется не полностью и не происходит полного разрушения кристаллических решеток глинистых минералов, базовая линия кривой охлаждения ДТА имеет наклон. Это приводит к ошибкам при измерении высоты или площади пика. Симонов Г. А. (Симонов, 1977) предложил нагревать образец до 1000 °С. Нагрев образца до такой температуры способствует выпрямлению и горизонтальному положению базовой линии кривой охлаждения ДТА и повышает воспроизводимость и точность количественного метода определения кварца.

4.3. Рентгеновский фазовый анализ

Рентгеновские методы исследования совершенно незаменимы при исследовании тонкодисперсных почвенных фракций, которые не могут быть изучены с помощью обычных оптических микроскопов из-за малого размера частиц. Рентгеновские методы позволяют диагностировать минералы, входящие в состав этих фракций, определять их коли-

чественное содержание и получать сведения об изменениях в структуре кристаллической решетки минералов, возникающих в процессе выветривания и почвообразования.

Достоинствами метода являются быстрота получения, надежность и хорошая воспроизводимость результатов. К числу недостатков можно отнести сложность и высокую стоимость аппаратуры и ограниченные возможности приложения к плохо окристаллизованным и аморфным соединениям.

В практике почвенных минералогических исследований наибольшее распространение имеет *метод фазового рентгеновского анализа*. Его принцип заключается в получении дифракционной картины, возникающей при прохождении рентгеновских лучей через изучаемый объект и сопоставлении положения и интенсивности дифракционных эффектов с таковыми для стандартных минералов. Значения межплоскостных расстояний, соответствующие определенным дифракционным максимумам, для различных веществ приведены в справочниках (Михеев, 1957, «Рентгенометрическая картотека объединенного комитета дифракционных стандартов JCPDS», 1973, 1993 и др.).

Иногда почвоведы решают также отдельные задачи *рентгеноструктурного анализа*, т. е. расшифровывают строение кристаллических решеток, особенно при изучении смешанослойных глинистых минералов.

4.3.1. Природа и получение рентгеновских лучей

Рентгеновские лучи были открыты в 1895 г. немецким физиком Рентгеном. Он обнаружил флюоресценцию куска бумаги, покрытой фоточувствительным слоем платиноцианистого бария, вблизи вакуумной газоразрядной трубки, к полюсам которой было приложено высокое напряжение, и предположил, что в трубке продуцировалось неизвестное до того времени излучение, назвав его «Х-лучами». Это название («X-rays») сохранилось в англоязычной литературе, в то время как в отечественной и немецкой литературе лучи известны как «Рентгеновские лучи» по имени своего первооткрывателя.

Несколько позже под руководством другого немецкого физика М. Лауэ был выполнен опыт, в котором на пути между источником рентгеновского излучения и фотобумагой был поставлен кристалл $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Через некоторое время бумага была проявлена, и на ней, кроме следа от прямо падающего луча, обнаружили систему точек почернения, которые давали правильный рисунок. Из этого опыта Лауэ

сделал вывод о том, что рентгеновские лучи имеют волновую природу, и что длина волны рентгеновского излучения соизмерима с расстояниями между атомами в кристаллах. Поэтому по отношению к рентгеновскому излучению кристалл может играть роль дифракционной решетки, т. е. интенсивность излучения при прохождении через кристалл усиливается по каким-то определенным направлениям (Пушаровский, 2000).

Таким образом, было показано, что рентгеновское излучение, подобно радиоволнам и видимому свету, является волновым электромагнитным процессом. Длины волн рентгеновских лучей измеряются в нанометрах (нм) или ангстремах (Å), 1 Å равен 0,1 нм. В спектре электромагнитных волн рентгеновские лучи находятся между ультрафиолетовым со стороны более длинных волн и гамма-излучением — со стороны более коротковолнового излучения. В дифракционных методах используются рентгеновские лучи, которые имеют длину волны, соизмеримую с межатомными расстояниями в веществе, т. е. около 0,1 нм или несколько больше.

Рентгеновское излучение возникает в рентгеновской трубке при взаимодействии потока электронов, который формируется при высоком напряжении на трубке, с веществом анода. Это излучение состоит из двух налагающихся друг на друга спектров — сплошного (или белого) с широкой непрерывной полосой различных длин волн и линейчатого (или характеристического), состоящего из отдельных линий с определенной длиной волны.

Причины появления и закономерности изменения этих спектров в зависимости от приложенного напряжения различны. Сплошное излучение возникает за счет потери электронами энергии при торможении и ударе об анод рентгеновской трубки. Поскольку электрон теряет свою энергию не сразу, а постепенно, сталкиваясь с несколькими атомами, возникает ряд фотонов с разными длинами волн. У большинства электронов значительная часть энергии расходуется на нагрев анода, а в излучение трансформируется лишь 1–2 % (Пушаровский, 2000). Если на полюсах трубки увеличить разность потенциалов, для всех значений длин волн возрастет интенсивность белого излучения, поскольку возрастает как число столкновений электронов с зеркалом анода, так и энергия каждого отдельного электрона (рис. 4.8.а).

Характеристический спектр имеет в сотни раз большую интенсивность, чем белый спектр, и возникает при достижении на полюсах трубки определенного напряжения (потенциала возбуждения), специфического для каждого вещества анода. Это значит, что длины волн

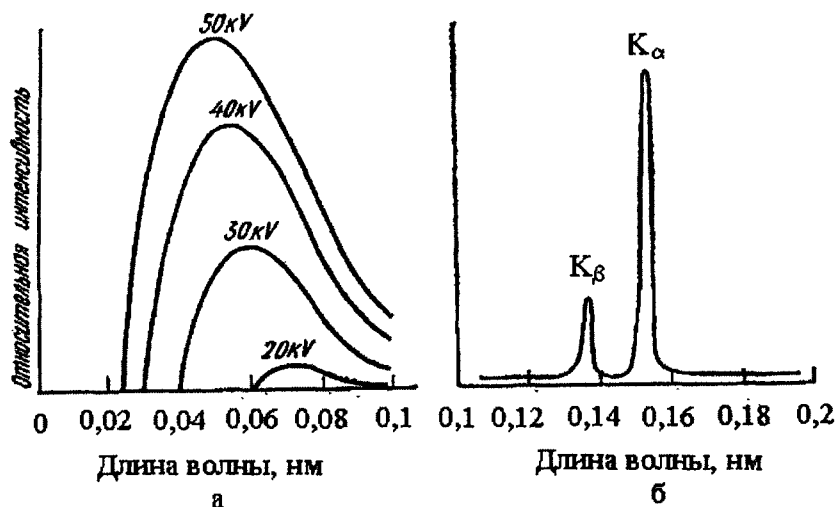


Рис. 4.8. Сплошной (белый) спектр от вольфрамового анода при разных напряжениях на трубке (а) и характеристический (линейчатый) К-спектр от медного анода при напряжениях 35 кВ (б)

линий, из которых состоит характеристический спектр, зависят от вещества анода (рис. 4.8.б). Возникновение и закономерности поведения характеристических спектров хорошо объясняются на основе представлений о строении атома.

Известно, что электроны в атоме находятся на определенных энергетических уровнях К, L, M, N (рис. 4.9). Если в электрическое поле атома попадает электрон с достаточно большой кинетической энергией, как это происходит на аноде рентгеновской трубки, он вызывает переход того или иного электрона атома на один из вышележащих энергетических уровней. При этом атом приходит в возбужденное нестабильное состояние. Возвращение атома в нормальное состояние самопроизвольно происходит при переходе одного из электронов с внешней оболочки на освободившееся место на оболочке, находящейся ближе к ядру. Такой переход сопровождается выделением кванта рентгеновского излучения, частота которого определяется формулой:

$$h\nu = E_2 - E_1,$$

где h — постоянная Планка, ν — частота излучения, E_2 и E_1 — энергия атома в нормальном и возбужденном состоянии.

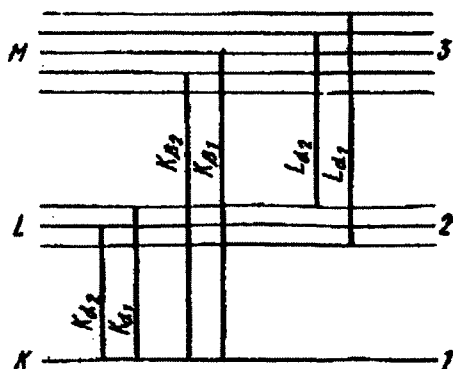


Рис. 4.9. Схематическое изображение переходов электронов между энергетическими уровнями

Поскольку в атоме каждого химического элемента такие разности дискретны, и их значения меняются при переходе к атомам других элементов, характеристическое излучение состоит из линий с отдельными дискретными значениями длин волн, характерными для вещества анода трубки. При повышении напряжения на трубке растет количество электронов, участвующих в этих процессах и, следовательно, возрастает число квантов рентгеновского излучения, т. е. растет его интенсивность. Величины длин волн при этом остаются неизменными, поскольку разность $E_2 - E_1$ не зависит от напряжения на трубке, а зависит только от вещества анода.

При возвращении электронов на ближайший к ядру К-уровень возникают К-линии спектра: K_α — для электронов, переходящих с L-уровня, K_β — для электронов, переходящих с M-уровня и т. д. При возвращении электронов на L-, M-, N- оболочки с более удаленных от ядра возникают соответственно серии L-, M-, N- и т. д. линий. Поскольку даже на одном уровне электрон может находиться в нескольких энергетических состояниях и при переходах излучать разную энергию, возникают серии линий с близкими, но не одинаковыми длинами волн ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$ и т. д.).

В практике рентгеновского анализа почвенных объектов чаще всего используют медный, железный и, реже, молибденовый аноды. В таблице 4.5 представлены порядковые номера этих элементов, длины волн K_α -серии и величины потенциала возбуждения, т. е. разности потенциалов, при которых возникает характеристическое излучение.

Таблица 4.5

**Порядковый номер элемента, длина волны K_{α} -излучения,
потенциал возбуждения и вещества фильтров
для различных анодов**

Вещество анода	Порядковый номер элемента	Длина волны K_{α} -излу- чения, нм	Потенциал возбуждения, kV	Вещество фильтра и порядковый номер элемента
Fe	26	0,193	6,54	Mn (25)
Cu	29	0,154	8,86	Ni (28)
Mo	42	0,071	20,0	Zn (30)

Наиболее сильными в К-серии являются α_1 , α_2 и β_1 -линии, их относительная интенсивность приблизительно соотносится как 10:5:2. K_{β} -линии рентгеновского излучения являются помехой при расшифровке рентгенограмм, и их обычно отфильтровывают, ставя на пути рентгеновского луча тонкую пластинку (или фольгу) металла, атомный номер которого примерно на единицу меньше атомного номера вещества анода.

4.3.2. Дифракция рентгеновских лучей кристаллическим веществом

Как было сказано в разделе 4.3.1, при взаимодействии атомов кристаллической решетки с проходящим через них рентгеновским излучением имеет место дифракционный эффект, при котором по определенным направлениям возникают вторичные (дифрагированные) лучи. Рассмотрим явление дифракции как отражение от определенных серий плоскостей.

Поскольку во всех кристаллических веществах атомы расположены не хаотично, а чередуются по определенному для каждого вещества закону, в кристалле можно провести определенное количество серий параллельных плоскостей, отстоящих на равном расстоянии друг от друга и проходящих через идентичные атомы (рис. 4.10). Пусть А, В и т. д. — серия параллельных идентичных плоскостей (атомных сеток) кристалла. Поскольку расстояние от источника излучения до кристалла и от кристалла до наблюдателя несоизмеримо с расстояниями меж-

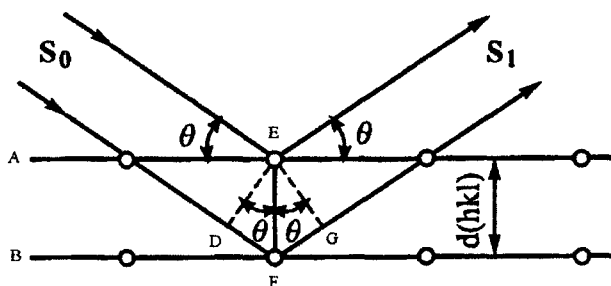


Рис. 4.10. Отражение лучей от двух соседних параллельных идентичных плоскостей

ду атомами и плоскостями в кристалле, падающие и отраженные лучи можно считать параллельными. Разность хода (т. е. разница в длине пройденного пути для лучей, отраженных двумя соседними плоскостями составит, очевидно, сумму отрезков $DF + FG$, если ED и EG — перпендикуляры, опущенные из точки E на направление падающего и отраженного луча. Если расстояние между плоскостями равно d , а угол, под которым рентгеновский луч падает на плоскость и отражается от нее, равен θ , то из треугольников DFE и EFG , находим:

$$DF + FG = 2d\sin\theta.$$

Если разность хода лучей, отраженных соседними параллельными плоскостями составит целое число длин волн, все лучи, отраженные этой серией плоскостей, придут к наблюдателю в одной и той же фазе, их амплитуды суммируются и возникнет вторичный (дифрагированный) луч. При разности хода лучей, неравной целому числу длин волн, лучи, отраженные параллельными плоскостями, гасят друг друга.

Разность хода лучей, отраженных двумя соседними параллельными плоскостями, как было показано выше, равна $2d\sin\theta$. Если λ — длина волны, n — целое число (или порядок отражения), то условие возникновения отраженного (дифрагированного) излучения выглядит:

$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

Эта формула лежит в основе рентгеновского анализа и известна как уравнение Вульфа-Брэгга. Оно было выведено практически одновременно в 1913 г. российским исследователем Г. В. Вульфом и английскими физиками отцом и сыном Брэггами (Пушаровский, 2000).

От одной и той же серии плоскостей можно получать отражения раз-

ных порядков, которые соответствуют кратным величинам межплоскостных расстояний. Например, если отражения первого порядка соответствуют величине межплоскостного расстояния 1 нм, то отражения последующих порядков будут соответствовать d/n , равным 0,5, 0,33 нм и т. д.

Каждому дифрагированному лучу присваиваются определенные дифракционные индексы. Они вычисляются следующим образом. В любой кристаллической решетке можно провести 3 координатные оси, из которых ось a (x) идет на наблюдателя, ось b (y) идет вправо от наблюдателя, а ось c (z) проводится в вертикальном направлении. Индексы плоскостей представляют собой величины, обратные величинам отрезков, отсекаемых этой плоскостью на координатных осях при условии, что отрезки измеряются в долях элементарной ячейки. Очевидно, что индекс плоскости, параллельной какой-либо из осей, будет равен 0. Если индекс плоскости выражается, например цифрами 002, это значит, что данная плоскость параллельна осям a и b и отсекает по оси c отрезок, равный половине параметра кристаллической решетки по этому направлению. Дифракционные индексы вычисляются как произведение индексов плоскостей, попавших в отражающее положение, на величину n . Например, отражение второго порядка от серии плоскостей с индексами 001 будет иметь дифракционный индекс 002.

Величина длины волны λ всегда известна, т. к. она постоянна для каждого анода. Угол между падающим лучом и отражающей плоскостью θ может быть измерен. На основании формулы Вульфа-Брэгга можно вычислить d/n . Так как каждое кристаллическое вещество характеризуется своим собственным законом пространственного расположения атомов, то набор величин d/n будет специфичным для каждого индивидуального кристаллического вещества.

Основной задачей фазового рентгеновского анализа является идентификация входящих в исследуемый образец кристаллических веществ на основании набора межплоскостных расстояний.

При выполнении этой задачи очень важно найти максимально полный набор значений d/n . С этой целью в практике рентгеновского анализа почвенных объектов, особенно тонкодисперсных почвенных фракций, применяют так называемый метод порошка, или метод Дебая-Шеррера. Он заключается в том, что рентгеновский луч направляют на объект, состоящий из множества мелких кристаллов. Поскольку число таких кристаллов в образце бесконечно велико и расположены они хаотично (в общем случае), среди этого множества кристаллов найдутся и такие, в которых соответствующие серии плоскостей удовлетворяют условию Вульфа-Брэгга.

4.3.3. Устройство рентгеновских аппаратов

Конструкции аппаратов, используемых в настоящее время для фазового рентгеновского анализа, сложны и многообразны. Но принципиальные электрические схемы и основные узлы, предназначенные для получения рентгеновских лучей, сходны в аппаратах различных конструкций (рис. 4.11).

Одним из основных элементов электрической схемы рентгеновской установки является высоковольтный трансформатор, который повышает входящее напряжение сети питания до 20–60 кВ. Высокое напряжение подается на кенотрон или группу кенотронов, которые включены последовательно с рентгеновской трубкой и играют роль выпрямителей. Выпрямленное высокое напряжение подается на рентгеновскую трубку.

В рентгеновских аппаратах заземляется один из полюсов вторичной обмотки трансформатора и анод рентгеновской трубки. Напряжение, подаваемое на трубку, регулируется изменением напряжения, идущего на первичную обмотку трансформатора. В первичной цепи высоковольтного трансформатора ставится вольтметр. Зная показания вольтметра и коэффициент трансформации, можно определить напряжение во вторичной цепи, т. е. напряжение, подаваемое на трубку. Сила тока в трубке определяется накалом нити катода и регулируется изменением силы тока в цепи накала. Контроль за силой тока в трубке осуществляется с помощью миллиамперметра.

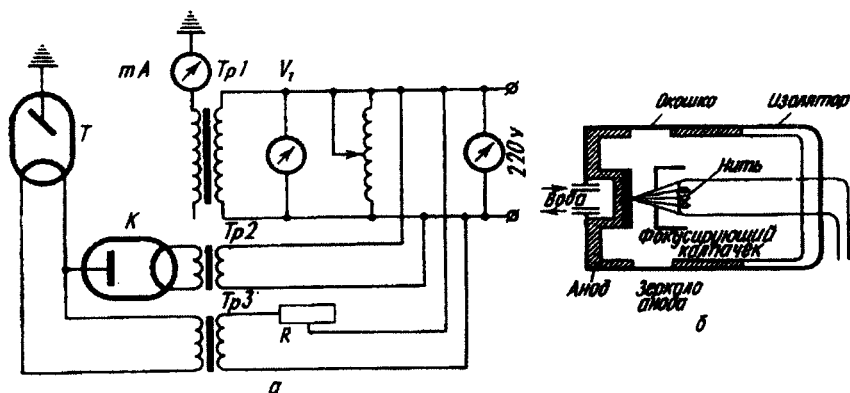


Рис. 4.11. Схема рентгеновской установки с кенотроном (а) и электронной рентгеновской трубкой (б)

В настоящее время в практике рентгеновского анализа используются преимущественно запаянные электронные рентгеновские трубки (рис. 4.11.6). Электронная рентгеновская трубка изготавливается в виде запаянного стеклянного цилиндра, из которого откачан воздух до 10^{-5} – 10^{-8} мм рт. ст., внутри цилиндра помещены электроды. Катод представляет собой вольфрамовую нить. Анод — металлическая пластина из Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, или из других материалов, напаянная на медное основание (рис. 4.11.6, зачерненная часть анода). Она называется зеркалом анода. Поскольку при торможении электронов о поверхность анода выделяется большое количество тепла, анод при работе трубки охлаждают непрерывной циркуляцией холодной воды в основании анода. Часть зеркала анода, бомбардируемая пучком электронов, называется фокусным пятном. В корпусе трубки напротив анода расположены окна из слабо поглощающего рентгеновское излучение материала (алюминий, бериллий или слюда), через которые проходит возникающее на аноде рентгеновское излучение и попадает на образец.

В зависимости от способа регистрации отраженных дифрагированных лучей рентгеновские аппараты делятся на: а) аппараты с фотографической регистрацией и б) аппараты с использованием счетчиков излучения — рентгеновские дифрактометры.

В комплект аппаратов с фотографической регистрацией входят одна или несколько рентгеновских камер. При работе с почвенными объектами чаще всего используют камеры типа РКД и РКУ, которые представляют собой металлические цилиндры с плотно прилегающей крышкой. В отверстии в стенке цилиндра вмонтирована диафрагма (коллиматор) (рис. 4.12). В центре камеры на специальном держателе помещается образец в виде цилиндрического столбика или вытянутого параллелепипеда длиной около 1 см и толщиной 0,2–0,3 мм. Специальное устройство (центрирные и юстирные «салазки») позволяет устанавливать образец точно в центре камеры таким образом, чтобы он находился в середине рентгеновского луча, проходящего через коллиматор.

Позади образца в корпусе камеры монтируется так называемая «задняя диафрагма», или «ловушка» — полый металлический цилиндр (или щель), в который попадает первичный пучок сразу же после прохождения через образец. Это приспособление препятствует почернению пленки от первичного пучка и понижает уровень фона, возникающего при рассеянии рентгеновских лучей воздухом. Рентгеновская пленка (имеющая форму узкой полосы) помещается вдоль внутренней стенки корпуса камеры. После съемки и проявления на пленке обнаруживается система симметричных дуг.

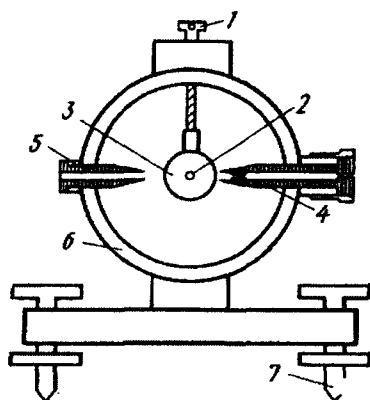


Рис. 4.12. Схема рентгеновской камеры типа РКД:
 1 — винт центрировки столика для образцов, 2 — образец,
 3 — столик для образца, 4 — передняя диафрагма (коллиматор),
 5 — задняя диафрагма («ловушка»), 6 — корпус камеры,
 7 — установочные винты

Формирование дифракционной картины при этом можно представить следующим образом. В столбике образца тонкодисперсных почвенных фракций кристаллики минералов располагаются хаотично, т. е. осуществляются все возможные ориентации самих кристалликов и составляющих их серий атомных плоскостей по отношению к направлению рентгеновского луча. Среди этих ориентаций будут и такие, которые удовлетворяют закону Вульфа-Брэгга. Луч, отраженный какой-то определенной серий плоскостей, отклоняется от исходного направления на угол 2θ (рис. 4.13.а). Луч, отраженный от одной серии плоскостей в одном индивидуальном кристаллите, дает на пленке одно дифракционное пятно. Поскольку в образце присутствует достаточно большое количество кристаллитов, ориентация которых удовлетворяет одному и тому же условию, отраженные от них лучи образуют конус, осью которого является направление первичного луча, а угол полураствора равен 2θ . Пленка отсекает две симметричные дуги, угловое расстояние между которыми равно 4θ (рис. 4.13.б). Если расстояние между симметричными дугами в мм равно l ,

$$\theta = l/4R_k \text{ (в радианах) и } \theta = 45l/\pi R_k \text{ (в градусах),}$$

где R_k — радиус камеры. Для точного определения величины R_k производят калибровку камеры по какому-либо веществу с известными

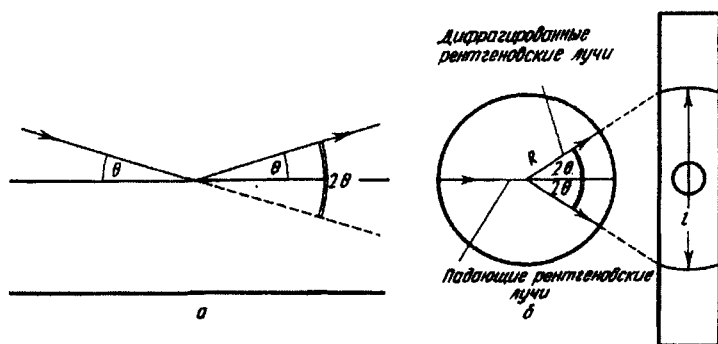


Рис. 4.13. Отклонение рентгеновских лучей на угол 2θ от первоначального направления (а) и связь величины θ , l и R (б)

межплоскостными расстояниями. Такими веществами может быть поваренная соль, медная проволока. При работе с почвенными объектами удобно калибровать камеры по величине межплоскостного расстояния кварца 0,334 нм, линия которого часто присутствует на рентгенограммах илистых фракций почв. Пользуясь таблицами межплоскостных расстояний (Гиллер, 1966), находим величину θ для медного анода по величине d/n , которая соответствует $13^\circ 19'$.

Находим величину R_k ($R_k = 45l/\theta\pi$), измерив на рентгенограмме величину l в мм (с точностью до десятых долей мм в трехкратной повторности и взяв среднюю из этих измерений величину). Поскольку величина $45/\pi R_k$ для каждой камеры постоянная, ее вычисляют и используют в дальнейших расчетах, обозначив буквой K .

При промере рентгенограмм удобно пользоваться таблицей (табл. 4.6).

Таблица 4.6

Результаты промера и расчета рентгенограмм

№ линии	l	l , мм	$l \times K$ (θ)	d/n , нм	Примечания
1	8	30,0	7,42	0,75	диффузная
2					
3					
...					

Интенсивность линии (степень почернения рентгеновской пленки) измеряется визуально в десятибалльной шкале. Для удобства промера линий на рентгенограммах существуют специальные световые столики, снабженные оптической системой. Значения межплоскостных расстояний определяются по таблицам (Гиллер, 1966 и др.), по предварительно рассчитанной величине угла θ . По набору межплоскостных расстояний диагностируются присутствующие в образце кристаллические вещества, т. е. выполняется основная задача рентгеновского фазового анализа.

В настоящее время развитие техники рентгеновских исследований, переход фазового анализа на дифрактометрию порошков и автоматизация многих операций делают этот метод еще более универсальным и экспрессным.

Необходимой составной частью рентгеновского дифрактометра является гониометрическое устройство, которое обеспечивает вращение образца и счетчика вокруг общей вертикальной оси. В процессе вращения образца серии плоскостей, удовлетворяющие уравнению Вульфа-Брэгга, поочередно попадают в отражающее положение. Отраженный луч воспринимается счетчиком квантов. Импульсы отраженного рентгеновского излучения регистрируются пересчетным и цифropечатающим устройством или на двигающейся диаграммной ленте (записывается серия дифракционных пиков на линии фона, как показано на рис. 4.14).

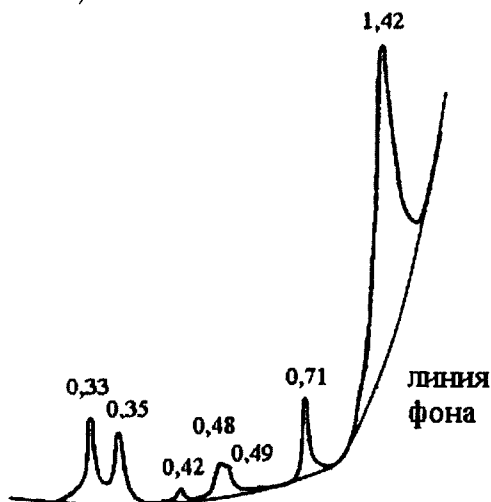


Рис. 4.14. Рентген-дифрактограмма образца илистой фракции

Специальное устройство (отметчик углов), встроенное в гониометр, отмечает каждый градус (или каждую десятую долю градуса) вертикальным штрихом на дифрактограмме. Если дифракционный пик попадает между двумя отметками угла, то, зная расстояние между этими отметками в миллиметрах и, зная расстояние от вертикальной линии, проведенной через вершину пика, до ближайшей отметки, несложно точно вычислить угол θ , соответствующий дифракционному максимуму. Зная угол θ и материал анода в рентгеновской трубке, по таблице находят значения d/n .

4.3.4. Особенности получения дифракционной картины от глинистых минералов

Глинистые минералы почв в большинстве случаев представлены очень мелкими частицами пластинчатой формы, несовершенной кристаллической структурой и разнообразного химического состава. По сравнению с другими минералами глинистые минералы обладают значительно большими межплоскостными расстояниями, особенно по одному из кристаллографических направлений — по оси c .

Для регистрации больших межплоскостных расстояний проводят съемку в области малых углов, так как из формулы Вульфа-Брэгга следует, что чем больше величина d/n , тем меньше угол отражения θ . В связи с этим большие круглые «ловушки» («задние диафрагмы») камер заменяют тонкими щелевыми диафрагмами и вносят изменения в коллиматор («переднюю диафрагму»). При работе с рентгеновскими дифрактометрами отражения в малоугловой области можно получить при хорошей юстировке прибора, использования системы диафрагм и специальных приставок для малоугловой съемки.

Идентификация глинистых минералов производится преимущественно по отражениям от так называемых базальных плоскостей, которые имеют индексы 001. Поскольку глинистые минералы обычно тонкодисперсны и часто плохо окристаллизованы, очень важно, чтобы максимальное число кристаллитов попало в отражающее положение в малоугловой области, в которой регистрируется большинство базальных рефлексов. Для этого готовят так называемые ориентированные препараты, т. е. такие образцы, в которых максимальное число частиц ориентировано базальными гранями в одном направлении.

В ряде случаев бывает необходимо получать от глинистых минералов не только базальные, но и другие рефлексы. При работе методом

камерной съемки небазальные (общие) отражения получают при съемке неориентированных препаратов, а также при вращении столбика образца в камере вокруг своей оси.

При диагностике глинистых минералов по рентгенограммам необходимо учитывать, что ряд глинистых минералов дает сходный набор рефлексов. Для того чтобы правильно идентифицировать эти минералы, применяют систему обработок: насыщение минералов глицерином или этиленгликолем, прокаливание при различных температурах, насыщение различными катионами и другие.

Поскольку кристаллические решетки различных глинистых минералов по-разному реагируют на указанные обработки, этот прием позволяет более точно диагностировать глинистые минералы в смеси.

4.3.5. Методы выделения и подготовки илистых фракций и приготовление ориентированных препаратов для камерной съемки и рентген-дифрактометрии

При выделении илистой и других гранулометрических фракций вначале необходимо обеспечить полную пептизацию почвенной массы, включая и самые прочные агрегаты, и только после этого можно тем или иным способом отделять частицы заданного размера. При этом желательно в минимальной степени применять какие-либо химические реагенты, поскольку они могут оказать определенное влияние на кристаллические решетки глинистых минералов.

Как показано в монографии А. Д. Воронина (1986), в настоящее время нет унифицированного метода, который обеспечил бы полную пептизацию почвенной массы, и при этом не вызывал бы дробления индивидуальных глинистых частиц, например слюд и иллитов по плоскости спайности. Почвенные агрегаты, как известно, в разных почвах и горизонтах характеризуются очень разной прочностью и образуются за счет действия различных реакций и механизмов. Поэтому возможность разработки такой унифицированной методики, которая подходила бы для почв разного гранулометрического и минералогического состава, с разным содержанием гумуса и разным составом обменных катионов вообще вызывает сомнение. Изложенный ниже в данном разделе материал основан преимущественно на используемых разными авторами эмпирических подходах.

Наиболее распространенными методами выделения частиц < 1 мкм являются: метод пептизации почвы путем насыщения ее одновалентными катионами, обычно натрием (иногда используется обработка

образца гексаметафосфатом натрия). Другой способ подготовки проб состоит в однократном разминании почвы в состоянии влажной пасты (Айдинян, 1960). Предложен также метод выделения тонких гранулометрических частиц из почв без предварительного разрушения органического вещества и без применения химических диспергирующих реагентов с помощью лабораторных центрифуг (Шаймухаметов, Воронина, 1972). В качестве диспергатора в данном методе используется ультразвук. Недостатком предложенного метода является необходимость подбора режима озвучивания, который зависит от механического и минералогического состава почв.

Широкое распространение имеет следующая процедура подготовки почв и выделения из них частиц < 1 мкм, в основу которого положена методика Р. Х. Айдиняна (1960). Для выделения илистой фракции берут 25–50 г суглинистой почвы, просеянной через сито с диаметром отверстий 1 мм. Если почва легкого гранулометрического состава, с малым содержанием илистых частиц, навеску целесообразно увеличить.

Карбонаты и гипс, если они присутствуют, разрушают 10 % HCl в широкой фарфоровой чашке. После разрушения карбонатов соляную кислоту и соли отмывают дистиллированной водой путем декантации. Обработку почвы соляной кислотой можно производить также в сосуде для отмучивания до полного разрушения карбонатов.

Затем навеску почвы, не содержащую ни карбонатов, ни гипса, помещают в фарфоровую ступку. Смачивают почву дистиллированной водой, прибавляя примерно 25 % воды от веса почвы до образования густой пастообразной массы, перемешивают и разминают пестиком с резиновым наконечником. Разминание производят тщательно в течение 10–15 мин. После этого приступают к отмучиванию тонких частиц — т. е. к их отделению методом декантации. Для этого к суспензии добавляют дистиллированную воду и переносят ее в вегетационные сосуды емкостью 3 л, соблюдая при этом соотношение почва : дистиллированная вода примерно 1:40. Суспензию в сосуде взмучивают специальной мешалкой или при помощи палочки, имеющей на конце резиновую мешалку. По окончании взмучивания сосуды оставляют стоять неподвижно. В один из сосудов помещают термометр. Для определения срока сливания ила необходимо также знать удельный вес этой фракции. Такие данные для разных почв приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7

**Удельный вес илистой фракции различных почв по горизонтам
(составлено по Айдиняну, 1960)**

Наименование горизонтов почв	Подзолистые и серые лесные	Черноземы	Каштановые, сероземы и бурые лесные	Красноземы и желтоземы
Перегнойно-аккумулятивные горизонты	2,40	2,30	2,45	2,50
Иллювиальные горизонты	2,50	2,40	—	2,55
Рыхлые почвообразующие породы	2,45	2,45	2,50	2,65

В таблице 4.8. приведены интервалы времени, через которые нужно сливать верхний 7 см слой суспензии, в котором вся твердая фаза представлена частицами < 1 мкм. Таблица составлена на основании формулы Стокса с учетом современных данных о вязкости воды.

Таблица 4.8

**Интервалы времени, через которые нужно сливать верхний
7 см слой суспензии для отделения илистой фракции (< 1 мкм)
в зависимости от температуры и удельного веса фракции
(составлено по Айдиняну, 1960)**

Удельный вес фракции	Температура суспензии, °C		
	19	20	21
2,20	30 час. 37 мин.	29 час. 53 мин.	29 час. 10 мин.
2,25	29 час. 24 мин.	28 час. 41 мин.	28 час. 00 мин.
2,30	28 час. 16 мин.	27 час. 35 мин.	26 час. 55 мин.
2,35	27 час. 13 мин.	26 час. 34 мин.	25 час. 56 мин.
2,40	26 час. 15 мин.	25 час. 37 мин.	25 час. 00 мин.
2,45	25 час. 20 мин.	24 час. 43 мин.	24 час. 08 мин.

Слив производится в бутылки или банки емкостью 3–5 л сифоном, который делается из стеклянной трубки диаметром 1–1,5 см, согнутой в два колена разной длины на расстоянии 20–25 см друг от друга. Длина более короткого колена составляет 20 см, длинного — около 30 см. Короткий конец должен быть запаян, и на расстоянии 3–5 мм в нем делают 3–4 отверстия размером 1–2 мм, которые направлены кверху под некоторым углом. После каждого сливания суспензии сифон промывают дистиллированной водой. Поскольку в начале отмучивания концентрация суспензии может оказаться высокой, то во избежание засасывания крупных частиц при первом сливании сифон лучше погружать на меньшую глубину (6 см).

Отмучивание продолжается до полного просветления суспензии. Если нельзя организовать ежесуточное сливание, можно сливать илистую фракцию через промежуток времени, вдвое больший, чем указан в таблице, опуская конец сифона на глубину 14 см. Для большинства почв описанная однократная процедура не обеспечивает полного отделения илистой фракции. Поэтому оставшуюся после отделения илистой фракции суспензию подсушивают, и вновь повторяют разминание и ежесуточное сливание верхнего 7 см слоя. Иногда такую операцию повторяют трижды.

Слитую в бутылки или банки илистую фракцию коагулируют, добавляя по каплям насыщенный раствор CaCl_2 . Затем отмывают от избытка хлористого кальция путем диализа (см. ниже).

Чтобы получить хорошие ориентированные препараты илистых фракций, необходимо удалить из образца все вещества, которые способствуют образованию агрегатов из частиц глинистых минералов. Такими веществами являются карбонаты, гипс, легкорастворимые соли, органическое вещество, несиликатные соединения железа. Обычно карбонаты, гипс и легкорастворимые соли удаляются из образца еще перед выделением из него илистой фракции. Органическое вещество удаляют обработкой навески илистой фракции (2–3 г) 10 %-ным раствором H_2O_2 в фарфоровой чашке на водяной бане при нагревании до посветления образца (если в образце содержится большое количество органического вещества, обработку повторяют несколько раз). После обработки навеску многократно промывают дистиллированной водой и высушивают на воздухе.

Несиликатные соединения железа удаляют из образца илистой фракции по методу Мера и Джексона (Кора выветривания, 1963).

Незабуференный раствор H_2O_2 может вызывать хотя и кратковременное, но довольно сильное подкисление (на 1–3 единицы pH) суспензии.

пензий илистых фракций в кислых почвах и частичное растворение наиболее тонкодисперсных кристаллитов и прослоек гидроксидов Fe и Al в минералах группы почвенных хлоритов. Под влиянием сильного комплексообразователя (цитрат-иона), который входит в состав реактива Мера и Джексона, также может происходить частичное или полное растворение межпакетного материала в почвенных хлоритах (Григорьева, 1984). Поэтому желательно избегать предварительных химических обработок, если и без обработок образцы илистых фракций дают хорошие дифракционные спектры.

После обработки по методу Мера и Джексона приступают к насыщению образцов илистых фракций определенными катионами. Обычно рентгеновский анализ выполняют для образцов, насыщенных Mg^{2+} . Некоторые определения выполняются при насыщении илистых фракций K^+ и Li^+ . Насыщение можно проводить диализом в целлофановых пакетиках, помещаемых в большие сосуды (стеклянные стаканы на 3–4 л или большие кристаллизаторы), наполненные 1M растворами $MgCl_2$, KCl или LiCl. Навеску илистой фракции (200–300 мг для насыщения Mg^{2+} и 100–200 мг для насыщения K^+ и Li^+) насыпают на кусочек целлофана, предварительно размоченного в дистиллированной воде, размером 6х6 см, после чего края целлофана стягивают ниткой таким образом, чтобы илистая фракция оказалась в целлофановом пакетике. Пакетики с фракциями привязывают к стеклянной палочке, лежащей поперек стакана или кристаллизатора таким образом, чтобы они оказались погруженными в раствор соли. Для насыщения достаточно сменить раствор соли в сосуде 4–5 раз с интервалом в сутки. После насыщения образец отмывают дистиллированной водой от избытка солей в тех же сосудах. Для этого в сосуды заливают дистиллированную воду и многократно меняют ее до отсутствия реакции на Cl-ион.

Если количество илистой фракции достаточно, насыщение катионами и отмывку фракций можно проводить также на фильтре или центрифугированием, но обе эти операции приводят к большей потере ила, чем диализ.

Отмытые от избытка солей илистые фракции высушивают на воздухе, слегка растирают в агатовой ступке для получения однородной смеси и помещают в пакетик из кальки или хранят в стеклянном бюксе.

Ориентированные образцы илистых фракций для камерной съемки готовят следующим образом. Навеску илистой фракции подготавливают, как описано выше, смачивают водой до состояния крутой пасты и помещают в тиски между двумя полированными металлическими поверхностями (брусками, пластинами и т. п.). Чтобы паста не

прилипала к металлу, можно использовать прокладки из кальки, смоченной машинным маслом. Тиски зажимают, в результате чего кусок пасты превращается в пластинку. Пластинку режут пополам, половинки кладут одна на другую и снова помещают в тиски (эту операцию повторяют 4–5 раз для лучшей ориентации глинистых частиц). Толщину пластинки доводят до 0,1–0,2 мм. После этого пластинку режут лезвием на иголки длиной 8–10 мм, шириной примерно 0,2 мм и толщиной, равной толщине пластинки. Следует резать пластинку в слегка влажном состоянии (в противном случае она будет ломаться и крошиться). Полученные иголки закрепляют в центре столика для образца в рентгеновской камере.

Ориентированные препараты илистых фракций для рентген-дифрактометрии готовят следующим образом (Корнблум и др., 1972). 100 мг подготовленного ила помещают в агатовую ступку и смешивают с 1–2 каплями дистиллированной воды до получения однородной крутой пасты. После этого добавляют 2,1 мл дистиллированной воды и очень осторожно растирают пасту пестиком. Такое соотношение ила и воды обеспечивает концентрацию суспензии, близкую к оптимальной величине — около 5 %. Очень важно при растирании пасты в воде получить совершенно однородную суспензию без комочков на дне ступки. После взмучивания 7 капель такой суспензии равномерно пипеткой наносят на стекло размером 25×25 мм. Чтобы суспензия хорошо легла на стекло, оно должно быть тщательно вымыто горячей хромовой смесью, затем дистиллированной водой и высушено. Если предполагается провести количественную или полуколичественную оценку содержания компонентов по данным рентген-дифрактометрии, недопустимо отклонение размеров стекол от указанной величины. После приготовления исходных образцов (на 1–2 стеклах) в оставшуюся суспензию добавляют одну каплю глицерина (количество глицерина может быть увеличено в зависимости от степени дисперсности и минералогического состава образца), после чего суспензия перемешивается и на такое же стекло наносится 7 капель суспензии с глицерином. Рентгеновская съемка насыщенных глицерином препаратов необходима для идентификации минералов группы монтмориллонита.

Затем нанесенную на стекло суспензию высушивают. Высушивание препаратов следует проводить медленно, что способствует лучшей ориентации глинистых частичек параллельно поверхности стекла. Высушивание проводят на воздухе, стекла с суспензией неплотно прикрывают часовыми стеклами или чашками Петри. Между поверхностью стола и краем часового стекла или краем чашки Петри должен

оставаться зазор 4–5 мм. Такой прием обеспечивает высыхание препаратов при комнатной температуре в течение 16–20 часов. Не следует помещать исходные и насыщенные глицерином препараты под одно часовое стекло (или чашку Петри). Поверхность стола, на которой будут сушиться препараты, должна быть строго горизонтальной (проверяется по уровню). В противном случае суспензии осядут на стекла не равномерно, а стекут к одному краю.

Прокаливание ориентированных образцов проводится в муфеле с терморегулятором при температуре 350° и 550° в течение 2 часов. Для равномерного нагрева желательно помещать образцы в центр муфельной печи.

4.3.6. Диагностика основных групп глинистых минералов

Принципы и методы диагностики основных групп глинистых минералов, которые рассматриваются в настоящем разделе, изложены в ряде отечественных и зарубежных монографий и учебных пособий (Рентгеновские методы..., 1965; Горбунов, 1978, Физико-химические методы, 1980; Рентгенография..., 1983; Dixon, 1989; Moore, Reynolds, 1997; Dixon, Schultze, 2002 и др.).

Минералы группы каолинита. Присутствие в образце собственно каолинита надежно устанавливается на дифрактограммах по целочисленной серии рефлексов 001, кратных межплоскостному расстоянию 0,715 нм. Это отражение не изменяется при насыщении каолинита глицерином, а также при нагревании при 350°, но полностью исчезает на рентгенограммах образцов, прокаленных при температуре 550°, поскольку при этой температуре происходит полное разрушение кристаллической решетки (рис. 4.15, табл. 4.9).

В почвенных объектах каолинит может быть представлен разновидностями с различной степенью упорядоченности кристаллической решетки. Неупорядоченность решетки чаще всего бывает связана с беспорядочным смещением слоев параллельно оси *b* и с изменением ориентировки двухслойных пакетов относительно друг друга.

Удобным приемом для определения степени упорядоченности каолинита является получение небазальных отражений в области углов от 6,5 до 12° (для Cu K_α -излучения). Хорошо окристаллизованные каолиниты дают в этой области набор рефлексов, соответствующий межплоскостным расстояниям 0,446, 0,436, 0,418, 0,413 и 0,385 нм. Каолиниты с разупорядоченной решеткой не дают ни одного из этих отражений, кроме широкой диффузной полосы в области 0,448 нм.

Таблица 4.9

**Диагностически важные значения межплоскостных
расстояний для основных групп глинистых минералов (в нм)
и дифракционные индексы отражений**

Минерал	Препарат					
	насыщен Mg^{2+} , исходный	насыщен Mg^{2+} , обработан глицерином	насыщен Mg^{2+} , прокален при 350°	насыщен Mg^{2+} , прокален при 550°	насыщен K^+ , исходный	насыщен Li^+ , прокален при 300°, обработан глицерином
1	2	3	4	5	6	7
Каолинит	0,71 (001) 0,35 (002) 0,148 (060)	0,71 (001) 0,35 (002) 0,148 (060)	0,71 (001) 0,35 (002) 0,148 (060)	отражения отсутствуют	не приме- няется	не приме- няется
Галлуазит	1,00 (001) 0,50 (002) 0,148 (060)	>1,00	0,76 (001) 0,38 (002) 0,148 (060)	отражения отсутствуют	то же	то же
Диоктаэдр- ический иллит	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (003) 0,150 (060)	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (003) 0,150 (060)	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (003) 0,150 (060)	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (003) 0,150 (060)	то же	то же
Триоктаэдр- ический иллит	1,00 (001) 0,33 (003) 0,153 (060)	1,00 (001) 0,33 (003) 0,153 (060)	1,00 (001) 0,50 (003) 0,153 (060)	1,00 (001) 0,50 (003) 0,153 (060)	то же	то же
Диоктаэдр- ический вермикулит	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004) 0,150 (060)	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004) 0,150 (060)	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (003) 1,50 (060)	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (003) 0,150 (060)	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (003) 0,150 (060)	
Диоктаэдр- ический монтмо- рилонит	1,44 (001) 0,72 (002) 0,47 (003) 0,36 (004) 0,150 (060)	1,77 (001) 0,88 (002) 0,45 (003) 0,150 (060)	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (004) 0,150 (060)	0,96 (001) 0,48 (002) 0,32 (004)	*)	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (004) 0,150 (060)

1	2	3	4	5	6	7
Бейделлит	то же	то же	то же	то же	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (003) 0,150 (060)	1,77 (001) 0,88 (002) 0,45 (003) 0,150 (060)
Хлорит триоктаэ- дрический	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004) 0,153 (060)	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004) 0,153 (060)	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004) 0,153 (060)	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004) 0,153 (060)	не приме- няется	не приме- няется
Почвенный хлорит	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004)	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004)	1,0-1,4 (001)	>1,0 (001)	>1,0	не приме- няется

*) Сжатие решетки до 1,0 нм при насыщении калием наблюдается только у вы-
сокозарядных монтмориллонитов.

Галлуазит, обладая в отличие от каолинита преимущественно трубчатой формой частиц, значительно хуже образует ориентированные агрегаты. Вследствие этого на его рентгенограммах обычно регистрируются как базальные, так и небазальные рефлексы, причем первые имеют довольно широкий профиль и завышенное по сравнению с каолинитом значение d_{001} — около 0,72–0,73 нм. Некоторые природные галлуазиты содержат больше воды, чем каолинит, и характеризуются интенсивным рефлексом при 1,01 нм и отсутствием рефлекса 0,72 нм. После высушивания таких галлуазитов при 110° рефлекс 1,01 нм исчезает и появляется рефлекс дегидратированного галлуазита (метagalлуазита) — 0,72 нм.

Определенные трудности возникают при идентификации каолиновых минералов по рентгенограммам в том случае, если в составе изучаемых образцов присутствуют хлориты, поскольку указанные отражения каолинита совпадают с рефлексами второго и четвертого порядков хлоритовых минералов. В этих случаях следует прибегать к иным методам прямой диагностики каолинита и хлорита. Наиболее распространенным является прокаливание и обработка подогретой 10 %-ной соляной кислотой (Рентгеновские методы изучения..., 1965). Следует иметь в виду, что в теплой разбавленной HCl растворяются не все хлориты, а только тонкозернистые триоктаэдрические железисто-магнезиальные разновидности этой группы.

Один из приемов диагностики минералов группы каолинита основан на их способности реагировать с NaOH. В результате обработки 30 %-ной NaOH, высушивания при 115 °C и отмывания водой каолинит переходит в гидросодалит $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с четкими интенсивными пиками 0,635, 0,325, 0,281, 0,256, 0,210 нм и т. д. В случае дегидратированного галлуазита образуется гидросодалитовая фаза с широкими размытыми рефлексам (Рентгенография..., 1983).

Еще один метод диагностики минералов каолининовой группы, основан на способности некоторых полярных органических соединений внедряться в межслоевые промежутки каолининовых минералов. К ним относятся мочевины, карбамид, диметилсульфоксид (ДМСО), демитилформамид, гидразин. Эти соединения, обладая ярко выраженными полярными свойствами при небольших размерах, образуют водородные связи с поверхностями каолининовых слоев; ацетаты щелочных металлов могут внедряться между слоями каолинита, увеличивая его межплоскостное расстояние от 0,715–0,720 нм до 1,0–1,4 нм. Этот процесс называют «интеркаляцией». Для интеркаляции чаще всего применяется ДМСО, обладающий высокой реакционной способностью и меньшей токсичностью по сравнению с другими органическими веществами. После насыщения (погружения в ДМСО на сутки или длительного растирания с этим реактивом) межплоскостное расстояние каолинита становится равным 1,12 нм, что регистрируется интенсивным рефлексом на дифрактограмме (у каолининовых минералов становятся интенсивными только нечетные порядки базальных отражений — 001, 003, 005). Следует отметить, что легко взаимодействуют с органическими веществами каолиниты, обладающие вполне упорядоченной кристаллической структурой. Прокаленный при 300° галлуазит не образует комплекса с ДМСО, что позволяет отличать его от каолинита (Рентгенография..., 1983; Moore, Reynolds, 1997).

Минералы группы слюд и гидрослюд. На рентгенограммах собственно слюдистые минералы диагностируются по отражениям первого и третьего порядков от серии базальных плоскостей с межплоскостными расстояниями, равными соответственно 1,0 и 0,33 нм. Эти отражения не изменяются при прокаливании и насыщении минералов глицерином, так как слюды обладают прочной стабильной решеткой и не способны к межпакетной адсорбции воды и полярных жидкостей (рис. 4.15., табл. 4.9). Гидрослюди (иллитовые) минералы за счет дефектов структуры могут иметь несколько большие межплоскостные расстояния и не вполне целочисленную серию отражений. При прокаливании базальные межплоскостные расстояния иллитов несколько

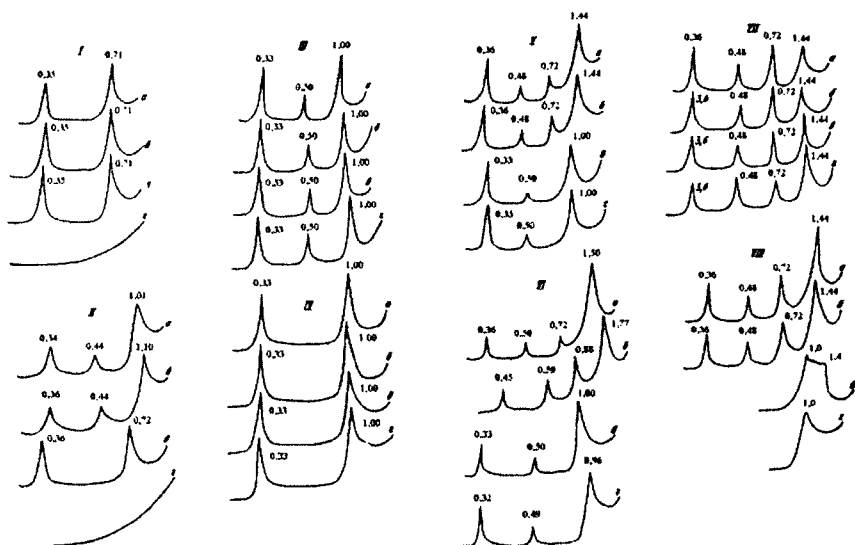


Рис. 4.15. Рентген-дифрактограммы насыщенных Mg образцов наиболее распространенных глинистых минералов: I — каолинит, II — галуазит, III — диоктаэдрическая слюда, IV — триоктаэдрическая слюда, V — вермикулит, VI — монтмориллонит, VII — хлорит, VIII — почвенный хлорит, а — исходный образец, б — обработанный глицерином, в — прокаленный при 350°, г — прокаленный при 550°, цифры на кривых — нм

уменьшаться вследствие потери воды гидратированными межслоевыми катионами.

Характер заполнения октаэдров в слюдистых и гидрослюдистых минералах может быть определен из соотношения интенсивностей рефлексов первого и второго порядков от серии базальных плоскостей. Как видно из таблицы 4.10, в диоктаэдрических слюдах отношение I_{001}/I_{002} равно 2 или несколько меньше. При заполнении октаэдров только Mg^{2+} оно приближается к 7, при заполнении октаэдров Fe^{2+} , это отношение приближается к 16.

Определить принадлежность иллитов к ди- или триоктаэдрической серии можно также по отражениям от плоскостей (0k0) или, снимая неориентированные препараты и получая небазальные (общие) отражения. В зависимости от параметра решетки по оси b диоктаэдрические слюды дают отражения 020 и 060 соответственно 0,446 и

Таблица 4.10

**Отношение интенсивностей рефлексов
первого и второго порядков для иллитов с различными
катионами в октаэдрах (рассчитано по величинам
структурных амплитуд, приведенных в книге
«Рентгеновские методы...», 1965)**

Состав октаэдрического слоя	I_{001}/I_{002}
4Al	0,8
3Al + 1Fe	2,9
2Al + 2Fe	10,9
1Al + 3Fe	68,1
6Mg	7,2
5Mg + 1Fe	38,7
2Mg + 4Fe	50,0
6Fe	16,2

0,150 нм, а триоктаэдрические слюды — 0,458 и 0,153 нм соответственно.

Минералы группы вермикулита. На рентгенограммах исходных воздушно-сухих образцов Mg-вермикулиты дают интенсивное отражение первого порядка от базальной серии плоскостей, соответствующее межплоскостному расстоянию 1,44 нм и серию базальных рефлексов с наиболее сильными рефлексами 4-го и 5-го порядков, соответственно 0,36 и 0,288 нм. Са-вермикулит в воздушно-сухом состоянии при обычной комнатной температуре и нормальной влажности воздуха содержит в межслоевом пространстве двойные слои молекул воды, но в отличие от Mg-вермикулита, имеет большее значение d_{001} , равное 1,498 нм. У Na-вермикулита при тех же условиях стабильной является разновидность с одинарными слоями воды с d_{001} , которое для различных образцов изменяется в пределах 1,194–1,22 нм. Насыщение глицерином не изменяет величины базальных межплоскостных расстояний Mg-вермикулитов. У вермикулитов, насыщенных Са, с более низким слоевым зарядом, может иметь место разбухание. Прокаливание при

350° и 550° вызывает сжатие решетки по оси c до 1,0 нм вследствие выхода молекулярной воды из межпакетных позиций (рис. 4.15, табл. 4.9). Ди- и триоктаэдрические вермикулиты хорошо различаются на дифрактограммах по отражениям 060, которые соответствуют межплоскостным расстояниям 0,150 нм для диоктаэдрических и 0,153 нм для триоктаэдрических структур.

Значительная часть вермикулитовых минералов обладает способностью к необменной сорбции из растворов ионов K^+ и NH_4^+ . При этом наблюдается образование слюдоподобных структур и сжатие решетки до величины 1,0 нм.

Минералы группы монтмориллонита. Благодаря низкому заряду трехслойных пакетов базальные межплоскостные расстояния минералов монтмориллонитовой группы лабильны. Они могут изменяться в зависимости от обменного катиона и степени гидратации образца. Межплоскостные расстояния увеличиваются при насыщении образца глицерином или этиленгликолем. В воздушно-сухом состоянии насыщенные Mg^{2+} образцы минералов монтмориллонитовой группы дают отражение, соответствующее межплоскостному расстоянию 1,50 нм и целочисленную серию рефлексов. Монтмориллониты с Na^+ в поглощающем комплексе имеют межплоскостное расстояние 1,24 нм, с Ca^{2+} — 1,55 нм. После обработки образца глицерином межплоскостное расстояние Mg-монтмориллонита увеличивается до 1,77 нм, и возникает новая целочисленная серия отражений, кратных этой величине.

При прокаливании образца молекулярная вода выходит из межслоевых промежутков, что приводит к сокращению межплоскостных расстояний по оси c до 0,96–0,97 нм с появлением соответствующих отражений более высоких порядков. Интенсивность рефлекса 001 при этом значительно уменьшается (рис. 4.15, табл. 4.9).

Ди- и триоктаэдрические монтмориллониты различаются так же, как и слюдистые и вермикулитовые минералы, по отражениям, равным 0,150 и 0,153 нм соответственно для ди- и триоктаэдрических монтмориллонитов.

Р. Грин-Келли (цит. по Рентгенография..., 1983.) предложил методику определения преимущественной локализации отрицательного заряда в октаэдрическом или тетраэдрическом слое для отнесения минералов группы монтмориллонита соответственно к собственно монтмориллониту или бейделлиту. Эта методика заключается в том, что испытуемый ориентированный образец (освобожденный от аморфных силикатов и гидроксидов железа) насыщают Li и прокаливают при 200–300° в течение 10–12 час. Затем его насыщают глицерином и сни-

мают рентгенограмму. Если после такой обработки минерал сохраняет способность к набуханию, т. е. дает на рентгенограмме отражение 1,77 нм, минерал относится к бейделлиту. Если же минерал сжимается необратимо и после обработки глицерином на рентгенограмме обнаруживается отражение, соответствующее величине межплоскостного расстояния 0,96–0,97 нм, то этот минерал относится к собственно монтмориллонитам с зарядом в октаэдрическом слое.

На основании свойств монтмориллонита фиксировать (необменно поглощать) ионы K^+ Ч. Уивер (Weaver, 1958) предложил тест, который позволяет диагностировать высоко- и низкозарядные монтмориллониты. Если исходный базальный рефлекс 001 монтмориллонита после насыщения K^+ смещается к 1,0 нм, это является признаком высокого заряда решетки. Если аналогичная обработка приводит к сжатию решетки только до 1,24–1,25 нм, минерал относят к низкозарядному.

Минералы группы хлоритов. Хлоритовые минералы рентгенографически хорошо идентифицируются по базальному межплоскостному расстоянию 1,40 нм и целочисленной серии рефлексов. Магнезиальные хлориты дают интенсивные отражения первых пяти порядков. Хлориты, богатые железом, дают сравнительно слабые отражения 001, 003 и 005 и сильные — 002 и 004.

В отличие от монтмориллонита и вермикулита межплоскостное расстояние хлоритов, благодаря наличию добавочного октаэдрического слоя между трехслойными пакетами не изменяется при насыщении образца глицерином или после прокаливания (рис. 4.15, табл. 4.9). У некоторых высокожелезистых хлоритов при температурной обработке d_{001} немного уменьшается до 1,36–1,38 нм за счет несовершенства структуры добавочного октаэдрического слоя (гидратации, замещения Mg^{2+} на Fe^{2+} или Fe^{3+}). При этом резко увеличивается интенсивность отражения 001, а рефлексy более высоких порядков чаще всего исчезают. У магнезиальных и алюминиевых хлоритов все отражения сохраняются без изменений после прокаливании.

Также как и трехслойные силикаты, ди- и триоктаэдрические хлориты различаются по величине d/n , равной соответственно 0,150 нм в диоктаэдрических и 0,153–0,154 нм в триоктаэдрических структурах.

Почвенные хлориты. Эти минералы на рентгенограммах ориентированных препаратов в исходном состоянии дают отражение 1,44 нм и целочисленную серию рефлексов более высоких порядков. В большинстве случаев межплоскостные расстояния по оси c не изменяются при насыщении глицерином.

Наиболее важным диагностическим показателем для почвенных

хлоритов является положение рефлекса первого порядка на дифрактограммах прокаленных образцов. Наличие в межpacketных промежутках фрагментов добавочного октаэдрического слоя препятствует полному сжатию кристаллической решетки до 1,0 нм при прокаливании образца. Поэтому на рентген-дифрактограммах препаратов, прокаленных при 350°, почвенные хлориты диагностируются по отражениям $> 1,0$, но $< 1,4$ нм. Прокаливание при 550° вызывает дальнейшее сжатие кристаллической решетки по оси c (рис. 4.15, табл. 4.9).

В зависимости от степени заполнения межpacketных промежутков фрагментами добавочного октаэдрического слоя, условно выделяют три группы почвенных хлоритов, которые легко различить по рентген-дифрактограммам препаратов, прокаленных при 350°. К первой группе относятся минералы начальной степени хлоритизации. Они диагностируются по асимметричному отражению 1,0 нм с пологим спадом в сторону малых углов. Ко второй группе относятся минералы средней степени хлоритизации. Они дают на рентген-дифрактограммах диффузное рассеяние в области 1,0–1,4 нм. К третьей группе относятся почвенные хлориты высшей степени хлоритизации, т. е. с наиболее полным заполнением межpacketных пространств фрагментами добавочного октаэдрического слоя. Они диагностируются по индивидуальному пику в области 1,0–1,4 нм (рис. 4.16).

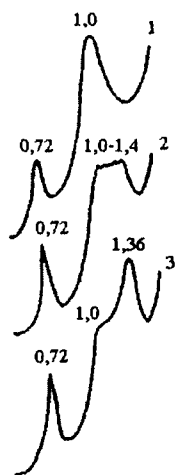


Рис. 4.16. Рентген-дифрактограммы почвенных хлоритов в образцах, прокаленных при 350°: 1 — начальной степени хлоритизации, 2 — средней степени хлоритизации, 3 — высокой степени хлоритизации

4.3.7. Рентгеновская диагностика смешанослойных образований

Так как смешанослойные минералы представляют собой чередование слоев различного типа в направлении нормали к этим слоям, изучение и идентификация этой группы глинистых минералов проводится только по базальным отражениям. (Шлык, 1991). Межплоскостные расстояния (d/n) и интенсивности рефлексов (I) зависят от типа компонентов и характера переслаивания.

Диагностические свойства отдельных пакетов в составе смешанослойных минералов существенно не отличаются от диагностических свойств пакетов соответствующих индивидуальных минералов. Поэтому применение различных обработок образцов — насыщение органическими жидкостями, прокаливание, насыщение различными катионами, теоретически позволяет по данным рентгеновского анализа установить природу компонентов, из которых состоят смешанослойные минералы.

Безошибочно диагностируются упорядоченные смешанослойные структуры, в которых по определенному закону чередуются слои разных типов. Высота элементарной ячейки данной структуры равна сумме высот слоев разных типов. Некоторые авторы считают, что полностью упорядоченные смешанослойные минералы следует рассматривать как индивидуальные (Moore, Reynolds, 1997).

На рентген-дифрактограммах таких минералов имеются целочисленные серии базальных отражений. Например, на дифрактограмме насыщенного глицерином ректорита — упорядоченного смешанослойного иллит-монтмориллонита, в котором два компонента присутствуют в равных пропорциях, и чередование пакетов осуществляется по закону АБАБАБ..., видны четкие отражения, кратные 2,78 нм (1 нм пакет слюды и 1,78 нм пакет монтмориллонита, насыщенного глицерином) — 2,78; 1,39; 0,93; 0,695; 0,556; 0,463; 0,308 нм и т. д. (рис. 4.17).

Значительно более сложную задачу представляет собой идентификация по рентгенограммам неупорядоченных смешанослойных структур, в которых чередуются слои двух и более компонентов, причем чередование может осуществляться полностью хаотично, а может обнаруживать тенденцию к упорядоченности. Дифрактограммы неупорядоченных смешанослойных образований всегда характеризуются нецелочисленной серией базальных отражений.

Принципы расшифровки рентгенограмм полностью неупорядоченных смешанослойных минералов были сформулированы Мерин-

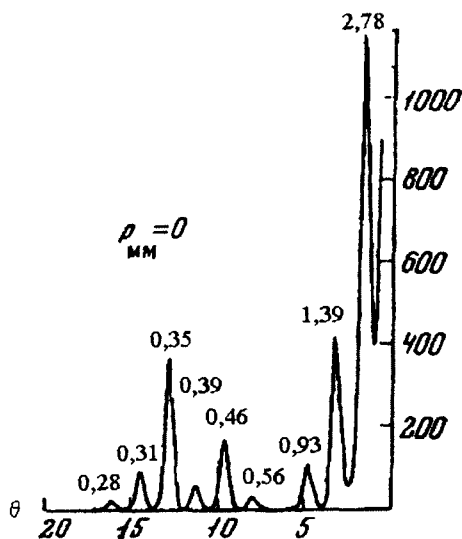


Рис. 4.17. Рентген-дифрактограмма насыщенного глицерином ректорита

гом (Mering, 1949, цит. по Moog, Reynolds, 1997) и заключаются в следующем. При дифракции рентгеновского луча от двухкомпонентной смешанослойной структуры происходит образование широкого рефлекса за счет наложения соседних дифракционных максимумов от пакетов индивидуальных минералов. Например, если смешанослойный минерал состоит из пакетов иллита и монтмориллонита, на дифрактограмме препарата, насыщенного глицерином или этилен-гликолем можно ожидать появления рефлекса в области между 1,0 нм (рефлекс с индексом 001 иллита) и 0,89 нм (рефлекс с индексом 002 монтмориллонита). Таким отражениям присваивается двойной индекс — 001/002. Второй такой широкий рефлекс появится в области между 0,5 нм (отражение с индексом 002 иллита) и 0,59 нм (рефлекс с индексом 003 монтмориллонита), соответственно этому рефлексу присваивается индекс 002/003. При этом, чем выше содержание одного из компонентов в составе смешанослойной структуры, тем ближе будет положение дифракционного максимума к таковому для этого компонента как индивидуального минерала. В рассмотренном примере с увеличением доли иллита в смешанослойном минерале отражение 001/002 будет приближаться к 1,0 нм, а отражение 002/003 — к 0,5 нм.

Использование этого простого принципа при расшифровке рентгеновских дифракционных спектров илистых фракций почв и почвообразующих пород далеко не всегда возможно по ряду причин. Во-первых, смешанослойные минералы в почвах могут быть представлены структурами, состоящими из трех и более компонентов. Во-вторых, очевидно, что даже в двухкомпонентных смешанослойных минералах при содержании одного из индивидуальных компонентов, существенно превышающем 50 %, должно наблюдаться явление сегрегации, — т. е. должны быть блоки, состоящие из пакетов одного минерала, что сильно влияет на дифракционные спектры. В-третьих, во многих случаях в смешанослойных структурах в пределах одного и того же кристаллита часть пакетов индивидуальных минералов может чередоваться упорядоченно, а часть — неупорядоченно, что также затрудняет расшифровку дифракционных картин. Кроме того, илистые фракции почв и пород почти всегда полиминеральны, и поэтому возможно наложение на отражения от смешанослойных минералов рефлексов от индивидуальных минералов.

При расшифровке рентген-дифрактограмм смешанослойных минералов многие авторы успешно используют математический метод расчета интерференционной функции с помощью Фурье-преобразования (Дьяконов, 1962, Градусов, 1976, Дриц, Сахаров, 1976, Moor, Reynolds, 1997 и др.). Этот метод дает прямую и наглядную информацию о том, пакеты каких индивидуальных минералов и в каких сочетаниях встречаются в составе исследованных смешанослойных структур. Вместе с тем, использование этого метода имеет существенное ограничение — для расчета интерференционной функции необходимо получить от каждого исследуемого смешанослойного минерала достаточно большое число отражений, что при полиминеральном составе илистых фракций почв далеко не всегда возможно.

Широко распространенным приемом диагностики смешанослойных минералов по рентген-дифрактограммам является сопоставление полученной экспериментально дифракционной картины с теоретически рассчитанной для предполагаемой модели переслаивания индивидуальных компонентов. Принципы расчета рентген-дифрактограмм различных смешанослойных минералов и соответствующие расчетные дифракционные картины приведены в ряде отечественных и зарубежных руководств (Дриц, Сахаров, 1976, Mc Ewan, 1958, Dixon, Weed, 1989, Moor, Reynolds, 1997 и др.). Но даже самые полные руководства едва ли могут включить дифракционные спектры от всех без исключения смешанослойных структур, т. к. разнообразие последних бесконечно велико, учитывая возможность варьирования числа компонентов, пропор-

ции, степени упорядоченности и сегрегации пакетов индивидуальных минералов. В цитированных выше и других литературных источниках наиболее полно представлены модельные дифракционные спектры для смешанослойных иллит-монтмориллонитов, как имеющих наиболее широкое распространение в природе.

В составе илистых фракций почв, развитых на рыхлых четвертичных породах суглинисто-глинистого состава, одним из преобладающих компонентов являются смешанослойные минералы, дающие на рентгенограммах исходных препаратов в Mg-форме отражения в области 1,45–1,5 нм и близкую к целочисленной серию рефлексов. При прокаливании наблюдается сжатие решетки до 1 нм. При насыщении глицерином появляется отражение в области 1,8–1,9 нм, а иногда и более (дифракционные спектры этого минерала имеются на многих рисунках в главе 6). Очевидно, этот минерал было бы неправильно относить к собственно монтмориллониту, т. к. последний при насыщении глицерином характеризуется рефлексом 1,77 нм и целочисленной серией рефлексов. Этот минерал нельзя также отнести к полностью разупорядоченному иллит-монтмориллониту, т. к. в этом случае следовало бы ожидать появления отражений в области $> 1,0$, но $< 1,77$ нм, чего не наблюдается.

Б. П. Градусов (1976) рассматривает минерал с указанными дифракционными характеристиками как смешанослойный иллит-монтмориллонит с элементами сегрегации, — т. е. с блоками иллитовых и монтмориллонитовых пакетов, и в ряде случаев с тенденцией к упорядоченности. Б. П. Градусов показал, что точное положение рефлекса в области $> 1,8$ нм при насыщении глицерином или этилен-гликолем не имеет четкой зависимости от числа иллитовых пакетов в составе смешанослойного минерала и предложил следующее объяснение формирования этого рефлекса. При наличии в структуре тенденции к упорядоченности, т. е. определенного содержания пакетов с межплоскостным расстоянием 2,77 нм, взаимодействие рефлекса от этих пакетов с отражением от пакетов монтмориллонита даст рефлекс в области между 1,77 и 2,77 нм. Если в составе смешанослойного минерала в заметном количестве присутствуют блоки, состоящие из двух или трех иллитовых пакетов, происходит взаимодействие рефлекса от монтмориллонита (1,77 нм) с отражением от этих блоков (2 или 3 нм), и в результате появляется рефлекс в области 1,77–2 или 1,77–3 нм.

В составе илистых фракций многих почв минерал с межплоскостным расстоянием $> 1,8$ нм свойственен в большей степени верхним горизонтам и вниз по профилю постепенно замещается монтморилло-

нитом, дающим отражение 1,77 нм. На этом основании можно предполагать, что само образование блоков иллитовых пакетов и упорядоченно чередующихся иллитовых и монтмориллонитовых пакетов является результатом процессов почвообразования, в частности — процесса иллитизации (более подробно процесс иллитизации рассмотрен в главах 5 и 6). Это предположение, несомненно, нуждается в экспериментальной проверке.

4.3.8. Количественный анализ глинистых минералов

Два метода количественного определения глинистых минералов в тонкодисперсных фракциях почв, которые получили широкое распространение в нашей стране и которыми пользуются и в настоящее время, основаны на оценке соотношения интенсивностей базальных отражений отдельных минералов на дифрактограммах ориентированных препаратов.

В лаборатории минералогии Почвенного Института им. Докучаева (Чижикова, 1974) и в ряде других организаций для оценки процентного содержания глинистых минералов в тонкодисперсных фракциях почв используют несколько видоизмененный метод Бискайя (Biskaye, 1965). При применении этого метода расчет количественного содержания минералов ведется по дифрактограмме насыщенного глицерином образца. Относительные интенсивности отражений оцениваются как площади соответствующих рефлексов от линии фона. Принимается, что площадь 0,7 нм рефлекса пропорциональна содержанию каолинита и хлорита, 1,0 нм — содержанию иллитов, 1,8 нм рефлекс — содержанию разбухающего минерала. Сумма площадей 0,7 нм, 1,0 нм, 1,4 нм и 1,8 нм рефлексов принимается за 100 %. В этом случае содержание каолинита и хлорита равно:

$$C \%_{\text{каолинита}} = \frac{K_1 I_{0,7 \text{ нм}}}{I_{0,7 \text{ нм}} + I_{1,0 \text{ нм}} + I_{1,8 \text{ нм}}} \times 100$$

Соответственно для иллита и монтмориллонита

$$C \%_{\text{иллита}} = \frac{K_2 I_{1,0 \text{ нм}}}{I_{0,7 \text{ нм}} + I_{1,0 \text{ нм}} + I_{1,8 \text{ нм}}} \times 100$$

$$C \%_{\text{монтмориллонита}} = \frac{K_3 I_{1,8 \text{ нм}}}{I_{0,7 \text{ нм}} + I_{1,0 \text{ нм}} + I_{1,8 \text{ нм}}} \times 100$$

Чаще всего значения коэффициентов K_1 , K_2 и K_3 принимают равными соответственно 4, 2 и 1, хотя эти величины могут изменяться в зависимости от химического состава минерала в конкретном образце.

С помощью планиметра измеряют площади дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов, насыщенных этилен-гликолем, в области 1,7–1,8 нм, 1 нм и 0,7 нм, которые отвечают вкладам интенсивностей от первого базального рефлекса от разбухающих минералов монтмориллонитовой группы (001), иллита (001), каолинита (001) в сумме с хлоритом (002) соответственно. Затем вычисляют коэффициенты относительных вкладов интенсивностей (КОИ). По значениям КОИ рассчитывают, согласно методике Р. Бискайя (Biscaye, 1965), величины процентов площадей дифракционных пиков от их суммы.

Если в образце присутствуют упорядоченные смешанослойные минералы, дающие самостоятельные отражения, площадь соответствующих рефлексов также измеряется и суммируется с площадями остальных отражений, после чего по такой же схеме рассчитывается процентное содержание смешанослойного минерала.

На факультете Почвоведения МГУ и в некоторых других организациях широко используют методику определения содержания отдельных групп глинистых минералов, предложенную Э. А. Корнблумом (1972а) с некоторыми изменениями. В основе метода лежит предложенный Сато (Sato, 1959, цит. по Корнблуму, 1972а) принцип оценки увеличения интенсивности 1,0 нм отражения при прокаливании образца за счет сжатия 1,4 нм минералов с лабильными решетками. На дифрактограммах исходных препаратов от линии фона измеряются интенсивности (высоты) 1,0 нм дифракционных пиков ($H_{1,0 \text{ нм } 20^\circ}$), а на дифрактограммах образцов, прокаленных при 350° — интенсивности (высоты) 0,7 нм ($H_{0,7 \text{ нм } 350^\circ}$) и 1,0 нм ($H_{1,0 \text{ нм } 350^\circ}$) отражений. Линию фона проводят в виде прямой линии по основанию рефлекса 0,72 нм (рис. 4.18).

Величины интенсивностей пиков исправляются на LP-фактор (Лоренца-поляризационный) для монокристалла, учитывающий зависимость интенсивности рассеяния рентгеновского излучения от угла θ . Для этого умножают высоту 0,7 нм отражения на 1,5 (Порай-Кошиц, 1960). Высота 0,7 нм пика, исправленная на LP-фактор, суммируется с высотой 1,0 нм отражения на рентген-дифрактограммах прокаленных при 350° препаратов. Содержание трех основных групп глинистых минералов определяют следующим образом. Содержание иллитов — по интенсивности 1,0 нм пика на рентген-дифрактограммах исходных препаратов, отнесенной к полученной сумме.

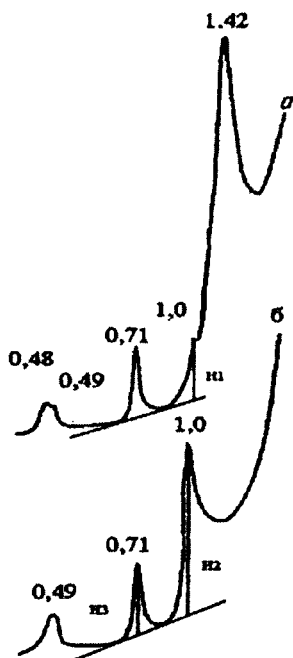


Рис. 4.18. Рентген-дифрактограммы илистой фракции гор. А2 иллювиально-железистого подзола: а — исходный образец, б — образец, прокаленный при 350°; H1 — интенсивность (высота) 1,0 нм дифракционного пика исходного образца ($H_{1,0 \text{ нм } 20^\circ}$); H2 — интенсивность (высота) 1,0 нм пика прокаленного образца при 350° ($H_{1,0 \text{ нм } 350^\circ}$); H3 — интенсивность (высота) 0,7 нм пика прокаленного при 350° образца ($H_{0,7 \text{ нм } 350^\circ}$)

$$C \%_{\text{иллита}} = \frac{H_{1,0 \text{ нм } 20^\circ}}{H_{0,7 \text{ нм } 350^\circ \text{ испр.}} + H_{0,1 \text{ нм } 350^\circ}} \cdot 100$$

Процентное содержание каолинита определяют по интенсивности 0,7 нм отражения, исправленной на LP-фактор и отнесенной к той же сумме:

$$C \%_{\text{каолинита}} = \frac{H_{0,7 \text{ нм } 350^\circ \text{ испр.}}}{H_{0,7 \text{ нм } 350^\circ \text{ испр.}} + H_{0,1 \text{ нм } 350^\circ}} \cdot 100$$

Содержание минералов с лабильными решетками (монтмориллонита вместе с вермикулитом) определяется двумя способами: либо по раз-

ности между 100 % и суммой иллита и каолинита либо по приращению высоты пика 1,0 нм ($\Delta H_{1,0\text{ нм}}$), отнесенному к сумме интенсивностей 0,7 нм и 1,0 нм пиков на дифрактограммах прокаленных препаратов.

$$C \%_{\text{монтмориллонит+вермикулит}} = \frac{\Delta H_{1,0\text{ нм}}}{H_{0,7\text{ нм } 350^\circ \text{ вып.}} + H_{0,1\text{ нм } 350^\circ}} \cdot 100$$

Каждая из описанных методик количественного определения содержания глинистых минералов имеет свои преимущества и недостатки. Методика, используемая в Почвенном Институте им. В. В. Докучаева, основана на оценке площадей рефлексов, а не их интенсивности, и такой подход является принципиально более правильным (Шлыков, 1991). Однако, в тех случаях, когда 1,8 нм отражение регистрируется на рентгенограмме в виде диффузного рассеяния в малоугловой области, а также при высоком содержании аморфных веществ и при возможном наложении дифракционных максимумов, точный промер площадей рефлексов по дифракционным кривым вызывает определенные трудности. Преимуществом этой методики является возможность раздельного количественного определения монтмориллонита и вермикулита, а также смешанослойных минералов.

Несомненным достоинством методики Э. А. Корнблюма является быстрота и хорошая воспроизводимость результатов за счет промера не площадей, а интенсивностей рефлексов от прямой линии фона, проходящего через основание дифракционного максимума 0,72 нм. Преимуществом этой методики является также определение содержания минералов каолиновой группы по интенсивностям 0,7 нм пика на дифрактограммах прокаленных при 350° образцов. Расчет содержания каолинита по дифрактограммам исходных препаратов по методике, принятой в Почвенном институте, дает завышенные результаты вследствие наложения на 0,7 нм рефлекс каолинита отражений второго порядка лабильных минералов с величинами d/n , равными 1,4 нм.

О хорошей воспроизводимости результатов, получаемых по модифицированному методу Э. А. Корнблюма, свидетельствуют следующие данные (Соколова, 1985). Из образца илистой фракции готовили 10 препаратов, в каждом из них определяли содержание основных групп глинистых минералов: каолинита, иллита и лабильных минералов. Кроме того, один из препаратов снимали по 10 раз в исходном состоянии и после прокаливании. По результатам промеров интенсивностей рефлексов в нем проводили 10 определений тех же основных групп глинистых минералов. Результаты определения обрабатывали

статистически. Интенсивности рефлексов измеряли от прямой, проведенной по основанию 0,7 нм пика.

При десятикратной съемке одного и того же образца варьирование результатов характеризовалось следующими параметрами:

Минерал	M	σ	V	m
Каолинит	20	1,05	5,3	0,32
Иллит	42	1,59	3,8	0,50
Монтмориллонит + вермикулит	38	1,79	4,7	0,56

При изготовлении из одного образца 10 препаратов варьирование результатов было несколько большим, особенно для каолинита и лабильных минералов, что отразилось на величинах статистических параметров:

Минерал	M	σ	V	m
Каолинит	20	1,70	8,5	0,53
Иллит	43	1,94	4,5	0,61
Монтмориллонит + вермикулит	37	1,85	5,0	0,58

Сравнение приведенных статистических характеристик показывает, что варьирование результатов связано как с неоднородностью образца, так и с недостаточно стабильным режимом дифрактометра. Обозначив экспериментально устанавливаемую величину дисперсии σ_3 , дисперсию, связанную с неоднородностью образца $\sigma_{ан1}$, и дисперсию, обусловленную нестабильностью работы прибора (т. е. возникающую в процессе съемки) $\sigma_{ан2}$, и, пользуясь правилом сложения дисперсий, можно написать уравнение:

$$\sigma_3^2 = \sigma_{ан1}^2 + \sigma_{ан2}^2$$

Подставляя в это уравнение полученные величины σ_3 (при съемке 10 образцов) и $\sigma_{ан2}$ (при десятикратной съемке одного образца), получаем величины $\sigma_{ан1}$ для каждого минерала, связанные с неоднородностью образца:

Минерал	$\sigma_{ан1}$
Каолинит	1,16
Иллит	1,24
Монтмориллонит + вермикулит	0,22

Таким образом, существенный фактор варьирования результатов — это неоднородность состава препаратов, которая частично связана с эффектом сегрегации в процессе приготовления суспензии и нанесения ее на стекло. Известно, что в составе илистых фракций каолинит и иллит имеют более крупные частицы, чем разбухающие минералы монтмориллонитовой группы. Вследствие разной скорости оседания частиц различного размера трудно добиться полной однородности суспензии как в агатовой ступке, так и в пипетке, из которой суспензия наносится на стекло.

Вместе с тем, методика количественного определения основных групп глинистых минералов Э. А. Корнблума имеет ряд недостатков. Эта методика не позволяет определить содержание минералов группы хлоритов в виде индивидуальных минералов или пакетов в составе смешанослойных структур. При наличии в образце хлоритов существенно искажаются также величины процентного содержания каолинита, так как на отражение первого порядка каолинитовых минералов налагается отражение второго порядка хлоритов. Недостатком указанной методики является также невозможность раздельного определения монтмориллонита и вермикулита. По этой методике нельзя определить содержание смешанослойных минералов, причем лабильные 1,4 нм пакеты определяются совместно с монтмориллонитом и вермикулитом, которые также сжимаются до 1,0 нм при прокаливании образца и вносят определенный вклад в интенсивность 1,0 нм максимума на дифрактограммах прокаленных образцов. При проведении линии фона в виде прямой по основанию максимума 0,72 нм в большинстве случаев получаются относительно завышенными величины содержания иллитов и лабильных минералов и соответственно — относительно заниженными величины содержания каолинита в сумме с хлоритом.

За рубежом, особенно в США, в 60-80-е годы прошлого века широко использовалась методика Алексиадиса и Джексона (Alexiades, Jackson, 1966), основанная главным образом на селективном растворении определенных групп глинистых минералов. Согласно этой методике для определения содержания «межпакетного алюминия» в почвенных хлоритах и каолинита образцы илистых фракций прокаливают в течение 4 часов при 400 и 525° соответственно, затем обрабатывают их 0,5 н NaOH. Определяют содержание кремния и алюминия, растворившихся в 0,5 н NaOH после прокаливания. Содержание каолинита рассчитывают по количеству алюминия, дополнительно растворившегося в щелочи после прокаливания при 525° по формуле:

$$\% \text{ каолинита} = \frac{Al_2O_3}{39,5} \times 100,$$

где 39,5 — процент содержания Al_2O_3 в каолините.

Процентное содержание иллитов рассчитывают, исходя из валового содержания K_2O в илистой фракции, количество вермикулита — по снижению ЕКО при насыщении образца К по сравнению с ЕКО образца в Mg-форме, количество хлорита — по данным термического анализа с учетом содержания других компонентов.

Преимуществом методики Алексиадиса и Джексона является хорошая воспроизводимость результатов, недостатком — большая трудоемкость и не всегда адекватная оценка содержания минералов, т. к. почвенные глинистые минералы часто характеризуются плохой окристаллизованностью, высокой дисперсностью и, соответственно, — повышенной растворимостью в тех или иных реагентах по сравнению со стандартными образцами.

Современные зарубежные методики количественного определения глинистых минералов в полиминеральных образцах, так же, как и принятые в нашей стране, основаны на оценке интенсивности или площади соответствующих отражений, но учитывают большее число факторов, влияющих на эти величины, и используют элементы математического моделирования для разложения дифракционного спектра на индивидуальные пики (Moog, Reynolds, 1997).

В заключение отметим, что ни один из существующих методов не обеспечивает достаточную точность определения отдельных групп глинистых минералов в илистых фракциях, выделенных из почв. Это объясняется тем, что и интенсивности, и площади рефлексов зависят не только от процентного содержания минералов, но и от их дисперсности, окристаллизованности и химического состава, который для одного и того же минерала может варьировать в достаточно широких пределах в связи с проявлением изоморфизма в различных кристаллографических позициях. Поэтому во многих случаях результаты расчета процентного содержания отдельных групп глинистых минералов как по интенсивностям, так и по площадям рефлексов, имеют скорее сравнительную, чем абсолютную ценность (если соблюдаются одинаковые условия съемки).

4.3.9. Рентгеновская диагностика некоторых неглинистых компонентов тонкодисперсных фракций почв

Почти все неглинистые компоненты тонкодисперсных почвенных фракций, кроме рентгеноаморфных аллофанов, имеют кристаллическую структуру и поэтому могут быть однозначно диагностированы по данным рентгеновского анализа. При этом для диагностики большинства неглинистых минералов достаточно использовать рентгенограммы только исходных препаратов, не прибегая к прокаливанию образцов и каким-либо специальным обработкам.

Палыгорскит. Идентификация палыгорскита требует определенного опыта. Этот минерал дает только одно интенсивное отражение — 1,04–1,05 нм, другие максимумы — 0,64; 0,542; 0,446–0,448; 0,424; 0,367; 0,320–0,324 нм почти в 5–10 раз слабее. Палыгорскит трудно определить в присутствии гидрослюд или смешанослойных минералов с большим количеством гидрослюдистых пакетов. Нагревание при 550–600 °С в течение 1 час. приводит к полной разупорядоченности структуры палыгорскита. На дифрактограмме остается широкий размытый рефлекс в области 0,92–1,03 нм, остальные рефлексы исчезают.

Сепиолит в воздушно-сухом состоянии характеризуется одним максимумом в области 1,205–1,22 нм и целой серией слабых рефлексов: 0,450; 0,431; 0,374; 0,335; 0,257 нм. Прокаливание при 550–600 °С резко уменьшает интенсивность основного максимума и смещает его к 1,04–1,05 нм.

Имоголит обнаруживается по наличию широких дифракционных максимумов при 1,4–1,8 нм и 0,7–0,9 нм в исходных образцах и появлению 1,8–1,9 нм максимума при нагревании до 350° (Yoshinaga et al, 1984).

Минералы гидроксидов Fe и Al (гетит, гиббсит, лепидокрокит). В таблице 4.3.12 приведены величины межплоскостных расстояний дифракционных максимумов для этих минералов.

При нагревании гидроксиды Fe и Al теряют воду с образованием новых минералов. Лепидокрокит при нагревании до 230–280° образует маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гематит при дальнейшем нагревании до 400–500 °С. Гетит образует гематит — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который дает широкие пики. Нагревание до 900 °С приводит к хорошо окристаллизованному гематиту с острыми пиками. Гиббсит при нагревании от 150 до 200 °С изменяется вначале до бемита $\gamma\text{-AlO(OH)}$, а затем — до соединения $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. В таблице 4. 12 приведены данные межплоскостных расстояний минералов после прокаливании.

Таблица 4.11

**Дифракционные данные
для лепидокрокита, гетита и гиббсита
(составлено по Moore, Reynolds, 1997)**

Лепидокрокит		Гетит		Гиббсит	
d, нм	I	d, нм	I	d, нм	I
0,626	100	0,498	12	0,485	100
0,329	90	0,418	100	0,437	70
0,247	80	0,338	10	0,432	50
0,236	20	0,269	35	0,336	17
0,209	20	0,258	12	0,318	25
0,194	70	0,249	10	0,246	25
		0,245	50	0,238	55
		0,225	14	0,216	27
				0,205	40

Таблица 4.12

**Дифракционные данные для лепидокрокита,
гетита и гиббсита после прокаливании при 300 °С
(составлено по Moore, Reynolds, 1997)**

(Лепидокрокит) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		(Гетит) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		(Гиббсит) $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	
d, нм	I	d, нм	I	d, нм	I
0,590	5	0,367	35	0,452	30
0,482	5	0,269	100	0,238	70
0,373	5	0,251	75	0,212	80
0,340	5	0,220	25	0,190	30
0,320	10	0,184	30		
0,295	30				
0,251	100				

Кварц. Основные диагностические данные для кварца приведены в таблице 4.13.

Таблица 4.13

Диагностические данные для кварца
(составлено по Moore, Reynolds, 1997)

d, нм	I	d, нм	I
0,427	22	0,197	4
0,334	100	0,181	14
0,245	8	0,167	4
0,228	8	0,165	2
0,223	4	0,154	9
0,212	6	0,145	1

Глава 5. Процессы образования, трансформационных изменений, разрушения и перемещения глинистого материала в почвах

5.1. Глинистый материал почв как блок «памяти» о процессах функционирования биосферы

В. О. Таргульяном (Таргульян и др., 1989, 1996) разработано понятие о педосфере (почвенной оболочке Земли) как специфическом структурном ярусе биосферы суши, накапливающем и длительно сохраняющем устойчивые твердые продукты (органические, минеральные, органо-минеральные) функционирования биосферы, которые закономерно распределяются по глубине и площади суши, образуя непрерывный «запоминающий» ярус биосферы. Разные компоненты почв и материнских пород обладают различной способностью к «запоминанию».

С этой точки зрения большой интерес представляет глинистый материал почвы, как наиболее химически активный и реакционно-способный минеральный компонент почв и пород, в наибольшей степени способный изменяться под влиянием внешних условий, прежде всего биоты, и «запоминать», таким образом, воздействие процессов функционирования биосферы.

«Запоминающая» способность глинистых минералов почв интересна для почвоведов еще и тем, что некоторые изменения глинистых минералов происходят необратимо, и признаки этих изменений могут сохраняться в профиле в течение неопределенно долгого времени, в отличие от изменений многих других почвенных характеристик, которые быстро «стираются» в ходе последующей эволюции.

Почвенная «память» глинистого материала, который почва наследует от материнской породы, в данной главе не рассматривается, так как значительная часть глинистых минералов почвообразующих пород имеет негипергенное происхождение, и их образование связано с разнообразными постмагматическими процессами и с условиями седиментогенеза и диагенеза.

В биосфере одновременно протекает множество разнообразных процессов взаимодействия биоты с другими поверхностными оболоч-

ками Земли — литосферой, атмосферой и гидросферой. Накопленный к настоящему времени наукой опыт изучения глинистого материала в почвах свидетельствует о том, что совокупное влияние многообразных процессов функционирования биосферы на глинистые минералы почв реализуется в основном опосредованно — через состав почвенных растворов, определяющий направление и скорость изменения минералов. Это значит, что в «памяти» глинистого материала почв «записываются», прежде всего, определенные характеристики почвенного раствора.

Теоретической основой при изучении взаимодействия минералов с почвенными растворами являются законы термодинамики равновесных систем и химической кинетики (Гаррелс, Крайст, 1968, Lindsay, 1979, Lasaga, Kirkpatrick, 1981, Karathanasis, 2002 и др.).

Реализация обоих подходов для почвенных систем встречает определенные трудности по ряду причин. Во-первых, не всегда удастся правильно написать проходящую в почве реакцию изменения минерала, так как не для всех компонентов почвы известны химические формулы: например, практически невозможно написать реакцию растворения минерала в фульвокислоте, поскольку формула последней точно не известна. Во-вторых, имеющиеся в справочниках термодинамические константы относятся к чистым стандартным минералам, в то время как минералы, реально встречающиеся в почве, могут иметь несколько иной состав, и, соответственно, другие термодинамические характеристики. В-третьих, состав почвенного раствора — весьма лабильное почвенное свойство, сильно изменяющееся в пространстве и во времени, в том числе и по сезонам года.

Поэтому для термодинамических и кинетических расчетов приходится пользоваться усредненными данными по составу растворов или ставить специальные эксперименты, в которых в лабораторных условиях достигается равновесие (или квазиравновесное состояние) между жидкой фазой и твердой фазой конкретного почвенного образца, и обе фазы анализируются. Очевидно, что в этом случае варьирование состава почвенного раствора можно не учитывать, но система в целом получается далекой от реальной почвы, в которой функционирует биота, и никогда не достигается такого узкого соотношения почва : раствор, как в большинстве лабораторных опытов.

Несмотря на указанные сложности и ограничения, совпадение экспериментальных данных с результатами, рассчитанными по термодинамическим и кинетическим моделям для ряда конкретных реакций позволяет применять оба подхода и широко использовать их

при изучении изменения минералов под влиянием процесса почвообразования.

В почвах, не подвергшихся сильному антропогенному влиянию, три компонента почвенного раствора играют наибольшую роль в изменении глинистых минералов, и именно их воздействие, прежде всего, «записывается в памяти» глинистого материала: 1) концентрация угольной кислоты; 2) концентрация органических кислот; 3) концентрация и формы соединений элементов, входящих в состав кристаллических решеток глинистых минералов — Si, Al, Fe, Mg и K. При этом роль угольной кислоты особенно велика в почвах, имеющих слабокислую реакцию, так как в условиях кислой реакции H_2CO_3 слабо диссоциирует на H^+ и HCO_3^- ; в почвах, имеющих кислую реакцию, особенно велика роль неусредненных органических кислот, концентрация и способность к диссоциации которых определяет важнейшую характеристику почвенного раствора — величину pH. Кроме того, органические анионы вступают в реакцию с элементами, составляющими кристаллическую решетку глинистых минералов, прежде всего с Fe и Al, образуя растворимые комплексы, способные мигрировать вниз по профилю почвы.

Содержание и формы соединений в растворе химических элементов, входящих в состав кристаллических решеток глинистых минералов, контролируют их термодинамическую устойчивость. Особенно большое значение в этом смысле имеет концентрация в растворе K^+ , которая определяет возможность трансформационных изменений иллитов в лабильные структуры и обратного процесса — иллитизации лабильных силикатов (Корнблум, 1978).

Все рассмотренные характеристики почвенного раствора являются результатом деятельности биоты в определенных гидротермических условиях. Величина P_{CO_2} в почвенном воздухе, контролирующая концентрацию H_2CO_3 , зависит от интенсивности дыхания живых организмов и интенсивности разложения растительных остатков и на несколько порядков превышает P_{CO_2} атмосферы. Содержание и состав низко- и высокомолекулярных органических кислот минеральных компонентов в почвенном растворе органогенных горизонтов также контролируется характером высшей растительности, составом опада, микробиоты и особенностями водного и теплового режима почв. Величина pH почвенного раствора, помимо названных причин, может изменяться за счет прямых поступлений протонов из корней растений при некомпенсированном поглощении ими катионов и анионов, что неоднократно доказано экспериментально (Smiley, 1974, Барбер, 1988 и др.).

Процессы образования и изменения глинистого материала в почвах в результате функционирования биосферы условно можно разделить на 4 группы: 1) синтез глинистых минералов (в широком понимании термина «глинистые минералы»); 2) трансформационные изменения слоистых глинистых силикатов; 3) разрушение глинистых минералов; 4) механическое перемещение и изменение физического состояния (главным образом степени дисперсности) глинистых минералов. В большинстве почвенных типов указанные 4 группы процессов протекают не изолированно, в определенных сочетаниях друг с другом.

Первые 3 группы процессов прямо или косвенно контролируются функционированием биоты, т. к. функционирование живых организмов и особенности процессов их разложения после отмирания определяют состав почвенного раствора, особенно в верхних почвенных горизонтах. По мере просачивания почвенного раствора вниз по профилю его состав изменяется в связи с уменьшением роли биологического фактора и за счет взаимодействия с материалом нижележащих горизонтов.

Каждая из указанных четырех групп процессов может быть охарактеризована рядом параметров: определенным уровнем иерархической организации от микропроцессов (МП) до элементарных почвенных процессов (ЭПП) в понимании В. О. Таргульяна, определенными механизмами, определенной способностью к «записи в памяти» глинистого материала, «характерными глубинами», т. е. определенным положением в той или иной части почвенного профиля, характерной скоростью, своими собственными диагностическими критериями и специфическим влиянием на функционирование биоты (Таргульян и др., 1989, 1996).

Эти вопросы в отношении каждой из указанных четырех групп процессов обсуждаются в последующих разделах данной главы.

5.2. Синтез глинистых минералов

Синтез глинистых минералов (глинистых минералов в широком смысле слова, т. е. не только слоистых силикатов, но и тонкодисперсных гидроксидов Fe и Al, аллофанов и имоголита) — это процесс их осаждения из почвенного раствора, который может сопровождаться или не сопровождаться кристаллизацией осадка с образованием соответственно окристаллизованных или аморфных соединений.

Анализ массового материала по минералогическому составу или-

стых фракций почв бореального пояса позволяет заключить, что в почвах внетропических регионов синтез собственно глинистых минералов, т. е. тонкодисперсных слоистых силикатов или вообще не происходит или имеет крайне ограниченное распространение. Этот вывод сделан на основании сходства рентген-дифракционных спектров илистых фракций горизонтов Вt текстурно-дифференцированных почв, в том числе и бурых лесных, в которых теоретически предполагалась возможность синтеза глинистых минералов, с рентгеновскими спектрами илистых фракций почвообразующих пород тех же профилей (Соколова, 1985, Соколова, Дронова, 1983). Трудно предположить, чтобы в процессе почвообразования из растворов синтезировались бы такие же минералы, как в породе, с такими же кристаллохимическими характеристиками и примерно в тех же пропорциях.

Вместе с тем, ряд глинистых минералов был синтезирован в течение нескольких недель или месяцев при комнатной температуре и атмосферном давлении (Polzer et al, 1967, Harder, 1973, 1974 и др.) в условиях лабораторных опытов из растворов, содержащих Si, Mg, K и другие компоненты кристаллических решеток. В одном из экспериментов синтез монтмориллонита из продуктов выветривания базальта наблюдали при выращивании на них соевых бобов и не регистрировали при посеве пшеницы в тех же условиях (Easterwood et al, 1991).

Противоречие между результатами, касающимися синтеза глинистых минералов в нативных почвах и данными по этому поводу, полученными в условиях лабораторных опытов, можно объяснить совокупным влиянием нескольких факторов.

Во-первых, в большинстве опытов использовали высокие концентрации ионов — компонентов кристаллических решеток, которые в почвенных растворах, как правило, не достигаются. Например, синтез иллита в опытах Хардера (Harder, 1974) проходил при концентрации K^+ 500 мг/л, что на 1–2 порядка превышает величины, присущие почвенным растворам. Концентрации Si и Mg, близкие к тем, которые использовали при синтезе глин, иногда наблюдаются в гидроморфных содовых солонцах (Структура, функционирование..., 1974), но в этом случае присутствие в растворе анионов сильных кислот, прежде всего SO_4^{2-} , препятствует образованию октаэдрического слоя, т. к. сульфат-ион занимает место в координационной сфере Al.

Во-вторых, процессу кристаллизации любого вещества способствуют условия длительного слабого пересыщения раствора, чего в почвах, как правило, не наблюдается из-за постоянно изменяющихся тем-

пературы, влажности и других факторов, определяющих состав и концентрацию компонентов в почвенных растворах.

Поэтому можно считать, что синтез из растворов собственно глинистых минералов, т. е. тонкодисперсных слоистых силикатов, в почвах бореального пояса или отсутствует или имеет весьма ограниченное распространение.

В то же время, в некоторых почвах внетропических областей в определенных горизонтах наблюдается синтез, т. е. осаждение из почвенного раствора, рентгеноаморфных и плохо окристаллизованных продуктов типа аллофанов, протоимоголитового комплекса и имоголита, т. е. синтез глинистого материала в широком смысле слова. Исследования, проведенные в последние десятилетия, показали, что эти аморфные и слабо окристаллизованные минералы образуются в иллювиальных горизонтах подзолов, подбуров, в горизонтах В бурых лесных почв и в других почвенных типах (Farmer, Frazer, 1973, 1982, Бызова, 1989 и др.) причем их образованию способствует богатство исходной породы легковыветривающимися минералами.

При выветривании этих минералов в условиях кислой реакции и промывного водного режима освобождающиеся щелочные и щелочноземельные катионы выносятся, а остающиеся в растворе способные к полимеризации молекулы H_4SiO_4 и гидроксокомплексы Al соосажаются, формируя аллофаноподобные рентгеноаморфные минералы, имоголит и переходное между ними образование — протоимоголитовый комплекс.

Образование имоголита можно представить себе следующим образом. Вначале за счет полимеризации гидроксокомплексов Al в растворе формируются фрагменты октаэдрической сетки, к которой присоединяются кремнекислородные тетраэдры, формирующие участки тетраэдрической сетки. В некоторой части тетраэдров Si может быть замещен Al, и возникающий в этом случае отрицательный заряд компенсируется поглощенными катионами.

В главе 3 в разделе 3.2.3 уже указывалось, что синтез аллофанов, имоголита и протоимоголитового комплекса осуществляется преимущественно при значениях pH 5–7, при мольных отношениях Al:Si в почвенном растворе, равных 2–3, и при низком содержании в растворе органического вещества и ряда неорганических лигандов, особенно фосфат- и сульфат-ионов. Поэтому наличие в составе твердой фазы почв аллофанов, имоголита и протоимоголитового комплекса можно рассматривать как «память» о соответствующем составе почвенного раствора и соответствующих значениях pH.

Синтез аллофанов, имоголита и протоимоголитового комплекса представляет собой процесс, соответствующий иерархическому уровню ЭПП, состоящему по меньшей мере из двух МП: полимеризации гидроксокомплексов Al и присоединения кремнекислородных тетраэдров к фрагментах октаэдрической сетки.

Сведения о скорости образования аллофанов, имоголита и протоимоголитового комплекса в литературе немногочисленны. В единичных работах по этому вопросу показано, что рентгеноаморфные соединения могут появиться в иллювиальных горизонтах песчаных подзолистых почв уже в первые сотни лет, т. е. на этапах становления почвенного профиля (Горбунов и др., 1963). Поскольку для образования этой группы минералов необходимо присутствие в растворе достаточных концентраций Si и Al, можно заключить, что скорость формирования этих минералов и масштабы их накопления в почвенном профиле будут контролироваться содержанием в почвообразующей породе неустойчивых легковыветривающихся минералов.

Что касается характерных глубин и горизонтов, в которых накапливаются рентгеноаморфные и плохо окристаллизованные силикаты, то эти глубины различны в разных почвенных типах. В бурых лесных почвах и подбурях эти минералы могут присутствовать по всему профилю, в альфегумусовых подзолах они накапливаются только в иллювиальных горизонтах (Бызова и др., 1989). Накоплению аллофанов и имоголита в подзолистых горизонтах препятствует кислая реакция и высокое содержание органического вещества, связывающего Al в комплексы.

В главе 3 в разделах 3.2.2 и 3.2.4 рассматривался вопрос о специфических сорбционных свойствах аллофанов и имоголита — их способности быть источником зависимой от pH ЕКО и зависимой от pH кислотности и поглощать анионы в условиях кислой среды.

Аллофаны, имоголит и протоимоголитовый комплекс в большинстве случаев формируются в почвах в ходе почвообразовательного процесса, и, пользуясь терминологией В. О. Таргульяна (Таргульян и др., 1989, 1996), их можно отнести к новообразованным твердофазным продуктам функционирования биосферы.

Диагностируют процесс образования этих минералов обычно по его результату, — т. е. по наличию аллофанов, имоголита и протоимоголитового комплекса в составе твердой фазы почвы в том случае, если эти компоненты отсутствуют в почвообразующей породе. В целях диагностики широко используют методы растровой электронной микроскопии и селективного растворения.

5.3. Трансформационные изменения глинистых минералов

Трансформационные изменения глинистых минералов — это совокупность таких изменений их кристаллических решеток, при которых изменяется химический состав и величина заряда, но сохраняется окристаллизованность минерала и его принадлежность к подклассу слоистых силикатов.

Наиболее широко распространенными в почвах процессами трансформационных изменений являются: превращение слюд в лабильные минералы, образование почвенных иллитов по лабильным минералам и образование почвенных хлоритов.

5.3.1. Трансформационные изменения слюд в лабильные минералы

Основные представления о трансформационных изменениях слюд в лабильные минералы были разработаны И. И. Гинзбургом (1954) и М. Л. Джексон (Jackson, 1965) и позже развиты в многочисленных работах отечественных (Корнблум, 1978, Градусов, 1976, Чижикова, 1991 и др.) и зарубежных исследователей. В общей форме этот трансформационный ряд выглядит следующим образом:

слюда → иллит → вермикулит → монтмориллонит.

Как было сказано в разделе 2. 7, в пределах этого ряда трансформационные изменения осуществляются чаще всего через стадии смешанослойных минералов.

Для хлоритов также экспериментально доказана возможность их трансформационного изменения в вермикулит через стадию хлорит-вермикулитовых смешанослойных минералов (Congy, 1972, Ross, Kodama, 1976, Vain, 1977 и др.), хотя соответствующих фактических данных для этой группы минералов меньше, чем для слюд, и механизмы этого процесса исследованы в значительно меньшей степени.

Трансформация слюд через стадии смешанослойных минералов в лабильные структуры соответствует уровню ЭПП, состоящему как минимум из двух МП: замещения межпакетного К гидратированными катионами и механизма, обеспечивающего снижение заряда трехслойных пакетов. Механизм замещения межпакетного К чаще всего сводится к реакции катионного обмена, который можно рассматривать как МП и описывать соответствующими термодинамическими или

полуэмпирическими уравнениями Гапона, Вэнслоу, Никольского и др. (Орлов, 1995).

Появление лабильных минералов или смешанослойных структур с лабильными пакетами можно рассматривать как «память» о том, что отношение активности K^+ к активности других катионов в растворе ниже определенного уровня, контролируемого (в идеальном случае) термодинамической константой реакции обмена, т. е. коэффициентом селективности. Последний имеет разное численное значение для разных слюдистых силикатов и для разных стадий их превращения в лабильные минералы. За счет наличия энергетически различных сорбционных центров даже для одного и того же минерала реальный коэффициент селективности изменяется в зависимости от степени заполнения калием обменных позиций.

Механизм снижения заряда в процессе превращения слюдистых минералов в лабильные структуры пока недостаточно изучен. В условиях нейтральной реакции он сводится иногда к окислению октаэдрического Fe (если трансформируются триоктаэдрические железисто-магнезиальные слюды, Ismail, 1969) и тогда может рассматриваться как МП. В этом случае появление лабильных минералов как продуктов трансформации — это «память» не только об определенном соотношении K^+ и других катионов в растворе, но и об определенных окислительно-восстановительных условиях, которые, как известно, характеризуются величиной окислительно-восстановительного потенциала. Этот механизм весьма гипотетичен, т. к. окисление силикатного Fe триоктаэдрических слюд обычно сопровождается депротонированием решеточных гидроксильных групп (Veith, Jackson, 1974), поэтому в целом снижения заряда трехслойных пакетов может и не происходить. Кроме того, снижение заряда при образовании лабильных минералов наблюдается и в процессе трансформационных изменений флогопита и мусковита, не содержащих в решетке Fe.

Вероятно, еще один механизм снижения заряда заключается в протонировании решеточных кислородов в условиях кислой среды. Эта гипотеза косвенно подтверждается появлением в процессе почвообразования более низкозарядных лабильных минералов типа бейделлита в условиях более кислой среды и более высокозарядных структур в почвах, имеющих менее кислую реакцию (Соколова, 1985). Подобный механизм снижения заряда при воздействии на слюды кислых растворов рассмотрен в работе Васильева и Овчаренко (1977). Этот механизм включает протонирование кислородов прежде всего тех «дефектных» тетраэдров, в которых находится Al; в результате Al становится под-

вижным и переходит в межпакетные промежутки с изменением четверной координации на шестерную.

Таким образом, появление в составе тонкодисперсных фракций почв бейделлита и (или) вермикулита и бейделлитовых и вермикулитовых пакетов в составе смешанослойных минералов — это «память» о воздействии на слюдитые минералы почвенного раствора с определенным значением pH более низким (приблизительно < 4 в водной суспензии) при образовании бейделлита и более высоким (> 4) при образовании вермикулита. При этом в растворе концентрация ионов K^+ должна быть ниже определенной величины.

В литературе есть прямые экспериментальные свидетельства того, что характер трансформационных изменений слюд и хлоритов в лабильные минералы по-разному протекает в почвах, развивающихся в одинаковых условиях рельефа и климата на однотипных породах, но находящихся под разными растительными ассоциациями. Последние определяют состав органических веществ, продуцируемых в процессе жизнедеятельности биоты и при разложении растительных остатков.

Так, по данным Кемпбелла (Campbell, 1971), в почвах, близких к бурым лесным, образование бейделлита как продукта трансформации слюд, было строго приурочено к зоне распространения живых и отмерших корней красного бука. Джиемс (Giems, 1967) на основании обобщения массового материала по глинистым минералам в иллювиально-железистых и иллювиально-гумусово-железистых подзолах Скандинавии показал, что наличие в напочвенном покрове черники и брусники способствует трансформации жестких структур — слюд и хлоритов — до наиболее продвинутой стадии бейделлита. Очевидно, в рассмотренных примерах в «памяти» глинистого материала запечатлевается функционирование биогеоценоза совершенно определенного состава.

Рассмотренные механизмы формирования лабильных структур по слюдитым минералам — типичный пример биокосных взаимодействий, поскольку наиболее существенные характеристики почвенного раствора (pH, состав органических кислот, соотношение содержания катионов) являются прямым следствием деятельности биоты. Образованные в результате трансформационных изменений слюд лабильные силикаты можно рассматривать как сформированные *in situ* твердофазные остаточные продукты функционирования биосферы.

Скорость процесса перехода слюд в лабильные минералы зависит, прежде всего, от их исходного состава — она значительно выше для триоктаэдрических слюд, чем для диоктаэдрических структур за счет

разной ориентации ОН-групп в кристаллической решетке (см. раздел 2.2.4 в главе 2).

В литературе есть данные о скорости накопления лабильных минералов в составе илистых фракций почв хронорядов. Эта величина может быть равна или ниже скорости образования лабильных минералов в результате трансформации слюд и хлоритов, поскольку в почвах, наряду с образованием лабильных структур может идти их растворение. По данным для почв хроноряда, развитых на обогащенных гранитным материалом моренных отложениях в горно-луговой зоне Северного Кавказа, на этапе становления почвенного профиля от 0-момента до 300 лет скорость накопления лабильных минералов в процессе трансформационных изменений слюд и хлоритов измеряется сотыми долями процента от илистой фракции в год (табл. 5.1).

Такой порядок величин можно получить путем несложных расчетов, используя данные, приведенные в табл. 5.1, разделив приращение содержания лабильных минералов за определенный промежуток времени на соответствующее число лет (в данном случае приращение содержания лабильных минералов составило 3 % за первые 60 лет и 9 % за последующие 240 лет). Эти величины соответствуют десяти- и соты тысячным долям процента (сотни граммов на гектар) в пересчете на почву с учетом содержания ила и мелкозема в верхней полуметровой толще. Скорость распространения этого процесса вниз по профилю на этапе становления профиля измеряется миллиметрами в год (Геннадиев, Соколова, 1977).

Ближние величины скоростей формирования лабильных минералов по слюдам и проникновения этого процесса вглубь по профилю приведены для стадии формирования профиля подзолисто-глеевых почв Новой Зеландии (Mockma et al, 1973) и иллювиально-железистых подзолов Скандинавии (Giems, 1967).

Приведенные данные о скорости накопления в почвах лабильных минералов за счет трансформации слюд и хлоритов относятся к этапу становления почвенного профиля. В литературе практически отсутствуют величины для зрелых почвенных профилей, поскольку на этой стадии в почвах гумидных областей трансформация слюд и хлоритов и разрушение продуктов трансформации осуществляется с соизмеримыми скоростями, и накопления продуктов трансформации не происходит.

Процесс трансформации слюд и хлоритов в лабильные минералы диагностируют в почвах по его результатам — накоплению в составе тонких фракций почв новых кристаллических фаз — вермикулита,

Таблица 5.1

**Некоторые характеристики
почв Приэльбрусья на разновозрастных моренных отложениях
(составлено по Геннадиеву, Соколовой, 1977)**

Возраст, лет	Горизонт	Глубина, см	pH H ₂ O	>1 мм	<1 мкм	В составе илистой фракции				
						K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Иллиты	Лаб. минер.
0	C	0-5	6,4	70	3	5,7	3,8	10,4	57	15
60	A ₀ A1	0-5	5,6	43	5					
	BC1	5-25	5,7	72	8	5,7	2,8	7,0	57	18
	BC2	25-40	6,5	69	7					
300	A1	8-15	4,6	25	10	3,8	2,5	6,1	38	
	B1	15-40	4,7	65	7	5,1	3,2	9,2	51	27
	BC	75-95	5,2	64	6					
Зрелый профиль	A1	9-18	4,7	24	6	2,0	1,8	5,5	20	37
	B1	18-41	4,7	54	4	2,9	2,9	7,0	29	28
	B2	41-75	5,0	51	3	4,8	3,0	8,6	48	30
	BC	75-85	5,0	54	4	4,5	3,3	9,7	45	

бейделлита и смешанослойных минералов с вермикулитовыми и бейделлитовыми пакетами. Все эти минералы хорошо диагностируются по рентген-дифракционным спектрам, но диагностика процесса трансформации является однозначной только в том случае, если указанные минералы отсутствуют в составе илистых фракций почвообразующей породы.

5.3.2. Процесс иллитизации

Процесс иллитизации — это образование слюдоподобных минералов — иллитов — в результате необменного поглощения (фиксации) калия лабильными минералами (вермикулитом, наиболее высокоза-

рядными монтмориллонитами, лабильными пакетами смешанослойных структур). Как уже указывалось в разделе 2.2.2 в главе 2, закреплению К в межпакетных промежутках лабильных минералов способствует близость ионного радиуса K^+ размеру гексагональных пустот тетраэдрических сеток.

Экспериментально показано, что трансформация лабильных минералов в иллиты может осуществляться через стадию смешанослойных структур, в которых пакеты слюды (А) и лабильных минералов (Б) чередуются упорядоченно или с тенденцией к упорядоченности по законам АБАБ..., ААБААБ... или АААБАААБ... — в зависимости от количества фиксированного К (Rhoades, Coleman, 1967, Sawhney, 1969), причем при упорядоченном чередовании по закону АБАБ... возрастает сила связи между ионами K^+ и силикатными слоями (Basset, 1960).

Механизм формирования иллитов изучен недостаточно полно. Для образования иллита в кристаллической решетке исходной лабильной структуры должен не только закрепиться калий, но и возрасти заряд, так как иллиты по определению относятся к более высокозарядным слоистым силикатам, чем лабильные структуры (Минералы, 1992, Soil Mineralogy..., 2002 и др.). Механизм увеличения заряда при иллитизации не вполне ясен. Э. А. Корнблум (Корнблум и др., 1972а,б) предполагал, что это увеличение происходит за счет потери из кристаллической решетки Si, т. е. за счет частичного разрушения тетраэдрической сетки, однако прямые экспериментальные подтверждения этой гипотезы в литературе отсутствуют. Поэтому сейчас трудно сказать, соответствует ли процесс иллитизации уровню элементарных механизмов и микропроцессов или он более сложен и соответствует уровню ЭПП.

При термодинамическом описании процесса иллитизации неприменимы собственно уравнения катионного обмена, т. к. ион K^+ закрепляется в решетке необменно, поэтому чаще пользуются диаграммами равновесия, по которым устойчивость иллитов оценивается как функция активности K^+ в равновесном растворе (Гаррелс, Крайст, 1968). Применяя этот подход к оценке «запоминания» глинистым материалом почв процессов функционирования биосферы, можно заключить, что появление в почве вторичных «педогенных» иллитов — это «память» о том, что активность K^+ в почвенном растворе превышала определенную величину.

Установленная экспериментально величина pK для растворов, находящихся в равновесии с иллитом из месторождения Goose Lake, колеблется в диапазоне значений от 2,5 до 3 (Kittrick, 1984). При исполь-

зовании термодинамических расчетов для оценки устойчивости иллитов в почвах следует иметь в виду, что иллиты в твердой фазе почв и почвообразующих пород могут сильно отличаться от иллитов из месторождений по химическому составу и соответственно — по термодинамическим характеристикам.

Поскольку концентрация K^+ в растворе, особенно в верхних горизонтах, зависит, прежде всего, от количества этого иона, поступающего при разложении растительных остатков и поглощаемого биотой, образование почвенных иллитов контролируется преимущественно функционированием свойственной данной почве биоты. При этом растения поглощают калий из всей части почвенного профиля, в которой распространены корни растений, а разложение растительных остатков, во всяком случае, в почвах под лесом, осуществляется главным образом на поверхности почвы или в самых верхних почвенных горизонтах. Поэтому процесс иллитизации ограничен в основном верхними почвенными горизонтами.

Несколько иная ситуация наблюдается в почвах крупных понижений рельефа степной зоны, получающих дополнительное количество калия с талыми водами, стекающими с соседних повышенных участков, с поверхностным (Корнблюм и др., 1972, а,б), и, возможно, внутрипочвенным стоком. В таких почвах, например в лиманных солодах, происходит накопление иллитов не только в верхних горизонтах по сравнению с нижележащими, но и во всем профиле почв мезопонижий по сравнению с почвами окружающих повышенных элементов рельефа (Талызина и др., 1994, Гоголев и др., 1996). В последнем случае в «памяти» глинистого материала «записываются» не только происходящие *in situ* процессы функционирования биосферы, но и процессы перераспределения химических элементов (в данном случае — калия) в геохимических ландшафтах. Этот вопрос более подробно рассмотрен в главе 6.

Сведения о скорости процесса иллитизации в природных условиях на этапах, как становления почвенного профиля, так и эволюции зрелой почвы, весьма немногочисленны. В работе Тайса с соавторами (Tice et al., 1996) показано, что в заложенных в 1946 почвенных лизиметрах, заполненных бурой лесной почвой песчаного гранулометрического состава, за 40 лет содержание иллитов в илистой фракции в верхнем почвенном горизонте возросло на 23 % и на 5 % под насаждениями дуба и сосны соответственно. Это значит, что в скорости изменения глинистого материала почвы по-разному запечатлелось влияние различных растительных видов.

В многочисленных модельных лабораторных экспериментах образование вторичных иллитов по лабильным структурам проходило очень быстро (часы, дни, недели), но в большинстве этих опытов не воспроизводилось функционирование биоты, потребляющей K^+ из раствора и соответственно снижающей концентрацию этого иона в жидкой фазе и способной использовать, во всяком случае, частично, фиксированный калий. Сложность оценки скорости процесса иллитизации в реальных условиях связана, прежде всего, с тем, что во многих почвах скорость иллитизации соизмерима со скоростью трансформации слюд и иллитов в лабильные силикаты, и поэтому накопления иллитов в составе тонких фракций не происходит (Niederbrudde, 1976).

Образованные по лабильным минералам иллиты, также как и лабильные силикаты, сформированные по слюдам, являются твердофазными продуктами функционирования биосферы, но их едва ли можно рассматривать как «остаточные» продукты в полном смысле слова. Процесс иллитизации является аградационной трансформацией, при которой кристаллическая решетка дополняется материалом (ионами калия), поступившими в почвенный раствор из других почвенных компонентов, главным образом, из органического вещества почвы и выветривающихся калий-содержащих минералов и талых вод.

Диагностика процесса иллитизации затрудняется тем, что в большинстве почвообразующих пород иллиты присутствуют в значительных количествах, и раздельная идентификация минералов этой группы, сформированных в почве в результате иллитизации, и унаследованных от породы не всегда возможна при использовании обычных рентген-дифракционных спектров ориентированных препаратов и данных по величинам межплоскостных расстояний только для базальных рефлексов.

5.3.3. Образование почвенных хлоритов

Почвенные хлориты представляют собой минералы с переходной от 2:1 к 2:1:1 структурой, в которой трехслойные пакеты чередуются с прослойками гидроксида Al (реже — Fe), представляющими собой в кристаллическом отношении фрагменты добавочного октаэдрического слоя (см. раздел 2.6, в главе 2 и раздел 5.3.3 в главе 5).

Рассмотрение минералов группы почвенных хлоритов как «памяти» об определенных биокосных взаимодействиях представляет осо-

бенный интерес, поскольку эти минералы лишь в редких случаях обнаруживаются в составе тонких фракций материнских пород, но в больших количествах присутствуют в составе глинистого материала многих типов почв, являясь типичным продуктом почвообразования.

По поводу возможных механизмов образования таких минералов в почвах существуют три разные гипотезы, которые кратко освещены в разделе 2.6.3, а в данном разделе обсуждаются более подробно. Наибольшее распространение имеет мнение о том, что почвенные хлориты образуются за счет внедрения в межпакетные промежутки вермикулитов и монтмориллонитов мономерных гидроксокомплексов Al разной основности с их последующей полимеризацией в виде фрагментов добавочной октаэдрической сетки. Поскольку максимальная концентрация ионов $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{OH})^+_2$ в растворе имеет место при pH от 4 до 6, почвенные хлориты образуются именно в этом диапазоне величин pH. Эта точка зрения подкреплена многочисленными модельными экспериментами, в которых почвенные хлориты при pH от 4 до 6 легко получали при воздействии на суспензии лабильных минералов растворов AlCl_3 , нейтрализованных до отношения Al:OH около 3 (Clark, 1964, Carstea, 1968, Rich, 1968).

Работами Рейнджера (Ranger et al, 1991, 1994) экспериментально показано, что вермикулит, помещенный в верхние горизонты бурой лесной почвы через 1–3 года превращается в почвенный хлорит. Этот процесс сопровождается уменьшением ЕКО и способности к фиксации К. Такой характер трансформационных изменений вермикулита наблюдается только в тех почвах, где исследования с применением катионно-обменных смол выявляют высокую миграционную способность соединений Al.

Необходимым условием формирования хлоритоподобных структур является отсутствие или низкая концентрация в растворе неспецифических органических кислот с высокой комплексообразующей способностью (щавелевой, лимонной, салициловой), а также фульвокислот, поскольку эти кислоты способны растворять межпакетные прослойки гидроксида Al и Fe (Malcolm et al, 1969, Robert, Razzaghe-Karimi, 1975).

Вторая гипотеза (Blum, 1976) связывает процесс хлоритизации с поступлением Al в межпакетные промежутки из тетраэдрической сетки исходной кристаллической решетки в условиях кислой реакции, обеспечивающей возможность протонирования решеточных кислородов, освобождения Al из дефектных тетраэдров и изменения координации Al. Экспериментально показано, что такой процесс идет по три-

октаэдрическим слюдам при воздействии на них органических кислот с относительно невысокой комплексообразующей способностью — молочной, уксусной, гидроксibenзойной и др. Эти кислоты являются донором протонов, присоединяющихся к кислородам тетраэдрической сетки, но не оказывают растворяющего действия на Al, освобождающийся из тетраэдров (Robert, Razzaghe-Karimi, 1975).

Наконец, третья гипотеза объясняет процесс образования хлоритоподобных структур частичным растворением в процессе почвообразования добавочного октаэдрического слоя совершенных 2:1:1 — хлоритов (Чижикова, 1981).

Не отрицая полностью возможность протекания такого процесса в почвах, тем более, что он воспроизводится в некоторых лабораторных экспериментах (Makumbi, Herbillon, 1972), мы считаем два первых механизма более распространенными, поскольку содержание почвенных хлоритов в составе тонких фракций в большинстве почвенных типов не коррелирует с количеством 2:1:1 хлоритов в составе тонких фракций почвообразующих пород (Григорьева и др., 1986). Кроме того, почвенные хлориты распространены в кислых почвах со значениями pH от 4 до 6, что соответствует первым двум гипотезам, в то время как в условиях лабораторного эксперимента структуры, близкие почвенным хлоритам, были получены при воздействии на 2:1:1 хлоритов щелочных растворов.

В пользу первой гипотезы несомненно свидетельствует цитированный выше опыт Рейнджера (Ranger et al., 1991). Поэтому в дальнейшем при оценке соответствующих механизмов с точки зрения их «запоминания» глинистым материалом почвы анализируются только первые две гипотезы. Очевидно, что в соответствии с первой гипотезой процесс образования почвенных хлоритов можно рассматривать как ЭПП, состоящий по меньшей мере из двух микропроцессов: 1) внедрения ионов $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ в межпакетные промежутки лабильных структур и 2) полимеризации указанных гидроксокомплексов в виде фрагментов добавочной октаэдрической сетки.

Если рассматривать образование почвенных хлоритов с точки зрения второй гипотезы, процесс хлоритизации в целом также можно оценить как соответствующий уровню ЭПП, поскольку он состоит из нескольких микропроцессов: протонирования решеточных кислородов, освобождения Al из дефектных тетраэдров, его миграции в межпакетные промежутки, гидролиза и полимеризации образовавшихся гидроксокомплексов.

Исходя как из первой, так и из второй гипотезы, наличие почвен-

ных хлоритов в составе тонких фракций почв можно рассматривать как «память» об определенном кислотно-основном состоянии системы почва — раствор, характеризующейся величинами pH от 4 до 6 и отсутствием или низкой концентрацией в составе жидкой фазы органических кислот с высокой комплексообразующей способностью. Если руководствоваться первой из гипотез и считать, что гидроксокомплексы Al попадают в межпакетные промежутки из внешнего раствора, появление почвенных хлоритов в составе тонких фракций — это «память» о присутствии в почвенном растворе гидроксокомплексов Al. Если считать более правомерной вторую гипотезу и согласиться с мнением о существенной роли в процессе хлоритизации органических кислот со средней и низкой комплексообразующей способностью (молочной, уксусной, гидроксобензойной и др.), то почвенные хлориты в составе тонких фракций — это еще и «память» о присутствии таких кислот в составе жидкой фазы.

В любом случае образование почвенных хлоритов — это типичный пример биокосных взаимодействий, поскольку оно заключается во взаимодействии унаследованных от породы трехслойных структур с почвенным раствором, главные кислотно-основные характеристики которого, контролирующие процесс хлоритизации, являются прямым следствием деятельности биоты.

О скорости процесса хлоритизации данных практически нет — ни для этапа становления почвенного профиля, ни для стадии эволюции зрелой почвы. Известно только, что на этапе образования почвенного профиля почвенные хлориты могут и не формироваться (Mockna et al, 1973), так как в гумидной зоне почвы на этой стадии обычно характеризуются более высокими значениями pH, чем зрелый профиль, что не способствует развитию хлоритизации из-за низкой миграционной способности Al.

Оценивать скорость хлоритизации в нативных почвах по данным модельных экспериментов, в которых почвенные хлориты образуются за несколько суток или недель, едва ли правильно, поскольку в реальных ситуациях не воспроизводятся такие высокие концентрации Al и такие узкие отношения почва : раствор, как в модельных опытах. В литературе также нет данных о величине характерного времени, необходимого для образования почвенных хлоритов в тех количествах, которые свойственны зрелой почве.

Что касается характерных глубин и горизонтов, на которых формируются почвенные хлориты, то таких данных довольно много. В кислых почвах гумидных областей почвенные хлориты формируют-

ся в зоне наиболее интенсивного выветривания и почвообразования в пределах верхней 30–50 см толщи, если значения pH в этой толще укладываются в диапазон от 4 до 6. Эта группа минералов обычно отсутствует в самом верхнем минеральном горизонте, залегающем непосредственно под подстилкой, т. к. этот горизонт может содержать достаточное количество органических кислот с высокой комплексообразующей способностью, растворяющих прослойки гидроксида Al в почвенных хлоритах.

Почвенные хлориты, также как и педогенные иллиты и образованные по слюдам в почвах лабильные силикаты, являются типичным твердофазным продуктом функционирования биосферы. При этом, если руководствоваться второй гипотезой образования почвенных хлоритов (Al поступает в межпакетные пространства из тетраэдров той же кристаллической решетки), то эти минералы в полном смысле слова являются остаточным твердофазным продуктом, так как их образование из исходных структур происходит только с потерей вещества, без поступления материала извне. Если же исходить из первой гипотезы (Al поступает в межпакетные промежутки из внешнего раствора), то очевидно почвенные хлориты можно только весьма условно называть остаточными продуктами функционирования биосферы.

Процесс хлоритизации, вернее его результаты, хорошо диагностируется по появлению рефлексов почвенных хлоритов на рентгенограммах. Диагностика в большинстве случаев бывает однозначной, т. к. эти минералы редко встречаются в составе тонкодисперсных фракций почвообразующих пород.

5.4. Разрушение глинистых минералов

Разрушение глинистых минералов — это полное (конгруэнтное) их растворение или инконгруэнтное растворение с потерей окристаллизованности и образованием остаточных аморфных продуктов или окристаллизованных соединений, не относящихся к подклассу слоистых силикатов.

Глинистые минералы по своей природе гетеродесмичны: в их кристаллических решетках между ионами действуют различные типы химических связей. Наиболее прочная, преимущественно ковалентная, связь существует в тетраэдрах между ионами Si и O. Менее прочные, главным образом ионные, силы удерживают в решетке элементы первой и второй групп (Loughnan, 1969, Лебедев, 1972). Растворение минералов начинается обычно с выхода из решетки щелочных и щелочно-

земельных катионов. Связи Al-O в тетраэдрах менее прочны, чем Si-O; поэтому при растворении в среде, обеспечивающей возможность миграции Al, наблюдается его преимущественный по сравнению с Si переход в раствор (Матвеева и др., 1975) и остаточное накопление Si в виде рентгеноаморфного минерала — опала. Переходу Al в раствор способствует кислая реакция среды и наличие в растворе органических кислот с высокой комплексообразующей способностью, включая фульвокислоты (Гинзбург и др., 1968, Матвеева и др., 1975, Robert, Razzage-Karimi, 1975, Stumm, 1992 и др.). Когда условия среды не способствуют переходу Al в раствор, наблюдается преимущественный вынос Si и остаточное накопление соединений Al, обычно представленных гидроксидами Al.

Диагностику процесса разрушения глинистых минералов можно проводить по наличию аморфных (или окристаллизованных, но не относящихся к подклассу слоистых силикатов) остаточных продуктов, если неглинистые компоненты почвы представлены достаточно устойчивыми минералами, неспособными при выветривании давать в заметных количествах остаточные продукты разрушения.

Когда в почвах осуществляется конгруэнтное растворение глинистых минералов, наиболее надежным диагностическим критерием этого процесса становится отрицательный баланс илистой фракции и отдельных групп глинистых минералов, т. е. абсолютная потеря этих компонентов из почвенного профиля по сравнению с исходной материнской породой.

Это положение можно сформулировать с точки зрения «запоминания» глинистым материалом процессов его изменения в ходе почвообразования: отрицательный баланс глинистого материала и отдельных групп глинистых минералов в почвенном профиле — это «память» о том, что в почвах происходил процесс разрушения этих компонентов.

Разрушение глинистых минералов обычно идет дифференцированно, в соответствии с кинетическими характеристиками процесса растворения и термодинамической устойчивостью минералов, которая возрастает в ряду: триоктаэдрические слюды и хлориты < диоктаэдрические слюды < вермикулиты < смектиты < почвенные хлориты < каолиниты (Гинзбург и др., 1968, Jackson, 1968). В результате происходит относительное накопление наиболее устойчивых минералов и, следовательно, изменение соотношения минералов в почвах по сравнению с породой. Изменения в процентном содержании унаследованных от породы минералов в соответствии с их устойчивостью к выветриванию в тех или иных почвах или горизонтах по сравнению с по-

родой можно рассматривать как «память» об их дифференцированном разрушении.

При анализе и описании процессов разрушения минералов, в том числе и глинистых, используются два теоретических подхода. Первый из них базируется на представлениях термодинамики равновесных систем (см. главу 7) и реализуется путем построения диаграмм равновесия, на которых устойчивость отдельных минералов изображается как функция от состава равновесного раствора — величины его pH и активностей ионов, входящих в состав кристаллической решетки (Гаррелс, Крайст, 1968, Lindsay, 1979, Kittrick, 1984, Karathanais, 2002 и др.). Такие диаграммы представляют собой важнейший инструмент для исследования «запоминающей» роли отдельных глинистых минералов. Нанося на диаграммы равновесия данные по современному составу почвенных растворов, можно судить о современном или реликтовом процессе разрушения минерала. Основная трудность в реализации термодинамического подхода для описания процесса разрушения глинистых минералов в почвах заключается в том, что химический состав присутствующих в почве глинистых минералов может значительно отличаться от состава стандартных глинистых минералов и, следовательно, иметь термодинамические характеристики, отличающиеся от справочных данных для стандартных минералов.

Термодинамический подход не позволяет вскрыть конкретный механизм разрушения того или иного глинистого минерала при воздействии на него почвенного раствора. В этом отношении более перспективным представляется кинетический подход, который, позволяя определить порядок и стехиометрию реакции, в принципе может дать представление о механизме и скорости растворения минералов (Lasaga, Kirkpatrick, 1981, Эммануэль, Кноппе, 1984, Stumm, Morgan, 1981, Stumm, 1992 и др.). Теоретические разработки и экспериментальные данные показывают, что растворение даже такого сравнительно просто устроенного минерала, как гиббсит, представляет собой достаточно сложный процесс, проходящий через стадии образования на поверхности частиц большого набора поверхностных комплексов, причем реакция образования каждого такого комплексного соединения характеризуется своими кинетическими параметрами (Bloom, 1983).

Тем более сложным представляется кинетическое описание процессов растворения глинистых минералов из-за широко варьирующего химического состава, полидисперсности и гетеродесмичности этих минералов и сложности состава почвенного раствора. Вероятно, по-

этому кинетический подход к описанию разрушения глинистых минералов в почвах до сих пор недостаточно разработан. Имеющиеся сведения о кинетике растворения более простых систем позволяют предполагать, что растворение глинистых минералов — это достаточно сложный ЭПП, состоящий из большого числа микропроцессов.

Учитывая существенное увеличение растворимости глинистых минералов с понижением pH (Van-Bremen, Wielemaker, 1974) и важную роль специфических и неспецифических органических кислот в процессе растворения (Stumm, 1992), можно заключить, что растворение глинистых минералов в почвах можно отнести к типичным биокосным взаимодействиям, поскольку величина pH почвенного раствора и содержание в нем разных органических кислот — это характеристики, контролируемые, прежде всего, деятельностью биоты.

Важнейшей особенностью процесса разрушения глинистых минералов с точки зрения «памяти» глинистого материала о функционировании биоты является тот факт, что этот процесс приводит к исчезновению из почвы глинистого материала, т. е. самого предмета изучения. Таким образом, происходит «стирание» информации, записанной в «памяти» глинистых минералов на предшествующих стадиях развития экосистемы.

О скорости процесса разрушения отдельных глинистых минералов на этапах формирования почвенного профиля и эволюции зрелой почвы известно мало. Косвенные весьма приблизительные сведения о скорости процессов разрушения отдельных групп глинистых минералов можно получить, зная величину абсолютной потери того или иного глинистого минерала из профиля почвы и возраст последнего. Например, абсолютные потери из профиля суглинистой подзолистой почвы каолинита, иллита и минералов монтмориллонитовой группы составляют соответственно 20, 40 и 60 кг на призму сечением 1 м^2 (Таргульян и др., 1974). Принимая возраст почвы за 10 000 лет, получаем, что скорость процесса растворения указанных минералов составляет 20, 40 и 60 кг в год с площади 1 га. Порядок величин, получаемых при таких расчетах, подтверждается данными по выносу SiO_2 из почвенного профиля в грунтовые и поверхностные воды (Макеев, Беркгаут, 1989) за время развития почвенного профиля. Приведенные выше величины скоростей процессов разрушения глинистых минералов представляют собой весьма приблизительные величины. Реальные значения скорости этого процесса могли существенно отклоняться от средних значений в связи с изменением биоклиматических условий и развитием почвенного профиля за период его существования.

Что касается характерных глубин, на которых происходит растворение глинистого материала, то они довольно широко варьируют в зависимости не только от почвы, но и от минерала. Например, в суглинистых подзолистых почвах разрушение каолинита и иллита охватывает элювиальную толщу (горизонты A1A2, A2, A2B) мощностью около полуметра, а разрушение лабильных минералов проникает до глубины 100–120 см, охватывая еще горизонты B1 и B2 (Соколова, 1985).

5.5. Перемещение и изменение физического состояния глинистого материала

Процессы, объединяемые в эту группу, в меньшей степени, чем другие процессы изменения глинистого материала в ходе почвообразования, контролируются деятельностью биоты и связаны главным образом с влиянием гравитационного, атмосферных и других абиотических факторов.

5.5.1. Лессиваж

Лессиваж — нисходящая миграция неразрушенных глинистых частиц по трещинам и порам под влиянием гравитационных сил и их переотложение в нижележащих горизонтах — происходит в большинстве почв бореального пояса, особенно в гумидных регионах. В аридной зоне этот процесс диагностируется чаще всего в солонцах и солонцеватых почвах, подвергающихся диспергирующему воздействию ионов Na. Процесс лессиважа диагностируется по наличию в иллювиальных горизонтах глинистых кутан, обогащенных глинистыми частицами по сравнению с вмещающим горизонтом. Натечный облик и местоположение кутан (трещины, поверхности педов, пустоты) позволяют заключить, что они сформировались за счет миграции и переотложения глинистого материала. Таким образом, глинистые кутаны можно рассматривать как «память» о перемещении, чаще всего нисходящем, и переотложении глинистого материала. В этом смысле глинистые кутаны — это твердофазный продукт функционирования биосферы.

Само по себе появление кутан не дает информации о том, на какие расстояния и с какой скоростью мигрировали глинистые частицы и в какой период развития почвенного профиля это происходило. По отсутствию в почвенном профиле такой «памяти» о миграции глинистого материала нельзя делать вывод о том, что перемещения в почве гли-

нистого материала никогда не осуществлялось. Процессы увлажнения — высыхания, промерзания — оттаивания почвы, особенно при тяжелом гранулометрическом составе, могут приводить к развитию турбационных процессов, в результате которых скопления глинистого материала в пустотах, трещинах и на поверхности структурных отдельностей механически разрушаются, а отдельные фрагменты механически «разорванных» кутан оказываются вовлеченными во внутренние части педов (Кремер, 1969).

Процесс лессиважа, если он не осложнен педотурбационными явлениями, можно рассматривать как ЭПП, состоящий не менее чем из трех микропроцессов: диспергирования глинистого материала, его миграции и переотложения по стенкам трещин и пор и на поверхностях структурных агрегатов. Характерные глубины, на которых реализуются эти микропроцессы, подчиняются вполне определенной закономерности: в верхних минеральных горизонтах осуществляется диспергирование и образование глинистых суспензий, в нижних иллювиальных — их переотложение и накопление, а в переходных возможны и вынос, и привнос, и «транзитное» перемещение глинистых частиц. Таким образом, характерные глубины для указанных микропроцессов могут быть разными, но могут и совпадать.

При этом в элювиальных горизонтах вынос глинистых минералов, также как и их разрушение, это такого рода «память» о процессах функционирования почв, в результате которой из этих горизонтов исчезает сам предмет изучения, и соответственно вся информация, «записанная» в нем на предыдущих этапах развития почвенного профиля. Точнее говоря — меняется местоположение этой «записи»: она переносится в нижележащие горизонты.

Хотя лессиваж осуществляется в почвах под действием, прежде всего, гравитационных сил, без прямого участия биотического фактора, косвенное влияние функционирования биоты на лессиваж несомненно, поскольку именно биота контролирует структурное состояние почвы и, следовательно, способность глинистого материала к диспергированию, выносу и переотложению. Кроме того, биота существенно влияет на состав почвенного раствора, в известной степени определяя его пептизирующую или коагулирующую способность.

В заключение отметим, что лессиваж является частным случаем процесса партлювации — нисходящего перемещения в почвенном профиле почвенных частиц различных размеров, в том числе пылеватых и песчаных, в форме суспензий (В. О. Таргульян, И. В. Вишневская, 1975).

5.5.2. Изменение степени дисперсности глинистого материала. Оглинивание

Изменение физического состояния глинистого материала как результат функционирования биосферы заключается, прежде всего, в увеличении степени дисперсности глинистого материала. При рассмотрении этого вопроса нельзя ограничиться только анализом данных, относящихся к илистой фракции, т. к. во многих типах почв происходит пополнение запасов глинистого материала в этой фракции за счет физического дробления глинистых частиц, заключенных в составе более крупных фракций. И в пылеватых, и в песчаных фракциях во многих почвообразующих породах присутствуют слюды, иллиты хлориты, а иногда и другие глинистые минералы, которые при дроблении попадают во фракцию < 1 мкм. Кроме этого, в крупных фракциях многих почвообразующих пород и почв встречаются зерна каркасных, ленточных, цепочечных и островных силикатов, частично превращенных в глинистые минералы постмагматическими процессами.

В почвах эти зерна — «контейнеры» подвергаются физическому дроблению, пополняя запасы глинистого материала в тонких фракциях почв. Указанные процессы дробления являются, вероятно, главным механизмом оглинивания в почвах бореального пояса (Соколова, Дронова, 1983), который диагностируется по аккумулятивному распределению и (или) положительному балансу илистой фракции в профиле при пересчете содержания ила на безгумусовую навеску. Вместе с тем, по отсутствию абсолютной аккумуляции ила в профиле по сравнению с породой нельзя заключить, что в почве не происходит (или не происходило) оглинивание. Если оно осуществляется наряду с разрушением или выносом глинистых частиц, накопления глинистых минералов в почве по сравнению с породой может и не наблюдаться.

Механизм оглинивания заключается в физическом дроблении частиц слоистых силикатов, которое осуществляется, прежде всего, по плоскостям спайности, хотя может идти и по другим кристаллографическим направлениям, и связан с гидратацией и дегидратацией межпакетных промежутков глинистых кристаллитов в циклах увлажнения — высыхания и промерзания — оттаивания. Таким образом, абсолютное накопление в почвенном профиле по сравнению с породой частиц < 1 мкм, представленных слоистыми силикатами, можно рассматривать как «память» о действии преимущественно атмосферных факторов, вызывающих увлажнение — высыхание и (или) промерзание — оттаивание почвенной массы и связанное с этим физическое дробление частиц.

Несмотря на кажущуюся простоту, процесс физического дробления соответствует скорее уровню ЭПП, чем уровню микропроцесса, поскольку включает в себя МП вхождение молекул воды в межпакетные промежутки при увлажнении и выход их при высыхании, а также разрыв определенных химических связей и сам процесс распада крупной частицы на более мелкие. При этом количество воды, входящей в межпакетные промежутки при гидратации, зависит в значительной степени от состава обменных катионов (Воронин, 1986). Теоретически физическое дробление глинистых частиц может осуществляться без всякого участия биоты, за счет влияния только атмосферных факторов, что подтверждается результатами модельных экспериментов (Fischer, 1972 и др.). Однако в реальных почвах функционирование биоты может ускорить процесс физического дробления за счет растворяющего действия на кристаллические решетки органических кислот и протона, ослабляющих связи между ионами, и проникновения корневых волосков и микроорганизмов в межпакетные промежутки.

О скорости процесса оглинивания в почвах за счет физического дробления частиц известно мало. Единичные сведения по почвам хронорядов дают представление только о скорости накопления илистой фракции, которая может быть равна или меньше скорости оглинивания, так как оглинивание в большинстве гумидных почв протекает одновременно с разрушением и выносом глинистого материала. Скорость оглинивания контролируется климатическими условиями, определяющими количество циклов увлажнения — высыхания и промерзания — оттаивания, и запасом в составе породы наиболее легко дробящихся слоистых силикатов и зерен — «контейнеров». По данным для почв хронорядов горно-луговой зоны Северного Кавказа скорость прироста содержания фракции < 1 мкм на этапе становления почвенного профиля от нуля-момента до 300 лет измеряется сотыми долями массовых процентов в год в пересчете на мелкозем. В пересчете на почву в целом с учетом содержания мелкозема скорость прироста ила измеряется величинами на порядок меньшими, что составляет десятки килограммов на гектар в год в верхней полуметровой толще (см. табл. 5.1, Геннадиев, Соколова, 1977).

Что касается характерных глубин, на которых в максимальной степени проявляется процесс оглинивания, то в наиболее широко распространенных почвах бореального пояса эти глубины соответствуют верхнему слою почвы мощностью 20–30 см, в пределах которого чаще всего наблюдается увлажнение — высыхание и промерзание — оттаивание почвы. Вместе с тем, известно, что в некоторых почвах темпера-

тура почвы переходит через 0° максимальное число дней в году не в верхних горизонтах, а на глубине второго полуметра. Такая картина наблюдается, например, в слабоподзоленных поверхностно-оглеевых таежных почвах Западной Сибири (Федорова, Ярилова, 1972).

5.5.3. Супердисперсность глинистого материала

Весьма интересен с точки зрения «записи в памяти» глинистого материала некоторых процессов функционирования биосферы частный случай увеличения дисперсности глинистых минералов, определяемый как появление *супердисперсности*. Механизм формирования супердисперсности заключается в распаде кристаллитов лабильных силикатов на частицы столь тонкие, что их размеры становятся соизмеримыми с длиной волны рентгеновского излучения, и по законам дифракции величины межплоскостных расстояний для плоскостей 001 в Mg-насыщенных препаратах возрастают до 1,5–1,8 нм. Это значит, что обеспечивающие дифракцию частицы лабильных силикатов состоят из небольшого числа трехслойных пакетов.

Появление супердисперсности связано с воздействием пресной воды на лабильные минералы, содержащие в ППК обменный Na. Поскольку лабильные минералы группы смектитов разбухают практически неограниченно, при определенной влажности начинается распад тактоидов по плоскостям спайности и возникает супердисперсность (Структура, функционирование..., 1974). По-видимому, в почвенных условиях этот процесс протекает необратимо, и исходная тактоидная структура вновь не образуется даже при насыщении почвы Са. Поэтому состояние супердисперсности может сохраняться в почвах неопределенно долгое время (Караваева и др., 1985) как «память» о том, что почвенный материал проходил стадию насыщенности Na, т. е. стадию солонца или солонцеватой почвы. Явление супердисперсности как «память» о насыщении обменных позиций лабильных структур Na может наблюдаться не только в почвах, но и в содержащих лабильные минералы породах, где присутствие Na связано обычно с их морским происхождением (Сизов и др., 1989).

Явление супердисперсности соответствует скорее уровню ЭПП, чем уровню микропроцесса, так как его механизм включает вхождение в межпакетные промежутки гидратированного иона Na^+ и молекул воды, не входящих в гидратные оболочки, и последующее разъединение тактоида на более тонкие частицы.

Сведений о скорости развития супердисперсности в почвах в при-

родных условиях в литературе нет. В условиях лабораторных опытов супердисперсность в суспензиях Na-монтмориллонита развивается очень быстро — за первые часы эксперимента (Norrish, Raussel-Colom, 1962).

Какой-то определенной характерной глубины, на которой супердисперсность развивалась бы с наибольшей интенсивностью, по всей вероятности, не существует. Супердисперсность лабильных минералов в почвах и почвообразующих породах может проявиться на любой глубине, где насыщенные Na лабильные минералы испытывают воздействие пресной воды. Этот процесс, также как и оглинивание, протекает без участия биоты, за счет совместного действия литологических и атмосферных факторов.

Развитие супердисперсности глинистого материала приводит к изменениям водно-физических свойств почв, в целом неблагоприятным для функционирования биоты, так как обычно оно сопровождается ухудшением структурного состояния почв, увеличением слитости и глыбистости.

Появление илистых частиц глинистых силикатов за счет физического дробления песчаных и пылеватых фракций и более тонких частиц вследствие распада тактоидов можно рассматривать как образование твердофазных продуктов функционирования биосферы.

Глава 6. Закономерности профильного распределения глинистых минералов в отдельных типах почв

В настоящей главе рассматривается состав глинистых минералов в некоторых типах почвообразующих пород, наиболее широко распространенных на равнинных территориях России, преимущественно Европейской ее части. Анализируются изменения в содержании и составе глинистого материала в основных типах почв зонального ряда России под влиянием процесса почвообразования в природных условиях и в некоторых широко распространенных интразональных почвах. Приведенный материал интерпретируется в генетическом аспекте на основе изложенных в главе 5 представлений о процессах образования, разрушения, трансформации, перемещения и изменения физического состояния глинистых минералов.

Рассмотрены также изменения, которые происходят с глинистым материалом в почвах под влиянием некоторых антропогенных воздействий.

6.1. Минералогический состав илистых фракций в некоторых основных типах рыхлых почвообразующих пород России

На Европейской территории России (ЕТР) среди разнообразных почвообразующих пород преобладают покровные и моренные суглинки и флювиогляциальные пески в северной части ЕТР и лессовидные суглинки — в более южной, а также аллювиальные отложения преимущественно песчаного гранулометрического состава — на всей территории ЕТР (Добровольский, Урусевская, 2004).

В пределах отдельных достаточно крупных регионов наибольшей однородностью гранулометрического и минералогического состава, как по глубине, так и по простираию, характеризуются покровные и лессовидные суглинки. Хорошо известно, что изучение почв именно на этих породах дало основание В. В. Докучаеву (1951) сформулировать концепцию широтной зональности почвенного покрова. Моренные и аллювиальные отложения характеризуются значительно боль-

шей пестротой как гранулометрического, так и минералогического состава, включая состав глинистых минералов.

Покровные и лессовидные суглинки и аллювиальные осадки имеют широкое распространение также на территории Западно-Сибирской низменности. При переходе к горным сооружениям Восточной Сибири и Дальнего Востока среди почвообразующих пород трудно выделить какие-либо преобладающие типы по происхождению или по литологическому составу — в этих обширных регионах широко представлены магматические, метаморфические и осадочные породы и продукты их современного и древнего выветривания чрезвычайно разнообразного состава.

В данном разделе рассматривается минералогический состав илистых фракций только нескольких типов почвообразующих пород, имеющих наиболее широкое распространение на территории Европейской России.

В составе илистых фракций всех преобладающих почвообразующих пород основными компонентами являются иллит, каолинит и лабильные минералы (вермикулит, монтмориллонит, смешанослойные минералы с преобладанием лабильных пакетов), в меньшем количестве присутствует хлорит и иногда — кварц.

Анализ существующей отечественной литературы дает основание заключить, что химико-минералогический состав илистых фракций основных типов почвообразующих пород в пределах северной половины ЕТР закономерно изменяется с запада на восток — при продвижении от западных границ России до Урала. Эту территорию условно можно разделить на 3 региона — северо-западный, центральный и северо-восточный с различным составом глинистых минералов в почвообразующих породах (табл. 6.1, рис. 6.1).

В северо-западном регионе, включающем области Калининградскую, Ленинградскую, Новгородскую, Псковскую, Тверскую и другие, основные генетические типы рыхлых поверхностных отложений — покровные суглинки, моренные суглинки, ленточные глины и другие породы имеют преимущественно каолинит-иллитовый состав илистой фракции. Содержание каждого из этих двух компонентов варьирует в пределах 40–50 %, на долю лабильных минералов приходится не более 10–20 %, причем лабильные силикаты представлены преимущественно вермикулитом. Лабильные пакеты находятся также в составе упорядоченного иллит-вермикулита, обычно присутствующего в небольшом количестве в составе илистой фракции пород. Иллиты представлены диоктаэдрическими структурами. Высокому содержанию

Таблица 6.1

**Минералогический и химический состав
илистых фракций некоторых широко распространенных типов
почвообразующих пород ЕТР**

Тип почво- образующей породы, область	Минералы, % от суммы			Содержание элементов, % на прокаленное вещество				
	Као- линит+ хлорит	Ил- лит	Лаб. мине- ралы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
Северо-западный регион ЕТР								
Моренный сугли- нок, Тверская обл.	38	39	23(в)*	53,60	24,68	11,93	2,19	4,30
Ленточная глина, Новгородск. обл.	41	45	14(в)	54,13	24,40	11,05	2,61	4,93
Центральный регион ЕТР								
Покровный сугл. Ярославская обл.	30	22	48(им)	55,20	26,75	12,02	2,17	2,44
Моренный сугл., Ярославская обл.	34	22	44(им)	52,53	28,53	13,54	1,79	2,20
Северо-восточный регион ЕТР								
Покровный сугл., Пермская обл.	14	20	66(м)	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	1,57
Южный регион ЕТР								
Лессовидный сугл., Краснодарск. край	31	22	47(им)	55,35	24,90	12,22	3,11	2,24
Лессовидный сугл. Волгоградская обл.	33	27	40(им)	55,73	24,77	11,57	3,72	3,39

* В скобках указан преобладающий тип лабильных силикатов: (в) — вермикулит, (м) — монтмориллонит, (им) — смешанослойный иллит-монтмориллонит с тенденцией к упорядоченности и с блоками иллитовым и монтмориллонитовых пакетов

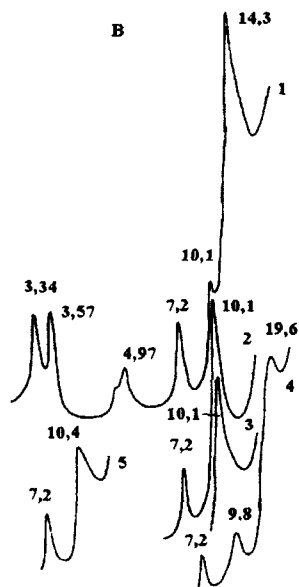
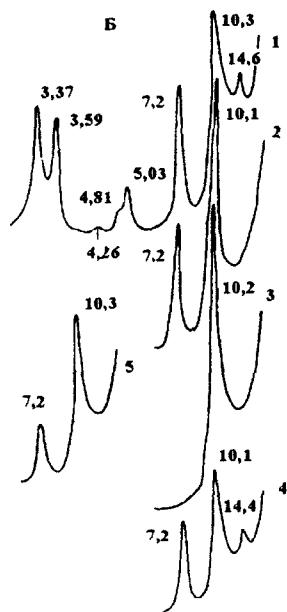
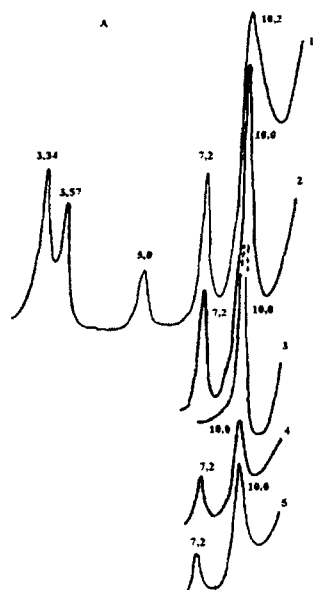
иллитов соответствует повышенное содержание K_2O в валовом химическом составе илистой фракции.

В центральном регионе ЕТР (области Московская, Ярославская, Вологодская и другие) в составе илистых фракций покровные и моренные суглинки содержат 30–35 % каолинита (в сумме с хлоритом), 20–30 % диоктаэдрических иллитов и 30–40 % высокозарядных (кристаллическая решетка сжимается при насыщении К) разбухающих минералов монтмориллонитовой группы, представленных преимущественно смешанослойным иллит-монтмориллонитом с блоками иллитовых и монтмориллонитовых пакетов и с тенденцией к упорядоченности (диагностика по Б. П. Градусову, 1976, см. главу 4, раздел 4.3.). В небольшом количестве присутствуют хлориты. В соответствии с особенностями минералогического состава илистые фракции пород центрального региона содержат больше SiO_2 и меньше K_2O в валовом химическом составе илистой фракции.

В восточном регионе северной половины ЕТР (области Пермская, частично Кировская и другие) в составе илистых фракций покровных суглинков и других пород еще больше возрастает доля лабильных минералов, и соответственно снижается процентное содержание иллитов и каолинита. При этом лабильные минералы представлены преимущественно индивидуальными минералами монтмориллонитовой группы, а не смешанослойными иллит-монтмориллонитами, как в центральном регионе. Монтмориллонитовые минералы характеризуются низкой величиной заряда — кристаллическая решетка не сжимается при насыщении К. Пониженному содержанию иллитов в минералогическом составе илистой фракции соответствует небольшое количество K_2O в валовом химическом составе илистых фракций.

Указанные закономерные различия в минералогическом составе илистых фракций основных типов рыхлых почвообразующих пород при продвижении с запада на восток хорошо объясняется влиянием источников сноса материала. В северо-западном регионе основным источником сноса были магматические и метаморфические породы Балтийского щита, а в северо-восточном регионе значительная часть материала поступала с Уральских гор, где преобладают постмагматически измененные породы среднего и основного состава.

В пределах южной половины ЕТР преобладающим типом почвообразующих пород являются, как известно, лессовидные суглинки. По минералогическому и валовому химическому составу илистых фракций они довольно однородны в пределах крупных географических регионов и довольно близки покровным суглинкам центрального региона.



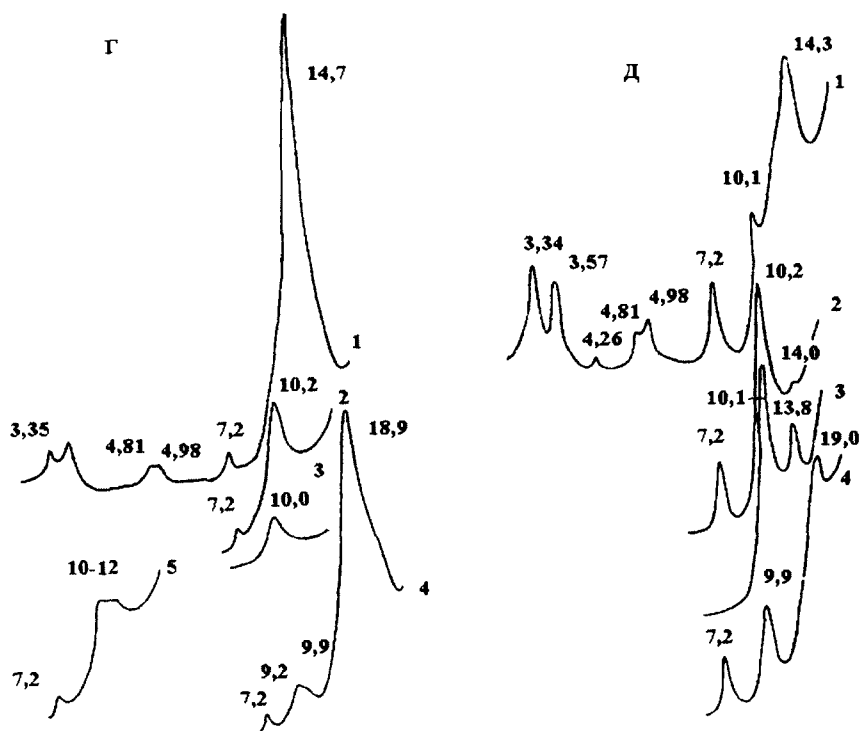


Рис. 6.1. Рентген-дифрактограммы илистых фракций из некоторых широко распространенных типов почвообразующих пород Европейской части России. А — моренный суглинок, Тверская обл. (северо-западный регион), глубина 180–190 см, Б — ленточная глина, Новгородская обл. (северо-западный регион), глубина 180–190 см, В — покровный суглинок, Ярославская обл. (центральный регион), глубина 220–240 см, Г — покровный суглинок, Пермская обл. (северо-восточный регион), глубина 140–150 см, Д — лессовидный суглинок, Волгоградская обл. (южный регион), глубина 120–130 см; 1 — Mg , H_2O , 2 — Mg , $350^\circ C$, 3 — Mg , $550^\circ C$, 4 — Mg , насыщенный глицерином, 5 — насыщенный K . Числа на кривых — ангстремы

6.2. Тундровые почвы на покровных суглинках

Минералогический состав илистых фракций тундровых почв рассмотрен на примере профилей, развитых на покровных суглинках в подзоне южной тундры в Воркутинском районе республики Коми (Соколова и др., 1977). Для одного из профилей проведено изучение минерало-

гического состава не только илистой фракции в целом, но и отдельных подфракций ила (Симонов, 1993).

Два из исследованных разрезов находятся в условиях пятнисто-бугоркового ландшафта. Тундровая поверхностно-глееватая слабообразованная почва пятна имеет маломощный органогенный горизонт AOB_h , ниже которого залегает глеевый тиксотропный горизонт G_{ix} ; еще ниже располагается серия глееватых горизонтов В и ВС. По современной классификации (Классификация почв..., 2000) эта почва может быть отнесена к типу глееземов, подтипу поверхностно-турбированных глееземов. Тундровая торфянисто-поверхностно-глеевая почва (подтип торфянистый глеезем в типе глееземов в современной классификации) мохового участка между пятнами имеет хорошо развитый органогенный горизонт AOB_h , залегающий под моховым очесом; ниже также следует глеевый тиксотропный горизонт G_{ix} и серия глееватых горизонтов В и ВС.

Профиль болотно-тундровой сухоторфянистой поверхностно-глееватой почвы развит в нижней части склона в условиях кочковатого ландшафта под кочкой и характеризуется сходным строением профиля, но имеет большую мощность мохового очеса и глеевого тиксотропного горизонта.

Профиль тундровой торфянисто-поверхностно-глеевой почвы, детально охарактеризованный Г. А. Симоновым (1993), расположен вблизи г. Воркута под ерниково-зеленомошной растительностью и имеет примерно такую же последовательность горизонтов.

Почвы пятнисто-бугоркового ландшафта характеризуются по всему профилю умеренно-кислой реакцией, остальные 2 профиля имеют более низкие значения рН. Особенно низкие значения рН свойственны торфянисто-поверхностно-глеевой почве. Во всех профилях наблюдается снижение актуальной кислотности вниз по профилю (табл. 6.2).

Оба последних профиля в современной классификации почв (Классификация почв..., 2000) относятся к типу торфяно-глееземов.

Распределение тонких фракций. Из табл. 6.2 видно, что тундровые глеевые почвы пятнисто-бугоркового ландшафта характеризуются слабой и незакономерной дифференциацией профиля по содержанию илистой фракции, что можно объяснить многократным перемешиванием минеральной массы криотурбационными процессами.

В двух других профилях наблюдается отчетливое элювиальное распределение илистой фракции, которое осуществляется за счет всех подфракций ила (табл. 6.3). В наибольшей степени элювиальные гори-

Таблица 6.2

**Значения pH, содержание
и минералогический состав илистой фракции тундровых почв
(данные Т. А. Соколовой и др., Г. А. Симонова, 1993)**

Горизонт	Глубина, см	pH H ₂ O	Ил, %	Минералы				
				% от суммы			*)	
				иллит	разб. мин.	каолинит + хлорит	хлорит	почв. хлорит
Тундровая поверхностно-глееватая слабообразованная почва пятна								
G _{тих}	1,5-10	5,7	22	29	43	28	?	-
B ₁	10-18	5,5	24	32	39	29	+	?
B _{2г}	18-30	5,7	26	31	42	28	+	-
BC _г	50-60	6,0	24	37	39	24	+	-
BC _г	60-70	5,8	24	40	38	23	?	-
Тундровая торфянисто-поверхностно-глеевая почва мохового участка								
G _{тих}	23-30	5,3	12	36	31	33	+	-
G _{тих}	30-40	5,2	12	28	42	30	+	-
BC _г	50-60	5,3	10	29	43	29	+	-
BC _г	60-70	5,4	13	40	27	33	+	-
Болотно-тундровая сухоторфянистая поверхностно-глееватая почва								
G _{тих}	26-36	5,0	9	35	27	39	+	?
G _{тих}	36-46	5,2	12	37	22	41	+	+
BC _г	46-52	5,2	13	33	31	36	+	-
Тундровая торфянисто-поверхностно-глеевая почва								
G _{тих}	21-40	4,5	9	35	24	51	+	+
B _f	40-60	4,6	9	43	10	47	+	+
B _{2г}	60-95	4,7	21	41	29	30	+	-
BC _г	95-115	6,0	26	39	35	26	?	-

*) Полуколичественная оценка содержания минералов: + — минерал присутствует в небольшом количестве, — минерал отсутствует, ? — присутствие минерала возможно, но однозначно не диагностируется.

Таблица 6.3

**Содержание и минералогический состав
отдельных подфракций ила в тундровой торфянисто-подзолисто-
глеевой почве (составлено по данным Г. А. Симонова, 1993)**

Горизонт	Глубина, см	Содержание подфракции, %*)	Минералы				
			% от суммы **)			***)	
			иллит	разб. мин.	каоилинит + хлорит	хлорит	почв. хлорит
Частицы < 0,08 мкм							
G _{тix}	21-40	3 (22)	41(1,4)	37(1,3)	22(0,8)	-	++
B _f	40-60	2 (10)	52(1,2)	28(0,6)	20(0,5)	-	++
B2 _g	60-95	7 (22)	48(3,8)	36(2,9)	16(1,3)	-	-
BC _g	95-115	9 (28)	30(3,0)	58(5,8)	12(1,2)	-	-
Частицы 0,08-0,2 мкм							
G _{тix}	21-40	1 (9)	36(0,5)	36(0,5)	28(0,4)	-	++
B _f	40-60	1 (6)	37(0,5)	30(0,4)	33(0,5)	-	++
B2 _g	60-95	5 (15)	29(1,6)	46(2,6)	25(1,4)	-	-
BC _g	95-115	6 (19)	33(2,2)	46(3,1)	21(1,4)	-	-
Частицы 1-0,2 мкм							
G _{тix}	21-40	10(69)	28(3,0)	15(1,6)	57(6,0)	+	?
B _f	40-60	17(84)	38(6,9)	7(1,3)	55(10,0)	+	?
B2 _g	60-95	21(63)	37(8,0)	19(4,1)	44(9,5)	+	-
BC _g	95-115	18(53)	42(7,6)	25(4,5)	33(6,0)	?	-

*) В скобках указан % содержания подфракции в иле.

**) В скобках указано содержание минерала в пересчете на почву в целом, с учетом содержания подфракций ила в почве.

***) Полуколичественная оценка содержания минералов: +++ — много, ++ — средне, + — мало, — минерал отсутствует, ? — присутствие минерала возможно, но однозначно не диагностируется.

зонты обеднены самыми тонкими фракциями — тонких коллоидов ($< 0,08$ мкм) и грубых коллоидов ($0,2-0,08$ мкм); предколлоидная фракция $1-0,2$ мкм также дифференцирована, но в меньшей степени. В результате в элювиальных по илу горизонтах в составе илистой фракции относительно возрастает доля частиц $1-0,2$ мкм и снижается процентное содержание более тонких частиц.

Распределение основных групп глинистых минералов. В составе илистой фракции почвообразующей породы — покровного суглинка — преобладающими компонентами являются диоктаэдрический иллит, разбухающий минерал монтмориллонитовой группы (по Б. П. Градусову, 1976 — смешанослойный неупорядоченный иллит-сметтит с блоками смектитовых пакетов, далее, для сокращения — разбухающий минерал) и каолинит; в небольшом количестве присутствуют хлорит и кварц (табл. 6.2).

Профили тундровых глеевых почв пятнисто-бугорковатого ландшафта характеризуются слабой и незакономерной в целом профильной дифференциацией минералогического состава илистой фракции по генетическим горизонтам — во всех горизонтах илистая фракция имеет минералогический состав, идентичный таковому в почвообразующей породе (рис. 6.2, табл. 6.2). Слабая дифференциация профиля объясняется, прежде всего, процессами перемешивания почвенного материала в результате криотурбаций, а также замедленностью процесса выветривания в связи с низкими температурами и затрудненным оттоком продуктов растворения.

В двух других профилях наблюдаются отчетливые признаки профильной дифференциации глинистого материала. В болотно-тундровой сухо-торфянистой поверхностно-глееватой и в тундровой торфянисто-поверхностно-глеевой почвах в элювиальных горизонтах диагностировано присутствие минералов группы почвенных хлоритов по асимметричной форме дифракционного максимума 1 нм на дифрактограммах образцов, прокаленных при 350° (рис. 6.2, кривые III). Такой характер дифракционного спектра позволяет отнести эти минералы к структурам, соответствующим начальной стадии хлоритизации (Корягина, Соколова, 1978).

В наибольшей степени по минералогическому составу илистой фракции дифференцирована тундровая торфянисто-поверхностно-глеевая почва. В ней, кроме появления минералов группы почвенных хлоритов в элювиальных по илу горизонтах, наблюдается накопление в этих горизонтах каолинита и снижение содержания разбухающего минерала. При этом ни в одном из горизонтов не наблюдается

накопления разбухающего минерала монтмориллонитовой группы по сравнению с породой. Еще одно проявление дифференциации глинистого материала в этой почве заключается в снижении количества иллитов и в небольшом накоплении разбухающего минерала в горизонте Gtix по сравнению с нижележащим горизонтом B_f (табл. 6.2).

Минералогический и химический состав тонкодисперсных фракций в профиле тундровой торфянисто-поверхностно-глеевой почвы закономерно изменяется как по генетическим горизонтам, так и по подфракциям ила в пределах каждого из горизонтов (рис. 6.2, 6.3, табл. 6.3 и 6.4). Наиболее крупные частицы 1–0,2 мкм, соответствующие предколлоидной фракции, по всему профилю содержат кварц, который в других подфракциях ила отсутствует. Соответственно в валовом химическом составе предколлоидной фракции по сравнению с подфракциями < 0,2 мкм наблюдается повышенное содержание SiO₂ и относительно уменьшается содержание остальных компонентов.

С уменьшением размера частиц возрастает содержание разбухающих минералов группы монтмориллонита и уменьшается количество иллитов, что подтверждается постепенным снижением содержания K₂O в валовом химическом составе подфракций с уменьшением их размера. В наиболее тонкодисперсной подфракции ила (частицы < 0,08 мкм) наблюдается ухудшение окристаллизованности всех глинистых минералов, которое проявляется в расширении и диффузной форме рефлексов. В подфракции тонких коллоидов лабильные глинистые минералы представлены исключительно разбухающим минералом монтмориллонитовой группы. В более крупных подфракциях возможно присутствие вермикулита, однозначная диагностика которого затруднена в присутствии разбухающего минерала монтмориллонитовой группы, почвенного хлорита и совершенных хлоритов.

Профильная дифференциация минералогического состава илистой фракции в целом осуществляется за счет изменения по профилю минералогического состава каждой из подфракций ила (табл. 6.3 и 6.4). Во всех трех подфракциях с глубиной возрастает содержание разбухающего минерала, причем в подфракциях < 0,08 и 0,2–0,8 мкм эта закономерность подтверждается увеличением количества SiO₂ в валовом химическом составе подфракции вниз по профилю. Накопление каолинита и почвенного хлорита в элювиальных по илу горизонтах сопровождается возрастанием содержания Al₂O₃ в валовом химическом составе подфракций < 0,08 и 0,2–0,8 мкм. Снижение количества иллитов в верхних горизонтах в илистой фракции в целом обеспечивается

Таблица 6.4

**Валовой химический состав подфракций ила
в тундровой торфянисто-подзолисто-глеевой почве
(составлено по данным Г. А. Симонова, 1993)**

Горизонт	Глубина, см	Валовое содержание, % на прокаленную навеску				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
Частицы < 0,08 мкм						
G _{тix}	21-40	51,98	24,26	14,87	2,63	2,47
B _f	40-60	46,19	26,05	18,46	2,65	2,49
B2 _g	60-95	53,44	23,61	12,95	2,77	2,56
BC _g	95-115	52,92	21,74	15,16	2,90	2,53
Частицы 0,08-0,2 мкм						
G _{тix}	21-40	46,77	31,42	13,70	2,56	2,41
B _f	40-60	44,07	30,50	17,98	2,43	2,69
B2 _g	60-95	53,34	24,12	13,27	2,81	2,43
BC _g	95-115	53,01	23,77	13,29	3,05	2,90
Частицы 1-0,2 мкм						
G _{тix}	21-40	61,46	19,81	9,50	2,58	3,22
B _f	40-60	64,80	17,11	8,74	1,97	3,49
B2 _g	60-95	65,55	17,34	7,50	2,35	3,84
BC _g	95-115	62,13	18,42	8,38	2,72	4,00

уменьшением их содержания в каждой из подфракций, что подтверждается снижением валового содержания K₂O.

Процессы преобразования глинистого материала в тундровых глеевых почвах. Распределение тонкодисперсных фракций и отдельных групп глинистых минералов в текстурно-дифференцированных тундровых глеевых почвах, не подверженных сильному влиянию морозного перемешивания, можно объяснить следующими процессами.

Появление почвенных хлоритов в составе тонкодисперсных фрак-

ций элювиальных горизонтов тундровых глеевых почв можно интерпретировать с позиций двух существующих гипотез образования этой группы минералов (см. главу 2, раздел 2.6 и главу 5).

Если исходить из гипотезы образования почвенных хлоритов за счет внедрения мономерных гидроксокомплексов Al в межпакетные промежутки лабильных силикатов с их последующей полимеризацией, этому процессу в тундровых почвах могут способствовать кислая реакция, обуславливающая необходимую подвижность Al, а также оглеение, которое приводит к удалению железистых пленок с поверхности глинистых частиц и агрегатов. В результате межпакетные промежутки становятся более доступными для вхождения гидроксокомплексов Al в межпакетные пространства лабильных структур.

Многократное промерзание и оттаивание почвы также может способствовать процессу хлоритизации (Allan et al, 1969). Известно, что промерзание суспензий разбухающих минералов сопровождается выходом воды из межпакетных промежутков (кроме двух мономолекулярных слоев) с последующим ее замерзанием в виде самостоятельных скоплений льда. При оттаивании вода вновь может входить в межпакетные пространства (Norris, Raussel-Colom, 1962, Anderson, Hoekstra, 1965). Такой динамизм кристаллической решетки в циклах промерзания-оттаивания должен облегчить вхождение гидроксомономеров Al в межпакетные промежутки разбухающих минералов.

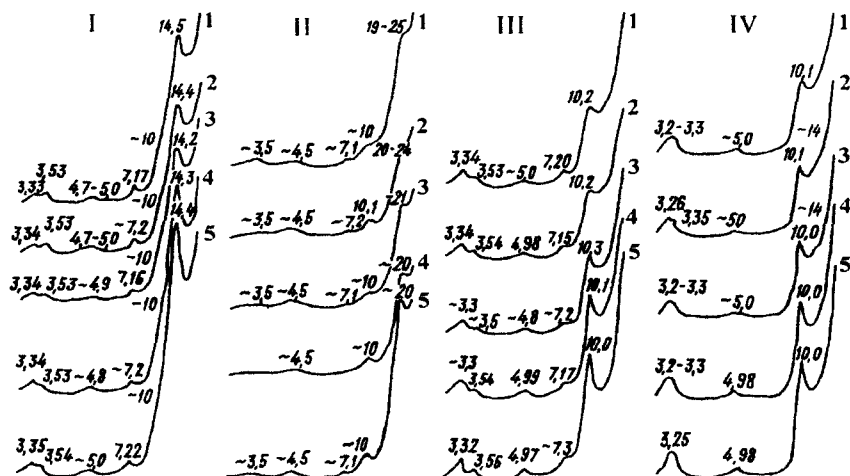
Если исходить из деградационной теории образования почвенных хлоритов и считать, что они сформировались за счет частичного растворения октаэдрического слоя истинных хлоритов, то этому процессу в кислых тундровых глеевых почвах также должны способствовать все рассмотренные факторы — кислая реакция среды, растворение железистых пленок на глинистых частицах и агрегатах в результате оглеения, процессы промерзания-оттаивания почвенной толщи. Все эти процессы усиливают как химическое выветривание минералов, так и их физическое дробление.

Обе гипотезы образования минералов группы почвенных хлоритов — и аградационная, и деградационная — рассматривают механизм формирования этой группы минералов в рамках процессов трансформационных изменений глинистых минералов.

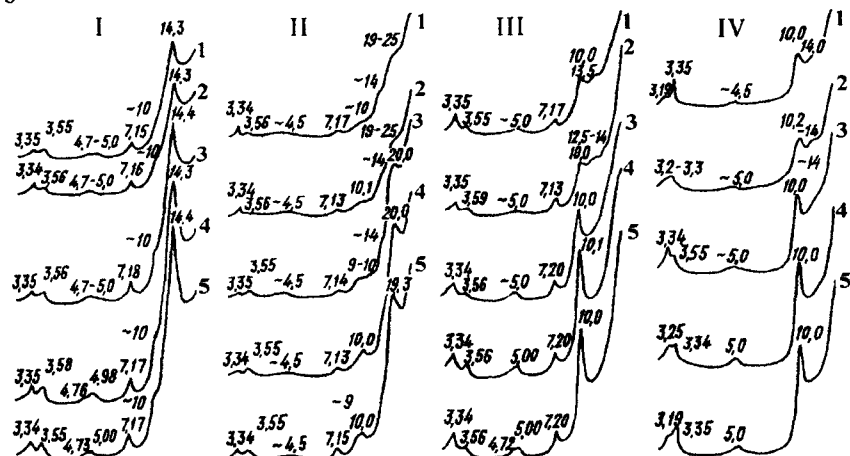
Возможно, что уменьшение количества иллитов в верхних горизонтах, залегающих непосредственно под органогенными горизонтами, является следствием еще одного типа трансформационных изменений — превращения иллитов в вермикулит.

Элювиальное распределение в профиле дифференцированных

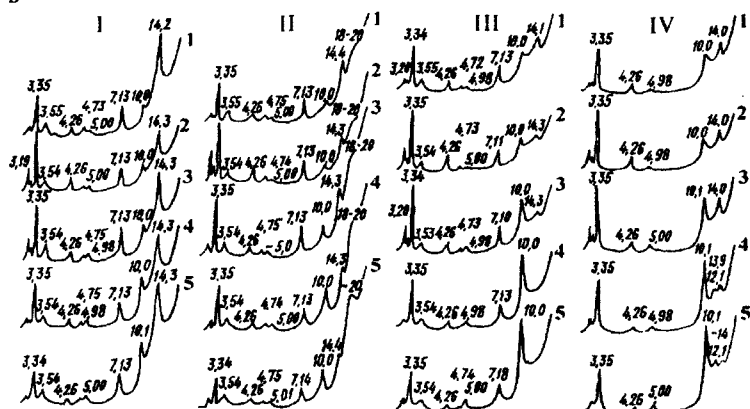
а



6



В



Г

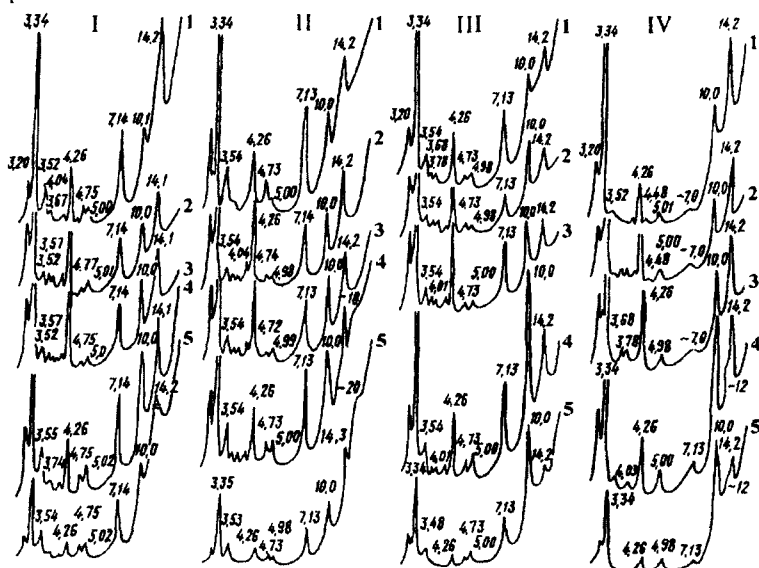


Рис. 6.3. Рентген-дифрактограммы тонкодисперсных фракций тундровой торфянисто-поверхностно-глеевой (разрез 20) почвы. Фракции (мкм): а — < 0,08, б — 0,08–0,2, в — 0,2–1, г — 1–5. Препараты: I — воздушно-сухие; II — насыщенные глицерином; III — прокаленные при 350 °C в течение 2 часов; IV — прокаленные при 550 °C в течение 1 часа. Горизонты: 1 — G 21–40 см, 2 — Bf 40–60 см, 3 — B 60–95 см, 4 — BCkr 95–115 см; 5 — Ckr 115–120 см. числа на кривых — ангстремы. Составлено по Г. А. Симонову, 1993

тундровых почв илистой фракции в целом, а также отдельных подфракций ила, в сочетании с закономерным изменением их минералогического состава дают основание для заключения о том, что в элювиальных горизонтах тундровых почв в условиях кислой среды происходит процесс разрушения глинистого материала, который осуществляется дифференцированно — с разной интенсивностью для разных групп минералов.

В наибольшей степени подверглись растворению разбухающие минералы как самые тонкодисперсные и гидрофильные. В наименьшей степени разрушался каолинит — наиболее термодинамически устойчивый минерал, представленный к тому же более крупными частицами. При этом разрушению подвергались в первую очередь обогащенные разбухающим минералом наиболее высокодисперсные частицы тонких и грубых коллоидов, содержание которых в элювиальных горизонтах снизилось в 3–6 раз. Предколлоидная фракция, в которой исходно содержалось значительно больше каолинита, также подверглась разрушению, но в меньшей степени — ее процентное содержание в элювиальных горизонтах по сравнению с породой снизилось примерно вдвое.

Таким образом, в элювиальном горизонте илистая фракция в целом оказалась обогащенной минералами группы каолинита и обедненной разбухающими минералами монтмориллонитовой группы вследствие как профильной дифференциации содержания отдельных подфракций ила в составе илистой фракции, так и за счет профильной дифференциации минералогического состава каждой из подфракций.

6.3. Подзолистые и дерново-подзолистые суглинистые почвы

Выяснение причин отчетливой дифференциации профиля по гранулометрическому составу и по составу глинистых минералов в текстурно дифференцированных суглинисто-глинистых подзолистых почвах остается одной из наиболее интересных и дискуссионных проблем генетического почвоведения.

Еще в конце XIX века основатель почвоведения В. В. Докучаев (1880) писал о том, что почвы, имеющие осветленный верхний горизонт и называемые в народе «подзолами», формируются под лесной растительностью в результате выноса веществ из этого горизонта в форме растворов и суспензий в условиях временного переувлажнения.

Впоследствии многие авторы рассматривали генезис суглинистых

подзолистых почв с позиций двух альтернативных концепций, причем ключевым и наиболее дискуссионным вопросом был вопрос о причинах обеднения верхних горизонтов подзолистых почв глинистым материалом.

Первая концепция связывала уменьшение содержания илистой фракции в верхней части профиля с разрушением глинистого материала под влиянием кислых органических продуктов (Георгиевский, 1888, Сибирцев, 1899, Гедройц, 1975, Роде, 1937, Пономарева, 1964). К. К. Гедройц (1975) считал, что в почвах с промывным режимом ионы H^+ , образующиеся при диссоциации органических кислот, входят в почвенный поглощающий комплекс, что способствует его диспергированию и разрушению. В. В. Пономарева (1964) основным фактором разрушения глинистого материала считала растворяющее действие на минералы специфических органических кислот, особенно фульвокислот. А. А. Роде (1937), анализируя большой экспериментальный материал по химическому составу подзолистых почв и используя балансовые расчеты содержания в горизонтах и в профиле в целом отдельных химических элементов, пришел к выводу, что в верхней части элювиальной толщи подзолистых почв под влиянием органических кислот происходит разрушение как глинистых, так и не глинистых минералов и остаточное накопление кварца. Он не исключал также возможности синтеза глинистых минералов в горизонтах В подзолистых почв.

В указанных работах разрушение глинистого материала при подзолообразовании объясняется, прежде всего, растворяющим влиянием специфических или неспецифических органических кислот. Еще одним фактором, способствующим, по мнению многих авторов, процессу разрушения глинистого материала, является периодическое переувлажнение и связанное с этим периодическое развитие аэробных и анаэробных условий в верхней части профиля подзолистых почв.

Такой пульсирующий окислительно-восстановительный режим может приводить к подкислению среды и замещению обменных оснований ионами H^+ , Al^{3+} и Fe^{2+} , что было экспериментально показано в модельном опыте на образцах Са-формы монтмориллонита (Espiau, Pedro, 1986). Одним из возможных механизмов подкисления среды при этом может быть реакция гидролиза иона Fe^{3+} , повышенная концентрация которого в почвенном растворе может наблюдаться в течение коротких промежутков времени сразу после смены восстановительных условий окислительными и перехода Fe^{2+} в Fe^{3+} в растворе.

Работами С. П. Яркова (1954) и И. С. Кауричева (Кауричев, Ноздрюнова, 1964 и др.) показано, что в верхних горизонтах подзолистых почв

с периодическим переувлажнением формируются наиболее сильные неспецифические органические кислоты и интенсифицируется миграция не только Fe и Mn, но и Al, что свидетельствует о процессах растворения кристаллических решеток минералов.

Эта точка зрения получила свое дальнейшее развитие в фундаментальных работах Ф. Р. Зайдельмана (1974, 1998 и др.), который на основании большого экспериментального материала показал, что в условиях переувлажнения в присутствии органического вещества и гетеротрофной микрофлоры при застойно-промывном водном режиме в верхней части почвенного профиля происходит формирование осветленного горизонта. Этот процесс сопровождается интенсивным подкислением почвы, выносом щелочноземельных оснований, Fe, Mn и Al и снижением степени насыщенности. Ф. Р. Зайдельманом с соавторами (1978) было установлено, что в покровном суглинке в условиях двухлетнего модельного опыта развитие оглеения в кислой среде приводит к уменьшению содержания илистой фракции и монтмориллонитовых пакетов в смешанослойном иллит-монтмориллонитовом минерале в составе ила.

Вторая концепция объясняла дифференциацию профиля суглинистых подзолистых почв совместным воздействием поверхностного оглеения и лессиважа — нисходящего перемещения и переотложения илистых частиц в форме суспензий (Глинка, 1924, 1931, Герасимов, 1959, 1960, Зонн, 1969 и др., Duchafour, 1951 и др.). В работах Ф. Р. Зайдельмана и других авторов отмечено, что поверхностное оглеение при переувлажнении верхней части профиля подзолистых почв способствует не только разрушению глинистого материала, но и его диспергированию и, как следствие — нисходящему перемещению в форме суспензий, т. е. лессиважу.

В 70-х годах XX столетия коллективом авторов под руководством В. О. Таргульяна (Таргульян и др., 1974) и М. А. Глазовской с соавторами (1975) были выполнены детальные исследования подзолистых почв, их гранулометрического и минералогического состава и других характеристик. Эти исследования показали, что в формировании профиля подзолистых текстурно-дифференцированных почв принимают участие, как процессы разрушения глинистого материала, так и перенос и переотложение глинистых суспензий по трещинам и порам. Это значит, что изложенные выше концепции дифференциации профиля подзолистых почв следует рассматривать не как альтернативные, а как дополняющие друг друга, что полностью подтвердило точку зрения В. В. Докучаева по поводу генезиса подзолистых почв.

Еще одна гипотеза, касающаяся происхождения текстурной диф-

ференциации суглинистых подзолистых почвах, была предложена И. А. Соколовым (Соколов и др., 1983, Соколов, 1986). В соответствии с этой гипотезой дифференциация профиля по содержанию илистой фракции не связана с влиянием почвообразования, а объясняется исходной литологической неоднородностью материнской породы.

На основании обобщения большого экспериментального и литературного материала В. Д. Тонконоговым (1999) показано, что на территории Европейской России широко распространены подзолистые почвы на покровных суглинках, текстурную дифференциацию которых можно объяснить почвенными процессами, не прибегая к гипотезе об исходной неоднородности породы. Вместе с тем, несомненно, что литологически неоднородные, в частности, двучленные наносы и развитые на них подзолистые почвы тоже имеют широкое распространение в почвенном покрове на территории Европейской России.

В. Д. Тонконогов, вслед за многими другими исследователями, рассматривает суглинистые подзолистые почвы на однородных покровных суглинках как полигенетичные образования и считает, что на ранних стадиях их развития основную роль играл процесс лессиважа, а на более поздних стадиях — процесс разрушения глинистого материала и других минеральных компонентов почвы.

Приведенный выше краткий обзор существующих точек зрения на происхождение подзолистых почв на суглинисто-глинистых отложениях показывает, что центральная и наиболее дискуссионная проблема их генезиса касается, прежде всего, изменения глинистого материала под влиянием процессов почвообразования.

В настоящем разделе рассматривается материал по содержанию и составу глинистых минералов в профилях суглинистых подзолистых почв на некоторых широко распространенных почвообразующих породах в пределах Европейской части России.

6.3.1. Подзолистые почвы на бескарбонатных покровных суглинках центра Европейской России

Как отмечалось в разделе 6. 1 настоящей главы, илистая фракция в покровных суглинках центральных регионов России представлена примерно в равных пропорциях тремя компонентами — каолинитом (определяется в сумме с хлоритом), иллитом и разбухающим минералом монтмориллонитовой группы.

Закономерности профильного распределения илистой фракции и отдельных групп глинистых минералов ниже рассмотрены на приме-

ре разреза 10–70, заложенного в Клинском районе Московской области, достаточно типичного для подзолистых почв на бескарбонатных покровных суглинках центра Европейской России. Разрез расположен на ровной водораздельной поверхности на покровных суглинках, подстилаемых мореной на глубине около 3 м, под еловым лесом с преобладанием зеленых мхов и черники и с пятнами сфагновых мхов в напочвенном покрове. Разрез 10–70 был одним из двух профилей подзолистых почв, детально изученных в 70-е годы прошлого века коллективом авторов под руководством В. О. Таргульяна. Особенностью этого исследования было изучение почвенных свойств, в том числе и минералогического состава тонких фракций, не только по генетическим горизонтам, но и по элементам строения в пределах каждого горизонта; материалы, касающиеся содержания и состава глинистых минералов, частично опубликованы ранее (Таргульян и др., 1974, Соколова, Таргульян, 1978, Соколова, 1985).

В разрезе 10–70 под слаборазложившейся подстилкой мощностью около 9 см залегает подзолистый горизонт A2 мощностью 39 см; в верхней его части слабо выражен несколько прокрашенный гумусом горизонт A1A2 мощностью 2 см; нижняя часть горизонта A2 обогащена железисто-марганцевыми конкрециями и несиликатными соединениями Fe. Ниже залегает переходный горизонт A2B, сменяющийся на глубине 45 см горизонтами B. Разрез 10-70 характеризуется кислой реакцией по всему профилю; наиболее кислая реакция свойственна элювиальной толще, где значения pH водных и солевых суспензий опускаются соответственно до 4 и 3. Начиная с горизонта B, значения pH вниз по профилю постепенно нарастают (табл. 6.5).

В конце третьего метра морфологически заметна смена нано-са,— палево-бурый покровный суглинок сменяется красно-бурой пло-хо сортированной мореной. Содержание гумуса достигает 6 % в горизонте A1A2 и резко падает с глубиной.

По современной классификации (Классификация почв..., 2000) разрез 10-70 относится к типу подзолистых, подтипу текстурно-подзолистых иллювиально-железистых почв.

Распределение и баланс тонкодисперсных фракций. Минимальное содержание илистой фракции наблюдается в подзолистом горизонте, где оно снижается до 8–9 % (табл. 6. 5). В горизонте A1A2, т. е. в самой верхней части элювиальной толщи, оно возрастает до 17 %, что можно объяснить интенсификацией процесса физического дробления глинистых минералов и большим участием органического вещества во фракции ила. В горизонте A2B содержание илистой фракции повыша-

Таблица 6.5

**Значения pH, содержание гумуса и тонкодисперсных фракций
в общей массе образцов подзолистой почвы на покровном
суглинке, разрез 10-70**

Горизонт	Глубина, см	pH		Гумус, %	Размер фракций, мм, содержание, %			
		H ₂ O	KCl		0,005- 0,001	0,001- 0,0002	<0,0002	<0,001
A1A2	9-11	4,10	2,95	6,38	10	16	1	17
A2 ₁	11-20	3,95	2,80	1,07	7	Не опр.	Не опр.	8
A2 ₂	22-30	4,05	3,05	0,67	11	8	1	9
A2 ₃	35-39	4,10	2,85	0,40	8	7	1	8
A2B	39-45	4,50	3,25	Не опр.	8	8	3	11
B1 ₁	45-55	4,55	3,15	0,78	9	16	14	30
B1 ₂	55-65	4,60	3,25	0,89	9	14	16	30
B2 _{1т}	70-80	4,65	3,30	0,41	10	Не опр.	Не опр.	30
B2 _{1тг}	85-90	4,75	3,40	0,51	7	15	15	30
B2 _{2тг}	120-140	5,05	4,00	0,66	10	Не опр.	Не опр.	30
B2 _{3тг}	150-170	5,05	3,65	0,58	11	Не опр.	Не опр.	30
B2 _{3тг}	170-200	5,45	5,15	0,52	10	Не опр.	Не опр.	30
B3 _{1тг}	210-230	5,50	4,30	0,69	9	Не опр.	Не опр.	33
B3 _{1тг}	230-250	5,65	4,15	0,78	7	Не опр.	Не опр.	34
IIIB3 _{2г}	250-270	5,70	4,20	0,73	12	Не опр.	Не опр.	33
IIIB3 _{2г}	270-285	5,65	4,30	0,73	14	Не опр.	Не опр.	32
IIID	320-340	5,05	3,95	Не опр.	13	Не опр.	Не опр.	33

ется по сравнению с подзолистым горизонтом до 11 %. Начиная с горизонта B1 и до конца второго метра, содержание илистой фракции не изменяется и составляет 30 %. Никаких признаков иллювиального накопления илистой фракции в каком-либо горизонте в пределах верх-

ней двухметровой толщи не обнаружено. В третьем метре содержание илистой фракции несколько возрастает — до 33–34 %, вероятно вследствие некоторой исходной литологической неоднородности покровного суглинка. Такое же содержание ила характерно и для подстилающего моренного суглинка.

Из таблицы 6.5 видно, что элювиальная часть профиля практически лишена коллоидной фракции ($< 0,2$ мкм), содержание которой в подзолистом горизонте составляет всего 1 %, т. е. илстая фракция в горизонте A2 представлена почти исключительно предколлоидной фракцией (частицами 1–0,2 мкм). В нижележащих горизонтах B доля коллоидной и предколлоидной фракций в составе ила примерно идентичны. Аналогичные результаты были получены М. М. Абрамовой (1961) для суглинистых подзолистых почв Московской области и А. В. Слобода (1975) для суглинистых подзолистых почв Республики Коми. Вместе с тем, по данным Г. А. Симонова (1993) в некоторых разрезах подзолистых почв в элювиальных горизонтах на долю коллоидной фракции может приходиться более половины всего количества илистой фракции. В горизонтах B по мнению Г. А. Симонова и других исследователей доли коллоидной и предколлоидной фракций в иле примерно равны друг другу.

Данные, приведенные в табл. 6.5, показывают, что разрезу 10–70 свойственно в целом элювиальное распределение в профиле илистой фракции, не считая самого верхнего горизонта A1A2. Элювиальное распределение илистой фракции в профиле характерно для большинства разрезов подзолистых почвах на бескарбонатных покровных суглинках, что подтверждается массовым материалом, проанализированным в монографии В. Д. Тонконогова (1999) — в выборке из 75 разрезов 60 профилей имели элювиальное распределение ила. Этот же автор экспериментально показал, что иллювиальный по илу горизонт в текстурно-дифференцированных подзолистых почвах появляется, как правило, в тех профилях, которые содержат на некоторой глубине карбонаты, играющие роль барьера по отношению к илистой фракции.

Подзолистые текстурно-дифференцированные почвы на бескарбонатных покровных суглинках характеризуются отрицательным балансом илистой фракции в профиле. В разрезах 10–70 и 2–71, исследованных В. О. Таргульяном (Таргульян и др., 1974, Соколова, 1985), абсолютная потеря илистой фракции из почвенного профиля без учета возможного изменения мощности профиля в ходе почвообразования составила около 120 кг в призме сечением 1 м². Близкие величины (110 кг при колебаниях от 70 до 165 кг) были получены В. Д. Тонконо-

говым и В. В. Беркгаутом (1984) при обработке массовых данных по балансу ила в подзолистых суглинистых почвах.

На фоне элювиального распределения и отрицательного баланса илистой фракции в профиле подзолистых почв на бескарбонатных покровных суглинках наблюдается отчетливая дифференциация ила по элементам строения в пределах практически каждого из горизонтов, начиная с горизонта A2B (табл. 6. 6). Эта дифференциация проявляется в том, что на поверхностях структурных отдельностей в горизонтах A2B и B1 и в трещинах в нижележащих горизонтах присутствуют многочисленные кутаны, которые могут быть как обогащены глинистым материалом (глинистые кутаны — аргилланы), так и обеднены им (песчано-пылеватые кутаны или скелетаны). Например, в переходном горизонте A2B внутрипедная масса (ВПМ) содержит втрое больше илистой фракции, чем скелетана на поверхности педов; в горизонте B3 при содержании илистой фракции в межтрещинной массе (МТМ), равном 30 %, содержание ила в глинистой кутане возрастает до 42 %, а в скелетане оно снижается до 16 %.

Наличие глинистых кутан в трещинах, порах и на поверхности структурных отдельностей в горизонтах В суглинистых подзолистых почв подтверждается многочисленными микроморфологическими наблюдениями в шлифах (М. И. Герасимова и др., 1992).

Распределение основных групп глинистых минералов по горизонтам и баланс глинистых минералов. В таблицах 6.6, 6.7 и 6.8. и на рисунках 6.4, 6.5, 6.6 и 6.7 представлены данные по минералогическому и валовому химическому составу илистых фракций в разрезе 10–70. Из этих данных видно, что профиль подзолистой почвы отчетливо дифференцирован по составу глинистого материала.

Элювиальные по илу горизонты обеднены разбухающим минералом монтмориллонитовой группы вплоть до полного его исчезновения в горизонтах A1A2 и A2. Этот минерал появляется в составе илистой фракции, только начиная с горизонта A2B, и его содержание постепенно возрастает с глубиной, не обнаруживая ни в одном из горизонтов накопления по сравнению с породой. Увеличение с глубиной содержания разбухающего минерала сопровождается повышением количества MgO в валовом химическом составе илистой фракции.

Илистая фракция в горизонтах A1A2 и A2 по сравнению с нижележащими характеризуется значительно более высоким содержанием минералов группы каолинита, несколько пониженным содержанием иллитов и появлением вермикулита и почвенного хлорита, которые в породе отсутствуют. На долю двух последних минералов в этих гори-

Таблица 6.6

Содержание и минералогический состав илистой фракции подзолистой почвы и отношение интенсивностей рефлексов первого и второго порядков иллитов в образцах, взятых по элементам строения, разрез 10-70 (ВПМ — внутрипедная масса, ВТМ — внутри-трещинная масса, МТМ — межтрещинная масса)

Горизонт	Образец	Содержание фракции <0,001 мм, %	% от суммы			Хлорит	Почв. хлорит	Кварц	I 10 Å: 15 Å
			Каолинит+хлорит	Иллит	Лабильн. минералы				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A2B	ВПМ	23	42	36	22	Есть	Есть	Есть	2,8
A2B	Осветленная скелетана	7	48	30	22	Есть	Есть	Есть	2,1
B1	ВПМ	29	36	32	32	Нет	Нет	Есть	3,3
B1	Коричневая кутана с нижней стороны педов	30	34	38	28	?	Нет	Есть	3,6
B2 _{1т}	ВПМ	28	30	34	36	Нет	Нет	Есть	3,6
B2 _{2тг}	Глинистая коричневая кутана	Не опр.	30	44	26	Нет	Нет	Есть	3,5
B2 _{2тг}	Глинистая коричневая кутана	34	25	32	36	Нет	Нет	Есть	3,4
B2 _{3тг}	МТМ	30	26	41	33	Нет	Нет	Есть	3,4
B2 _{3тг}	ВТМ широких трещин	26	31	46	23	Нет	Нет	Нет	3,2
B2 _{3тг}	Глинистая коричневая кутана	37	31	42	27	Нет	Нет	Нет	3,0
B3 _{1тг}	МТМ	30	27	37	36	?	Нет	Есть	3,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B3 _{1tg}	Розовато-коричневая кутана	34	28	40	32	?	Нет	Есть	2,7
B3 _{1tg}	Глинистая коричневая кутана	42	27	37	36	Нет	Нет	Есть	3,1
B3 _{1tg}	Белесая скелетана в трещине	16	28	39	33	?	Нет	Есть	3,1
ПВЗ _{2g}	МТМ	33	27	37	36	Нет	Нет	Есть	3,1

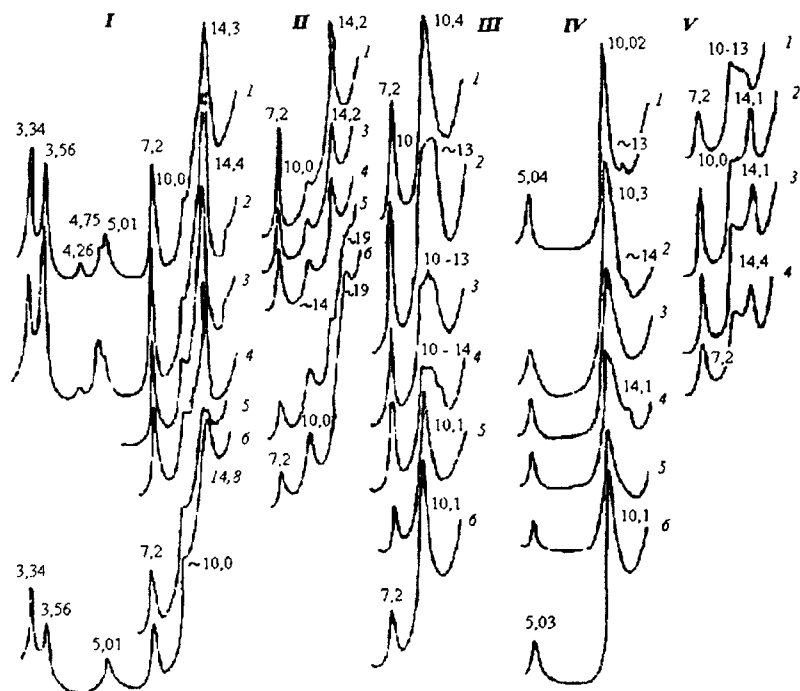


Таблица 6.7

**Содержание основных групп глинистых минералов
и отношение интенсивностей рефлексов первого и второго порядков
иллитов в илистой фракции общей массы почвы, разрез 10-70**

Горизонт	Глубина, см	% от суммы*)			Хлорит	Почвенный хлорит	Кварц	I 10Å: 15 Å
		Каолинит+ хлорит	Иллит	Лабильные минералы				
A1A2	9-11	50/9	18/3	32/5	Нет	Нет	Есть	1,3
A21	11-20	57/5	20/2	23/2	Нет	Есть	Есть	1,6
A22	22-30	57/5	23/2	20/2	?	Есть	Есть	1,6
A23	35-39	57/5	29/2	14/1	Есть	Есть	Есть	2,2
A2B	39-45	48/5	31/3	21/2	?	Есть	Есть	2,5
B11	45-55	36/11	40/12	24/7	Есть	Нет	Есть	2,5
B12	55-65	41/12	39/12	20/6	Есть	Нет	Есть	2,0
B21t	70-80	32/10	44/13	24/7	Нет	Нет	Есть	2,9
B21tg	85-90	32/10	44/13	24/7	Нет	Нет	Есть	3,0
B22tg	120-140	30/9	44/13	26/8	Нет	Нет	Есть	3,2
B23tg	150-170	26/8	40/12	34/10	Нет	Нет	Есть	2,7
B31tg	210-230	26/7	40/13	34/11	Нет	Нет	Есть	2,2
B31tg	230-250	22/8	43/15	35/12	Нет	Нет	Есть	3,0
II B32g	250-270	28/9	36/12	36/12	Нет	Нет	Есть	3,0
II B32g	270-285	28/9	37/12	35/12	Нет	Нет	Есть	2,5
II B D	290-300	28/8	44/13	28/8	Нет	Нет	Есть	2,6
III D	320-340	42/14	36/12	22/7	Нет	Нет	Есть	1,7

*) В числителе — % от суммы, в знаменателе — % от почвенной массы в целом с учетом содержания ила.

Таблица 6.8

**Валовой химический состав илистой фракции,
% на прокаленное вещество, разрез 10-70**

Горизонт	Глубина, см	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
A1A2	9-11	59,11	23,41	8,73	1,84	2,40
A2 ₁	11-20	55,31	25,45	11,36	1,92	2,61
A2 ₂	22-30	55,37	25,78	10,40	1,77	2,54
A2 ₃	35-39	56,09	24,14	11,70	2,07	2,68
A2B	39-45	54,55	23,77	12,62	2,26	He опр.
B1 ₁	45-55	53,53	23,91	13,65	2,72	2,34
B1 ₂	55-65	54,12	24,19	13,24	2,95	2,36
B2 _{1t}	70-80	54,45	24,47	13,38	2,54	2,36
B2 _{1tg}	85-90	56,33	23,11	12,88	2,61	2,35
B2 _{2tg}	100-120	56,01	22,20	13,62	2,29	2,51
B2 _{2tg}	120-140	56,32	22,71	12,97	2,41	2,50
B2 _{3tg}	150-170	55,79	23,07	12,16	2,64	2,50
B2 _{3tg}	170-200	57,00	21,64	12,49	2,89	2,47
B3 _{1tg}	210-230	56,99	21,22	12,72	2,36	2,46
B3 _{1tg}	230-250	57,48	22,27	11,99	2,79	2,44
II B3 _{2g}	250-270	56,73	22,78	11,42	2,59	2,52
II B3 _{2g}	270-285	55,66	23,51	11,84	2,62	2,36
II BD	290-310	55,66	21,97	13,04	2,27	2,13

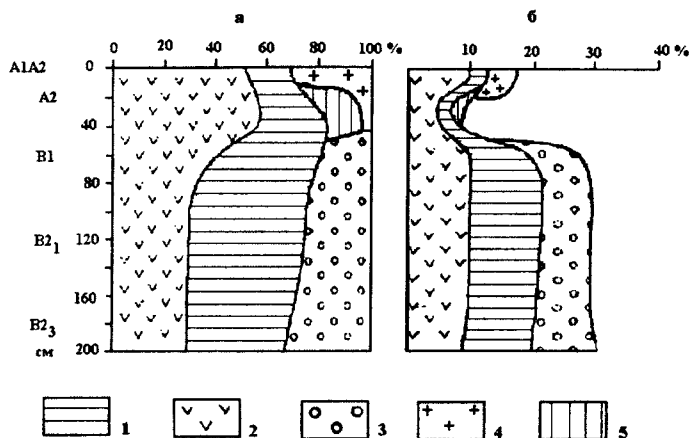


Рис. 6.5. Схематическое изображение профильного распределения основных групп глинистых минералов в илистой фракции разреза 10–70 (а) и в почве в целом с учетом содержания ила (б). 1 — иллит, 2 — каолинит в сумме с хлоритом, 3 — разбухающий минерал монтмориллонитовой группы, 4 — вермикулит, 5 — почвенный хлорит

зонтах приходится около 20 % илистой фракции, причем вермикулит отчетливо приурочен к горизонту A1A2, а почвенный хлорит — к средней и нижней части горизонта A2. По классификации И. В. Корягиной и Т. А. Соколовой (1978) почвенные хлориты относятся к средней стадии хлоритизации, т. к. после прокаливания до 350 °C в них наблюдается диффузное рассеяние в области $>1,0$, но $< 1,4$ нм (рис. 6.4, кривые III, 2, 3, 4). Повышение содержания каолинита и почвенного хлорита в подзолистом горизонте сопровождается увеличением содержания Al_2O_3 в валовом химическом составе илстых фракций. В некоторых горизонтах в незначительных количествах присутствуют собственно хлоритовые минералы.

Анализ литературных данных (Соколова, 1985) показывает, что в подзолистых почвах на покровных суглинках профильное распределение минералов группы иллитов в составе илистой фракции может быть различным. В целом оно подчиняется следующей географической закономерности: в глее-подзолистых и наиболее кислых подзолистых почвах содержание иллитов в илистой фракции элювиальных горизонтов, особенно в горизонте A1A2 меньше, чем в породе, а в более южных, менее кислых подзолистых и дерново-подзолистых почвах за-

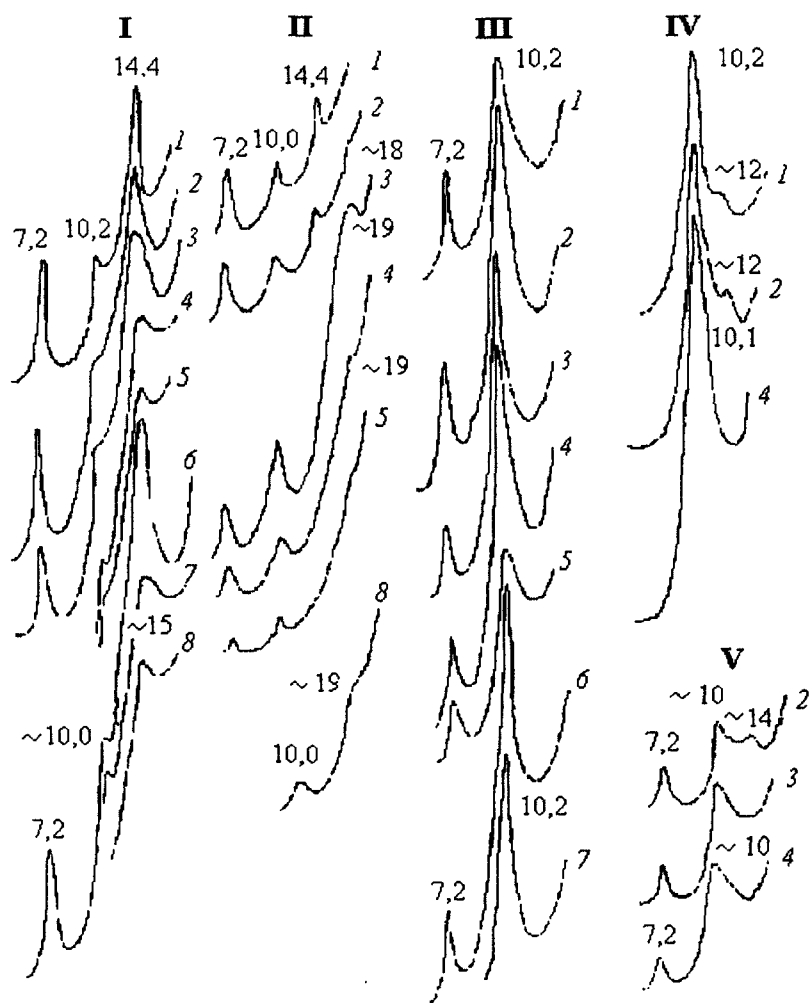


Рис. 6.6. Рентген-дифрактограммы илистых фракций из образцов, взятых по элементам строения, разрез 10–70. 1 — A2B, осветленная масса; 2 — A2B, бурые останцы; 3 — B22, МТМ; 4 — B2₂, глинистая коричневая кутана; 5 — B2₂, глинистая коричневая кутана после обработки по Хашимото и Джексону; 6 — B2₃, МТМ; 7 — B2₃, глинистая коричневая кутана; 8 — B2₃, глинистая коричневая кутана после обработки по Хашимото и Джексону. Обработки: I — Mg, H₂O; II — Mg, глицерин; III — Mg, 350°; IV — Mg, 550°. V — насыщение К. Числа на кривых — ангстремы

кономерность обратная. В некоторых разрезах умеренно-кислых подзолистых почв иллиты в составе илистой фракции могут быть равномерно распределены в почвенном профиле. Как правило, вниз по профилю отношение интенсивности рефлекса I-го порядка к интенсивности рефлекса II-го порядка иллитов возрастает, что свойственно и разрезу 10–70. В этом разрезе в наибольшей степени обеднена иллитами илистая фракция из горизонта A1A2, по сравнению со всеми нижележащими горизонтами, что подтверждается как интенсивностями рефлексов, на основании которых рассчитывали процент иллитов, так и снижением содержания K_2O в валовом химическом составе ила.

В пересчете на почву в целом, с учетом содержания илистой фракции, и иллит, и даже каолинит характеризуются элювиальным распределением в профиле — в горизонте A2 имеется отчетливый минимум, и ни в одном из горизонтов нет накопления какого-либо из этих минералов по сравнению с породой (рис. 6.5.a).

Расчет баланса отдельных групп глинистых минералов в разрезе 10-70 показал, что из 120 кг абсолютной потери илистой фракции из профиля по сравнению с породой примерно 60 кг приходится на долю разбухающего минерала монтмориллонитовой группы, 40 кг — на долю иллита и 20 кг — на долю каолинита.

Распределение основных групп глинистых минералов по элементам строения. При анализе распределения глинистых минералов по элементам строения (табл. 6. 7, рис. 6. 6) можно отметить, что в ряде случаев состав глинистого материала дифференцирован по элементам строения в пределах одного и того же горизонта. Так, илистая фракция скелетан в переходном горизонте A2B по сравнению с ВПМ обогащена минералами группы каолинита.

В пределах горизонтов B илистая фракция глинистых и пылеватых кутан в большинстве случаев содержит меньше разбухающих минералов, чем ВПМ и МТМ соответствующих горизонтов. Обращает на себя внимание разница в дифракционных картинах разбухающего минерала ВПМ и кутан (рис. 6.6). Во втором случае рефлексы от разбухающего минерала более широкие и менее интенсивные, даже при том же его содержании в илистой фракции, причем обработка образцов по Хашимото и Джексону (Hashimoto, Jackson, 1960) для удаления аморфных веществ не улучшает дифракционную картину.

Минералы группы почвенных хлоритов в составе илистой фракции ни в одном из элементов строения (кутан, ВПМ и МТМ) не встречаются ниже горизонта A2B.

Распределение глинистых минералов в составе тонкопылеватой,

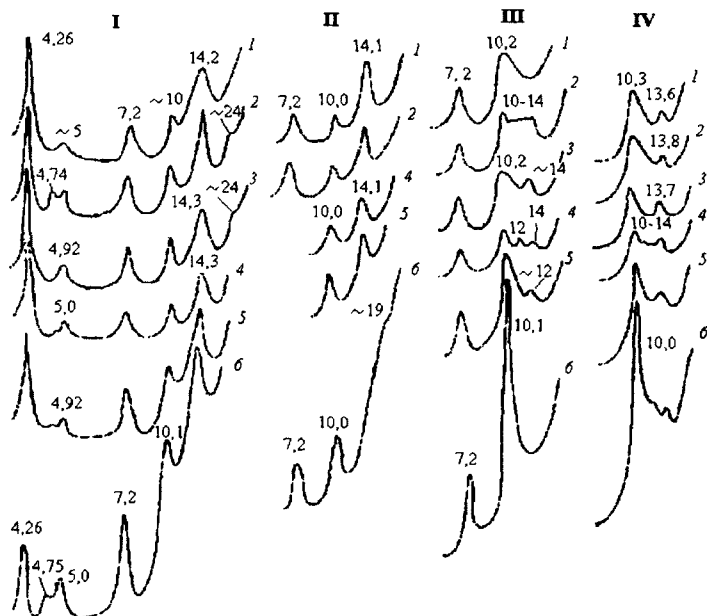
предколлоидной и коллоидной фракций. Основные закономерности профильного распределения отдельных групп глинистых минералов, установленные для фракций ила, свойственны также тонкопылеватой (1–5 мкм) и предколлоидной (1–0,2 мкм) фракциям (рис. 6.7, кривые а и б). В них тоже наблюдается потеря разбухающего минерала монтмориллонитовой группы и накопление каолинита в оподзоленных горизонтах и появление вермикулита и почвенного хлорита соответственно в горизонтах A1A2 и A2. Тонкопылеватая фракция, по сравнению с илистой по всему профилю характеризуется несколько более высоким содержанием собственно хлоритов.

Совсем иной состав во всех генетических горизонтах имеет коллоидная фракция (рис. 6.7, кривые в). В этой фракции практически отсутствуют или содержатся в незначительном количестве каолинит, почвенный хлорит и собственно хлорит; количество иллита также снижено по сравнению с более крупными фракциями. Преобладающий компонент коллоидной фракции — минерал, дающий на рентгенограммах исходных препаратов широкие асимметричные отражения в области 1,4–1,5 нм и близкую к целочисленной серию отражений. При насыщении глицерином отражения первого порядка смещается в область меньших углов, а при прокаливании образца происходит сокращение решетки по оси С до величины, близкой к 1 нм. Особенно широкие и асимметричные отражения свойственны коллоидным фракциям из горизонтов A1A2 и A2 (рис. 6.7, кривые в, 1, 2, 3).

Как указывалось в разделе 4.3, минерал с такими дифракционными характеристиками можно определить как смешанослойное иллит-монтмориллонитовое образование с тенденцией к упорядоченности. При продвижении от нижних горизонтов к верхним тип переслаивания слюдистых и монтмориллонитовых пакетов меняется от сегрегационного с блоками монтмориллонитовых пакетов до неупорядоченного с переменной нормой переслаивания с блоками иллитовых пакетов (Градусов, 1976).

Существенное расширение дифракционных пиков глинистых минералов в составе коллоидной фракции в оподзоленных горизонтах по сравнению с нижележащими может свидетельствовать об общем ухудшении окристаллизованности глинистого материала в этих горизонтах, хотя в целом коллоидная фракция мало дифференцирована по профилю по минералогическому составу. По данным И. В. Забоевой (1975) валовой химический состав коллоидной фракции подзолистых почв на покровных суглинках также слабо дифференцирован по профилю. Вместе с тем, с глубиной в валовом химическом составе частиц

а



< 1 мкм наблюдается некоторое уменьшение содержания SiO_2 и увеличение количества Fe_2O_3 и Al_2O_3 (табл. 6.9).

Оценивая вклад предколлоидной и коллоидной фракции в дифракционную картину, получаемую от илистой фракции в целом, можно установить следующие закономерности. В верхней элювиальной части профиля (горизонты A1A2, A2 и A2B), где содержание коллоидной фракции незначительно (табл. 6.5), дифракционная картина илистой фракции создается в основном предколлоидной фракцией, содержащей хорошо окристаллизованные иллит, каолинит, вермикулит и почвенный хлорит. В нижней части профиля в иллювиальных и переходных к породе горизонтах возрастает вклад коллоидной фракции в дифракционную картину ила. Этот вклад заключается, прежде всего, в появлении дифракционного максимума от разбухающего смешанослойного иллит-монтмориллонитового минерала.

По мнению Г. А. Симонова (1993) именно дифференциация содержания коллоидной и предколлоидной фракций обеспечивает дифференциацию минералогического состава илистой фракции в целом по профилю подзолистых почв.

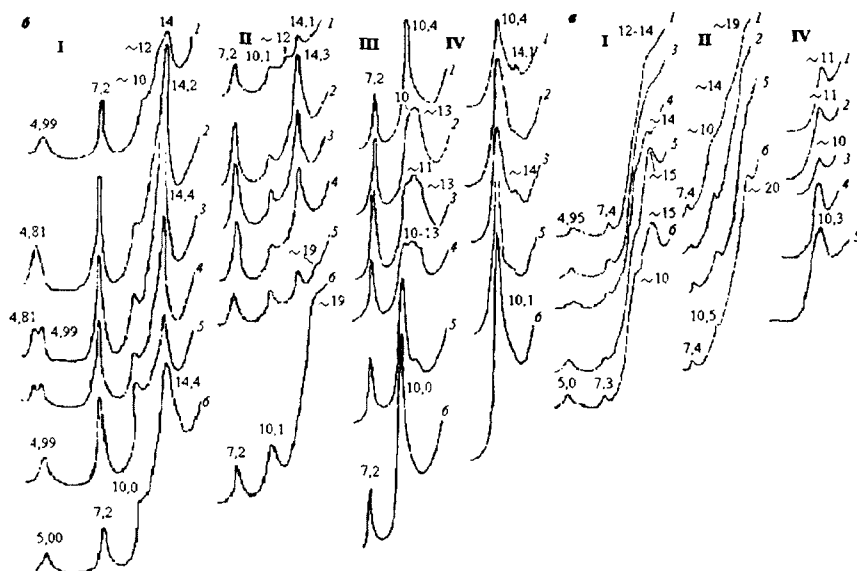


Рис. 6.7. Рентген-диффрактограммы тонкодисперсных фракций из разреза 10–70. Фракции: 1 — 5 мкм (а); 1 — 0,2 мкм (б); < 0,2 мкм (в). Глубины (см): 9–11 (1), 11–20 (2), 20–30 (3), 35–39 (4), 55–65 (5), 150–170 (6). Обработки: I — Mg, H₂O; II — Mg, глицерин; III — Mg, 350°; IV — Mg, 550°. Числа на кривых — ангстремы. Составлено по Т. А. Соколовой, 1985

Распределение оксалатно-растворимых Fe и Al в подзолистых почвах. Соединения Fe и Al, переходящие в вытяжку Тамма в почвоведении традиционно рассматриваются как аморфные (Зонн, 1982, Зонн, Травлеев, 1992, Воробьева, 1998 и др.). Хотя вытяжка Тамма не всегда строго селективна именно к аморфным соединениям этих элементов, несомненно, что она извлекает преимущественно несиликатные формы, наиболее активно участвующие в процессе почвообразования и часто являющиеся прямым результатом почвенных процессов.

Из таблицы 6. 10 видно, что в элювиальной части профиля, наиболее проработанной процессами почвообразования, содержание оксалатно-растворимых Fe и Al выше, чем в нижележащих горизонтах B и в горизонтах, переходных к породе. В пределах элювиальной по илу толщи наблюдается отчетливая дифференциация Fe и Al, переходящих в вытяжку Тамма: верхняя часть горизонта A2 обеднена этими соединениями, а нижняя (горизонт A2₃, глубина 35–39 см) является зоной их накопления.

Таблица 6.9

**Валовой химический состав фракции < 0,1 мкм
из подзолистой почвы на покровном суглинке
(Забоева, 1975)**

Горизонт	Глубина, см	% на прокаленную навеску		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
A ₂₁	5-12	52,0	20,5	10,5
A ₂₂	12-20	51,8	21,3	10,4
A ₂₃	20-25	51,5	21,3	10,6
A2B1	25-35	51,2	21,9	10,8
B1A2	35-45	50,9	22,3	11,2
B1 ₁	45-60	50,3	22,8	12,4
B1 ₂	60-80	50,1	23,1	13,2
B2 ₁	80-100	49,8	23,5	14,0
B2 ₂	100-119	49,2	23,6	14,3

Таблица 6.10

**Содержание оксалатнорастворимых Fe₂O₃ и Al₂O₃
в илстой фракции подзолистой почвы, разрез 10-70, %
от абсолютно сухой навески**

Горизонт	Глубина, см	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
A ₂₂	20-30	2,57	1,86
A ₂₃	35-39	3,98	5,23
A2B	39-45	2,01	1,70
B1	45-55	2,19	1,10
B1	55-65	1,58	1,03
B2 _{1т}	70-80	2,17	0,83
B2 _{2тг}	100-120	1,56	1,09
B2 _{2тг}	120-140	1,84	0,78

Такой характер распределения оксалатнорастворимых Fe и Al в пределах элювиальных по илу горизонтов имеет довольно широкое распространение в подзолистых почвах, развитых на суглинисто-глинистых отложениях в подзонах средней и южной тайги. В. Д. Тонконогов (1999) предложил называть почвы с отчетливой дифференциацией оксалатнорастворимых соединений Fe и Al в элювиальной части профиля текстурно-подзолистыми иллювиально-железистыми.

Процессы преобразования глинистого материала в подзолистых почвах на бескарбонатных покровных суглинках. Экспериментальные данные, изложенные в предыдущих разделах, и представления о механизмах и диагностике процессов изменения глинистых минералов, изложенные в главе 5, позволяют сделать выводы о процессах преобразования глинистого материала в подзолистых почвах на бескарбонатных покровных суглинках в ходе почвообразования.

Ряд фактов свидетельствует в пользу того, что глинистый материал в ходе почвообразования подвергался процессам разрушения с последующим частичным выносом продуктов разрушения за пределы почвенного профиля. Это положение подтверждается элювиальным распределением в профиле илистой фракции и отрицательным балансом всех унаследованных от почвообразующей породы глинистых минералов. Косвенным свидетельством процессов разрушения является также накопление в элювиальной толще оксалатно-растворимых соединений Fe и Al. Поскольку в покровных суглинках более крупные фракции содержат преимущественно устойчивые к выветриванию минералы, аккумуляцию несиликатных соединений Fe и Al в подзолистом горизонте можно отнести преимущественно за счет разрушения глинистых минералов.

При этом разрушение осуществлялось дифференцированно: в наибольшей степени подвергался разрушению разбухающий минерал монтмориллонитовой группы, что привело к его полному исчезновению из горизонтов A1A2 и A2 и к наибольшей потере этого минерала из почвенного профиля по сравнению с породой — (–60 кг в призме сечением 1 м²), хотя ни в одном из нижележащих горизонтов и ни в одном из элементов строения накопления разбухающего минерала не обнаружено; в меньшей степени разрушению подвергались минералы группы иллитов (–40 кг), в еще меньшей степени — каолинит (–20 кг). Указанный ряд минералов по степени разрушения соответствует термодинамической устойчивости только в отношении каолинита; что касается иллитов и минералов монтмориллонитовой группы, то первые, характеризуются более высокой термодинамической устойчивостью. Очевидно, преиму-

щественное разрушение минералов монтмориллонитовой группы по сравнению с иллитами обусловлено, в первую очередь, наибольшей степенью дисперсности этого минерала, т. е., в конечном счете, влиянием кинетического фактора. Выше уже указывалось, что разбухающий минерал монтмориллонитовой группы представлен главным образом частицами коллоидных размеров, в то время как другие минералы — более крупной предколлоидной фракцией. За счет преимущественного разрушения разбухающих минералов монтмориллонитовой группы элювиальная толща обеднена коллоидными частицами в значительно большей степени, чем предколлоидными.

При этом процесс растворения глинистых минералов в составе коллоидной фракции происходит инконгруентно и включает преимущественный по сравнению с Si вынос Al и Fe. Это значит, что в первую очередь выносятся катионы, находящиеся в октаэдрической сетке, в результате чего коллоидная фракция в элювиальных горизонтах несколько обедняется R_2O_3 и относительно обогащается SiO_2 при слабой профильной дифференциации по минералогическому составу.

Разрушение разбухающего минерала монтмориллонитовой группы в горизонте A2B осуществляется, прежде всего, в осветленном материале скелетан, которые характеризуются значительно меньшим содержанием разбухающего минерала по сравнению с ВПМ бурых педов того же горизонта, лучше сохранившейся в процессе почвообразования. Процесс разрушения глинистого материала протекает, по всей вероятности, и в пределах горизонтов В в трещинах, по которым текут кислые почвенные растворы. Об этом свидетельствуют более широкие и асимметричные дифракционные максимумы от разбухающих минералов монтмориллонитовой группы в илистой фракции кутан, в том числе и глинистых кутан, по сравнению с илистой фракцией ВПМ и ВТМ соответствующих горизонтов.

За счет более интенсивного разрушения минералов монтмориллонитовой группы, меньшей — иллита и еще меньшей — каолинита создается эффект относительного накопления каолинита и иллита в составе илистой фракции оподзоленных горизонтов. Таким образом, дифференцированное разрушение глинистого материала является одним из важных факторов, создающих профильную дифференциацию глинистого материала в подзолистых почвах на покровном суглинке.

Многие исследователи пытались ответить на вопрос о том, происходит ли разрушение глинистых минералов в суглинистых подзолистых почвах в современную эпоху, или этот процесс протекал только на предыдущих стадиях развития почвенного профиля. Наличие в со-

временных почвенных растворах, в грунтовых и поверхностных водах Si, Al, Fe, Mg и K, т. е. химических элементов, входящих в состав кристаллических решеток глинистых минералов, и учитывая низкое содержание неустойчивых к выветриванию неглинистых минералов в составе преобладающих рыхлых почвообразующих пород, можно заключить, что процесс разрушения глинистых минералов происходит в подзолистых почвах и в настоящее время.

Этот вывод согласуется также с данными В. Д. Тонконогова (1993) и В. Д. Тонконогова и В. В. Беркгаута (1984), которые сопоставили величину абсолютной потери Si из профиля подзолистой почвы, полученную по результатам балансовых расчетов, с величиной потери Si, полученной с учетом его средней современной концентрации в лизиметрических водах, количества влаги, просачивающейся через единицу площади, и времени существования почвы. Оказалось, что в обоих случаях потеря Si из почвенного профиля измеряется величинами одного порядка. Вместе с тем, скорость процесса разрушения глинистого материала в течение голоцена могла неоднократно изменяться в зависимости от биоклиматических условий отдельных эпох.

Несомненно, что в обеднении глинистым материалом элювиальных горизонтов суглинистых подзолистых почв определенную роль играют процессы лессиважа. Это подтверждается накоплением глинистого материала в некоторых кутанах по сравнению с ВПМ и МТМ в горизонтах В, натечным обликом кутан, их расположением в трещинах и на поверхности структурных отдельностей.

Рассмотренный выше материал по минералогическому составу илистой фракции в образцах, взятых по элементам строения в профиле 10–70, позволяет заключить, что суспензионный перенос глинистого материала осуществляется без существенной дифференциации по минералогическому составу. В противном случае, если допустить преимущественный вынос в суспензиях разбухающих минералов, как самых тонкодисперсных и гидрофильных, следовало бы ожидать накопления этих минералов в кутанах, особенно в кутанах трещин, в нижней части профиля. Фактические данные противоречат этому предположению — никаких зон аккумуляции разбухающих минералов ни в одном из горизонтов и ни в одном из элементов строения не обнаруживается.

В. О. Таргульяном и И. В. Вишневской (1975) показано, что в суглинистых подзолистых почвах нисходящему перемещению в суспензиях и переотложению в нижней части профиля подвергаются не только илистые частицы, но и более крупные — пылеватые и даже песчаные. Этот процесс нисходящей миграции частиц в форме суспензий, неза-

висимо, от их размера, авторы называли «партлювацией». Трудно представить себе, чтобы при такой слабой сортировке частиц по размеру в процессе переноса суспензий отдельные компоненты илистой фракции подвергались бы дифференцированному выносу, хотя полностью отрицать такую возможность нельзя.

Остается неясным, происходит ли в настоящее время миграция глинистого материала в виде суспензий из элювиальных горизонтов в нижележащие горизонты. Очевидно, в этом случае следовало бы ожидать наличие в составе глинистых кутан глинистого материала, слагающего современные элювиальные горизонты. Приведенный материал по минералогическому составу илистых фракций образцов, взятых по элементам строения, не согласуется с этим предположением. Так, почвенный хлорит, составляющий значительную часть илистой фракции горизонтов A2B и B, не обнаруживается ни в общей массе, ни в кутанах трещин и на поверхности структурных отдельностей ни в одном из нижележащих горизонтов. Этот факт можно объяснить, допустив, что большая часть глинистого материала, перенесенного в суспензиях, мигрировала из верхней части профиля в нижнюю на ранних стадиях развития почвенного профиля, когда в элювиальных горизонтах в составе илистой фракции почвенных хлоритов еще не было. Такая точка зрения согласуется с мнением В. Д. Тонконогова (1993), который считает, что на первом этапе развития суглинистых подзолистых почв в голоцене основным процессом, обеспечивающим текстурную дифференциацию профиля, был вынос глинистого материала в суспензиях, т. е. процесс лессиважа. На последующих этапах развития почв большую роль в обеднении глинистым материалом элювиальных горизонтов стал играть процесс дифференцированного разрушения глинистых минералов. Можно предполагать, что на ранних этапах развития почвенного профиля почвенные хлориты в составе илистых фракций элювиальных горизонтов не образовывались из-за более высоких значений рН.

Нельзя полностью исключить возможности миграции глинистого материала в форме суспензий и в настоящее время, но на очень небольшие расстояния. В любом случае, нет оснований считать, что процесс лессиважа принимает активное участие в современной профильной дифференциации глинистого материала в суглинистых подзолистых почвах.

Дифференциация глинистого материала в суглинистых подзолистых почвах осуществляется также за счет процессов трансформационных изменений, которые приводят к появлению в составе илистой

фракции элювиальных горизонтов двух новых минералов, которых в породе не было,— вермикулита в горизонте A1A2 и почвенного хлорита в средней и нижней частях подзолистого горизонта.

Вермикулит появляется в горизонте A1A2 за счет, прежде всего, трансформационных изменений иллитовых минералов, чему способствует кислая реакция среды и интенсивное поглощение калия иллитов почвенной биотой. При этом в более кислых вариантах северных подзолистых почв трансформация иллитов осуществляется до еще более низкозарядного минерала — бейделлита; в менее кислых подзолистых почвах, приуроченных, как правило, к более южным регионам, трансформация останавливается на стадии более высокозарядного лабильного минерала — вермикулита (Соколова, 1985). Эта закономерность становится понятной, если принять, что основным механизмом снижения заряда в трансформационном ряду иллит → вермикулит → бейделлит является протонирование решеточных кислородов.

Учитывая результаты лабораторных опытов Робера и других авторов (Robert, Razzaghe-Karimi, 1975, Razzaghe-Karimi, Robert, 1975) о влиянии различных неспецифических органических кислот на трансформационные изменения слюдястых минералов, можно заключить, что состав этих кислот тоже оказывает некоторое влияние на разные пути изменения иллитов в подзолистых почвах более северных и более южных регионов.

Выше уже указывалось, что профильное распределение иллитовых минералов в илистой фракции подзолистых почв в целом подчиняется определенным географическим закономерностям. Профильное распределение иллитов контролируется не одним, а несколькими процессами, часть из которых приводит к противоположным результатам. С одной стороны, в условиях кислой среды иллитовые минералы в оподзоленных горизонтах могут подвергаться разрушению или трансформироваться в более низкозарядные силикаты, что подтверждается накоплением вермикулита в горизонте A1A2. При этом в первую очередь разрушению и трансформации подвергаются иллитовые минералы с высоким содержанием Fe в октаэдрических позициях, о чем свидетельствует возрастание с глубиной отношения интенсивностей рефлексов I и II порядка иллитов. Процессы разрушения и трансформационных изменений имеют своим результатом уменьшение количества иллитов в илистой фракции оподзоленных горизонтов.

С другой стороны, запасы иллитовых минералов в составе илистой фракции верхних горизонтов могут пополняться за счет процессов дробления более крупных фракций, прежде всего, тонкопылеватой,

содержащей значительное количество иллитов. Еще одним источником пополнения запасов иллитовых минералов в илистой фракции верхних горизонтов может быть процесс иллитизации — образования иллитоподобных минералов вследствие фиксации калия лабильными силикатами. К такому выводу пришел Нидербрудде (Niederbrudde, 1976), исследовавший содержание и свойства тонкодисперсных иллитов в различных почвах Центральной Европы. По мнению этого автора, в ряде почв на лессовидных суглинках, в том числе и в почвах парабраунерде, близких к дерново-подзолистым, скорость разрушения и трансформации иллитов в течение голоцена была приблизительно равна скорости образования вторичных иллитов за счет необменного поглощения калия лабильными минералами.

Интенсивность процессов разрушения и трансформационных изменений иллитовых минералов при продвижении с юга на север в пределах подзолистой зоны должна увеличиваться с возрастанием степени кислотности и ненасыщенности почв. Интенсивность процесса иллитизации возрастает в обратном направлении — с севера на юг, поскольку в этом направлении увеличивается количество K_2O , ежегодно поступающего с растительным опадом на поверхность почвы (Родин, Базилевич, 1965). В результате разного соотношения интенсивности этих противоположно направленных процессов в верхних оподзоленных горизонтах наиболее северных вариантов подзолистых почв наблюдается заметное снижение содержания иллитовых минералов в илистой фракции оподзоленных горизонтов по сравнению с горизонтами В и с породой, а в более южных дерново-подзолистых почвах обычно имеет место накопление иллитов в илистой фракции в верхних горизонтах по сравнению с нижележащими.

Поскольку функционирование биоты осуществляется непрерывно и сопровождается потреблением калия и возвращением его в почву с растительным опадом, можно заключить, что трансформация глинистых минералов в ряду иллиты — лабильные минералы в подзолистых почвах происходила на всех этапах развития почвенного профиля и происходит в настоящее время. Вместе с тем, интенсивность этого процесса, протекающего в прямом и обратном направлениях, могла существенно изменяться в течение голоцена в зависимости от конкретных биоклиматических условий каждой эпохи.

Еще один процесс трансформационных изменений, участвующий в преобразовании глинистого материала в суглинистых подзолистых почвах — это процесс хлоритизации, приводящий к накоплению минералов группы почвенных хлоритов в средней и нижней частях под-

золистого горизонта. В верхней части горизонта A2, находящейся непосредственно под подстилкой, эти минералы, как правило, отсутствуют, т. к. их образованию препятствуют кислая реакция среды и высокое содержание специфических и неспецифических органических кислот. Органические кислоты дают с Al прочные комплексные соединения, что препятствует закреплению прослоек гидроксида Al в межпакетных промежутках трехслойных силикатов — т. е. процессу хлоритизации.

Последние исследования дают основание считать, что процесс хлоритизации во многих почвах является современным, и образование почвенных хлоритов по лабильным трехслойным силикатам может происходить достаточно быстро. Так, в опыте Рейнджера (Ranger et al, 1991) вермикулит, помещенный в верхние горизонты бурой лесной почвы во Франции через 1–3 года превращался в почвенный хлорит; это превращение сопровождалось уменьшением ЕКО и способности к фиксации К. Такой характер трансформационных изменений вермикулита наблюдался только в почвах под еловым лесом, где исследования с применением катионно-обменных смол выявили высокую миграционную способность соединений Al. Близкие результаты были получены для образца вермикулита, помещенного на 2 года в бурую лесную почву в Бельгии (Brahy, Delvaux, 2001).

Отмеченное в предыдущих разделах распределение глинистых минералов и несиликатных соединений Fe и Al в илистой фракции в пределах элювиальных по илу горизонтов суглинистых подзолистых почв имеет много общего с соответствующими показателями в подзолистых альфегумусовых почвах, рассмотренных в разделе 6.4. В обоих случаях наблюдается накопление минералов с лабильными решетками в самом верхнем минеральном горизонте и аккумуляция почвенных хлоритов и несиликатных соединений Fe и Al в нижележащих горизонтах. Наличие «вложенного» в элювиальный горизонт суглинистых подзолистых почв субпрофиля подзолистой альфегумусовой почвы имеет достаточно широкое распространение, особенно в подзонах северной и средней тайги. По мнению В. Д. Тонконогова (1993) это явление можно рассматривать как пример «наложенной» эволюции, причем формирование признаков альфегумусового почвообразования в элювиальной по илу толще началось в позднем голоцене, и продолжается в настоящее время.

Таким образом, в подзолистых почвах на покровных суглинках преобразование глинистого материала в ходе почвообразования происходит под влиянием трех основных процессов — дифференциро-

ванного разрушения глинистых минералов, трансформационных изменений глинистых минералов и их нисходящего перемещения в профиле форме суспензий — т. е. процесса лессиважа.

6.3.2. Дерново-подзолистые почвы на ленточных глинах северо-западного региона Европейской России

Как было отмечено в разделе 6.1 данной главы, на территории северо-западного региона Европейской России (области Ленинградская, Псковская, Новгородская, западные части Смоленской и Тверской областей) в илистой фракции составе почвообразующих пород различного генезиса преобладают два компонента — иллит и каолинит. Содержание лабильных минералов, представленных преимущественно вермикулитом, не превышает 10–20 %. Эта особенность глинистого материала материнских пород накладывает определенный отпечаток на процессы изменения глинистого материала в ходе почвообразования.

В данном разделе обсуждается профильное распределение отдельных групп глинистых минералов в разрезе подзолистой почвы на озерно-ледниковых ленточных глинах, имеющих состав глинистого материала, типичный для большинства почвообразующих пород северо-западного региона России. На глубине 2 м ленточные глины подстилаются карбонатной мореной. Разрез заложен в Новгородской области на возвышенном участке под вторичным березово-осиновым лесом.

Содержание и минералогический состав илистой фракции. Как видно из таблицы 6.11, распределение илистой фракции в профиле элювиально-иллювиальное, хотя на ленточных глинах часто встречаются профили с элювиальным распределением илистой фракции. Наличие или отсутствие иллювиального по илу горизонта, в котором содержания ила выше, чем в почвообразующей породе, в большинстве случаев определяется присутствием в профиле карбонатов, т. к. карбонатный горизонт играет роль барьера, над которым осаждаются илистые частицы. Балансовые расчеты, выполненные разными авторами, показывают, что почвенный профиль в пересчете на призму сечением 1 м² содержит на 50–100 кг меньше ила по сравнению с почвообразующей породой, причем основная потеря глинистого материала приходится на долю иллита, несколько меньшая — на долю каолинита и наименьшая — на долю лабильных силикатов (Соколова и др., 1983 и др.).

Илистая фракция отчетливо дифференцирована по минералогическому составу: сверху вниз по профилю возрастает содержание иллитовых минералов — от 32–34 % в элювиальных горизонтах до 42–45 %

в горизонтах ВС. Эта закономерность подтверждается увеличением интенсивности рефлекса 10 \AA на рентгенограммах исходных препаратов (рис. 6.8) и возрастанием содержания K_2O в валовом химическом составе илистой фракции (табл. 6.12).

Таблица 6.11

Содержание и минералогический состав илистой фракции и отношение интенсивностей рефлексов первого и второго порядков иллитов в дерново-подзолистой почве на ленточных глинах (Соколова и др., 1983)

Горизонт	Глубина, см	Содержание фракции < 1 мкм, %	Содержание минералов, % от суммы *)			**)		I_{001}/I_{002} иллитов
			каолинит	иллит	лабилен. минералы	иллит/вермикулит, ***)	почвенный хлорит	
A1A2	3-12	10	63/6	32/3	5/1	+	?	2,2
A1A2g	12-18	14	61/8	32/4	7/1	+	+	2,5
A _{2g}	18-24	15	62/9	34/5	4/1	—	—	3,0
A2B1	24-32	33	48/16	36/12	16/5	—	—	3,6
B1	40-50	30	43/13	32/10	25/8	—	—	3,5
B ₂₁	70-80	25	37/9	39/10	24/6	—	—	4,1
B ₂₂	100-110	23	41/9	39/9	20/5	—	—	4,0
BC	125-135	20	40/8	42/8	18/4	—	—	4,4
BCк	180-190	27	41/11	45/12	14/4	—	—	3,9

*) В числителе — % от суммы, в знаменателе — % от почвенной массы в целом с учетом содержания ила.

**) Полуколичественная оценка: — минерал отсутствует, + минерал диагностируется в небольших количествах, ? присутствие минерала возможно, но однозначно не диагностируется.

***) Упорядоченный смешанослойный иллит-вермикулит.

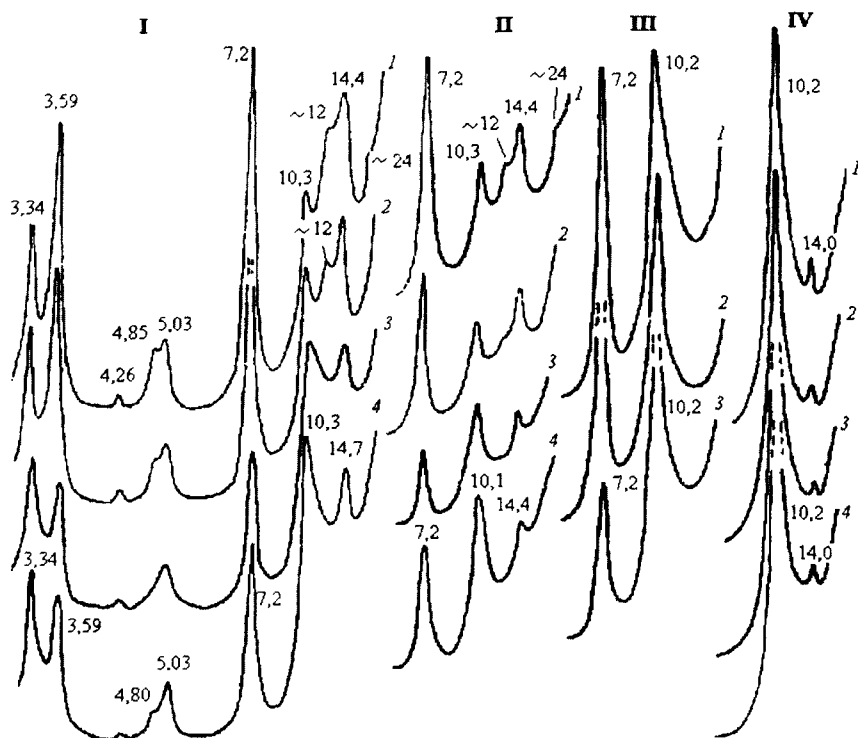


Рис. 6.8. Рентген-дифрактограммы илистых фракций дерново-подзолистой почвы на ленточных глинах. Горизонты (глубина, см): A1A2 (3–12) — 1; A2 (18–24) — 2; B2 (70–80) — 3; BC (125–135) — 4. Обработки: I — Mg, H₂O; II — Mg, глицерин; III — Mg, 350°; IV — Mg, 550°. Числа на кривых — ангстремы. Составлено по Т. А. Соколовой и др., 1983

Отношение интенсивностей рефлексов первого и второго порядка иллитов возрастает вниз по профилю от 2,2 в горизонте A1A2 до 4,4 в породе, что свидетельствует о потере Fe из октаэдрических позиций иллитов и (или) снижения содержания калия в их кристаллических решетках в элювиальных горизонтах (Рентгеновские методы..., 1965) в процессе почвообразования. Эти данные подтверждаются также уменьшением содержания Fe в валовом химическом составе илистой фракции (табл. 6.12).

Максимальное содержание лабильных минералов наблюдается в

иллювиальных по илу горизонтах, причем лабильные минералы представлены почти исключительно вермикулитом, дающим на рентген-дифрактограммах исходных препаратов рефлекс $14,4 \text{ \AA}$, не смещающийся при насыщении глицерином, но сжимающийся до 10 \AA при прокаливании образцов.

Таблица 6.12

**Валовой химический состав илистой фракции
в дерново-подзолистой почве на ленточных глинах
(Соколова и др., 1983)**

Горизонт	Глубина, см	% на прокаленное вещество				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
A1A2	3-12	55,25	24,81	не опр.	2,42	3,68
A1A2 _g	12-18	55,83	26,77	8,30	2,75	3,66
A2 _g	18-24	57,30	26,52	9,32	2,77	3,84
A2B1	24-32	52,01	26,28	12,30	2,68	4,04
B1	40-50	54,35	23,48	10,92	2,50	3,62
B2 ₁	70-80	52,72	24,79	11,84	2,99	4,28
B2 ₂	100-110	53,50	24,38	11,64	2,53	4,36
BC	125-135	53,81	24,22	11,50	3,29	4,57
BCк	180-190	54,13	24,40	11,05	2,61	4,93

Кроме вермикулита, как индивидуальной кристаллической фазы, в составе илистой фракции верхних горизонтов присутствует упорядоченный смешанослойный иллит-вермикулит. Он диагностируется по отражению 24 \AA на рентгенограммах исходных и насыщенных глицерином препаратов.

В горизонте A1A2_g в составе илистой фракции обнаружено небольшое количество минералов группы почвенных хлоритов начальной стадии хлоритизации. Они диагностируются по асимметрии рефлекса 10 \AA с более пологим спадом в сторону малых углов на рентгенограммах образцов, прокаленных при 350° . Элювиальные горизонты A1A2, A1A2_g и A2_g и переходный горизонт A2B по сравнению с нижележащими горизонтами характеризуются повышенным количеством каоли-

нита, что подтверждается интенсивностями рефлексов, по которым составлена табл. 6.11, и увеличением содержания Al_2O_3 в валовом химическом составе илистой фракции (табл. 6.12).

При пересчете содержания отдельных групп глинистых минералов на почвенную массу в целом, с учетом количества ила в каждом генетическом горизонте, отчетливо выявляется элювиально-иллювиальное распределение всех групп глинистых минералов. При этом горизонт накопления лабильных минералов залегает на глубине 40–80 см, охватывая горизонты B1 и B2, в то время как аккумуляция иллитов и минералов группы каолинита происходит несколько выше — на глубине 24–50 см, что соответствует горизонтам A2B и B1.

Процессы преобразования глинистого материала в подзолистых почвах на ленточных глинах. Представленный материал позволяет заключить, что преобразование глинистых минералов в подзолистых почвах на ленточных глинах происходит под совместным влиянием нескольких процессов.

Одним из таких процессов, который можно отчетливо диагностировать в подзолистых почвах на ленточных глинах, является трансформация унаследованных от породы иллитов в вермикулит через стадию упорядоченных смешанослойных иллит-вермикулитовых минералов. Этот процесс приводит к уменьшению содержания иллитов и появлению вермикулита и смешанослойных минералов в составе илистых фракций горизонтов A1, A1A2_g, A2_g и A2B и к отрицательному балансу иллитов в почвенном профиле по сравнению с породой. При трансформации иллитов происходит частичная потеря Fe из октаэдрических позиций, в результате чего в элювиальных горизонтах по сравнению с нижележащей частью профиля снижаются отношения интенсивностей рефлексов первого и второго порядка иллитов.

Еще одним процессом трансформационных изменений в подзолистых почвах на ленточных глинах является процесс хлоритизации, который проявляется слабо и приводит к образованию небольшого количества минералов группы почвенных хлоритов в горизонте A2_g.

Процесс дифференцированного разрушения глинистых минералов также принимает участие в преобразовании глинистого материала под влиянием почвенных процессов, что подтверждается отрицательным балансом илистой фракции в профиле почв, элювиальным распределением ила во многих профилях подзолистых почв на ленточных глинах и относительным накоплением каолинита в элювиальных горизонтах. Также как и в почвах на покровных суглинках, в максимальной степени подвергаются разрушению лабильные минералы.

Этот вывод находится в кажущемся противоречии с величиной абсолютной потери отдельных групп глинистых минералов, которые, как было отмечено, максимальны для иллита, меньше — для каолинита и еще меньше — для лабильных силикатов. Указанное противоречие можно объяснить тем, что запасы лабильных минералов (вермикулита и смешанослойного иллит-вермикулита) непрерывно пополняются за счет трансформационных изменений иллитов. Если бы этот процесс не сопровождался разрушением лабильных минералов, следовало бы ожидать их накопления в профиле, примерно равного потери иллитовых минералов. Реально наблюдаемый в профилях подзолистых почв на ленточных глинах отрицательный баланс лабильных минералов, с учетом постоянного пополнения их запасов за счет трансформации иллитов, можно объяснить только интенсивным разрушением этих минералов в процессе почвообразования.

Процесс лессиважа отчетливо диагностируется в подзолистых почвах на ленточных глинах по наличию глинистых кутан в пустотах и трещинах элювиальных горизонтов, а также по элювиально-иллювиальному распределению илистой фракции в ряде профилей. Процесс лессиважа охватывает все силикатные компоненты илистой фракции, что подтверждается накоплением в горизонтах В каолинита, иллита и лабильных минералов в пересчете на почву в целом с учетом содержания ила. Вместе с тем, нельзя полностью исключить и некоторый преимущественный вынос в форме суспензий лабильных минералов в более глубокие горизонты.

Таким образом, в подзолистых почвах северо-западного региона России, развитых на озерно-ледниковых ленточных глинах с преобладанием иллита и каолинита в составе илистой фракции преобразование глинистого материала в ходе почвообразования происходит под влиянием тех же основных процессов, что и в почвах на покровных суглинках центральных регионов Европейской России — т. е. процессов дифференцированного разрушения и трансформационных изменений глинистых силикатов и лессиважа. Вместе с тем, подзолистые почвы на ленточных глинах имеют определенную специфику в преобразовании глинистого материала, связанную с составом глинистых минералов в почвообразующей породе.

Абсолютная потеря илистой фракции из подзолистых почв на ленточных глинах несколько меньше, чем в подзолистых почвах на покровных суглинках центральных регионов Европейской России. Это связано с тем, что в покровных суглинках до 40 % илистой фракции составляют разбухающие смешанослойные иллит-монтмориллониты

вые минералы, в большей степени подверженные разрушению, чем каолиниты и иллиты.

В подзолистых почвах на ленточных глинах большую роль, чем в почвах на покровных суглинках, играют процессы трансформационных изменений иллитов в вермикулит через стадию смешанослойных минералов. Это связано, в первую очередь, с более высоким содержанием иллитов в илистой фракции, а также, возможно, с присутствием более железистых разновидностей иллитовых структур, менее устойчивых к воздействию внешней среды. Процесс хлоритизации в почвах на ленточных глинах также выражен слабее, чем в почвах на покровных суглинках, вероятно, в связи с тем, что в почвах на покровных суглинках лабильные минералы представлены более низкозарядными слоистыми силикатами. Известно, что низкий заряд трехслойных лабильных минералов является одним из факторов, способствующих хлоритизации (Carstea, 1968, Sawhney, 1968).

6.3.3. Изменение глинистого материала в суглинистых подзолистых почвах под влиянием антропогенных факторов

Изучение влияния различных видов антропогенной деятельности на глинистый материал почв является одним из приоритетных направлений почвенной минералогии и почвенной химии. Глубокие знания о процессах преобразования глинистого материала в почвах в условиях агрогенеза и техногенеза необходимы для решения многих экологических проблем и проблем повышения почвенного плодородия, прежде всего — для научно обоснованного прогноза поведения вносимых в почву элементов питания, гербицидов, мелиорантов и попадающих в почву загрязняющих компонентов.

В данном разделе обсуждаются вопросы преобразования глинистых минералов в подзолистых суглинистых почвах под влиянием внесения удобрений, т. е. в условиях агрогенеза, и под влиянием кислых осадков — одного из широко распространенных видов техногенного воздействия.

Изменение минералогического состава тонкодисперсных фракций суглинистых подзолистых почв под влиянием внесения удобрений. Изменение глинистых минералов в почвах при внесении калийных и аммиачных удобрений и при истощении почвы по калию хорошо объясняется в рамках известной концепции трансформационного ряда слоистых силикатов, который обсужден в разделах 5.3.1 и

5.3.2 и выглядит следующим образом: слюда \rightarrow иллит \leftrightarrow вермикулит \leftrightarrow бейделлит. Эти трансформационные процессы имеют широкое распространение в почвах под целинной растительностью и могут значительно интенсифицироваться при вовлечении почв в сельскохозяйственное использование.

Направление указанных трансформационных изменений зависит, прежде всего, от концентрации иона K^+ в почвенном растворе — при недостатке K и при интенсивном потреблении этого элемента растительностью процесс идет слева направо, а при избытке K^+ — справа налево, т. к. происходит необменное поглощение этого иона кристаллическими решетками лабильных глинистых минералов и их превращение в иллиты, чему способствует соответствие ионного радиуса K^+ размерам гексагональных пустот тетраэдрической сетки. Это явление хорошо известно почвоведом и агрохимикам как процесс фиксации калия почвами (Пчелкин, 1966). Для того, чтобы лабильные минералы превратились в иллиты, не обязательно полное насыщение межпакетных промежутков лабильных силикатов ионами K — для этого достаточно, чтобы 40 и 10 % обменных позиций в межпакетных промежутках в монтмориллоните и вермикулите соответственно было занято ионами K (Shaviv et al, 1985).

Еще одним механизмом фиксации K может быть его закрепление в форме труднорастворимого основного фосфата K и Al (Kim et al, 1983), но этот механизм в почвах, по-видимому, имеет весьма ограниченное распространение.

Поэтому основными факторами, контролирующими процесс фиксации калия, является гранулометрический состав почв и минералогический состав илистой и тонкопылевой фракций, в которых сосредоточена основная часть глинистого материала. Наиболее активно фиксируют K вермикулиты и высокозарядные минералы монтмориллонитовой группы; каолиниты, хлориты и низкозарядные монтмориллониты обладают незначительной K -фиксирующей способностью; иллиты закрепляют K в кристаллической решетке в небольшом количестве, но прочнее, чем другие минералы (Barshad, Kishk, 1970, Diest, 1979 и др.).

Еще один компонент илистых фракций суглинистых подзолистых почв, который быстро реагирует на внесение удобрений и на известкование, — это почвенные хлориты. Под влиянием известкования и внесения минеральных и органических удобрений прослойки гидроксида Al в почвенных хлоритах подвергаются частичному растворению за счет нескольких реакций (Singh, Brydon, 1970, Niederbrudde, Rühlicke,

1981). При внесении органических удобрений растворение прослоек объясняется связыванием Al органическими лигандами в прочные комплексные соединения, при внесении суперфосфата и других удобрений, содержащих сульфат-ион — образованием прочных комплексов Al с сульфат-ионами. При известковании в почвенном материале вблизи растворяющихся частиц извести значения pH могут подниматься до значения 8 и выше, что приводит к частичному растворению прослоек гидроксида Al в почвенных хлоритах с образованием отрицательно заряженных гидроксокомплексов Al.

В результате растворения прослоек в почвенных хлоритах частично освобождается и становится доступным блокированный в межпакетных пространствах почвенных хлоритов калий, и возрастает K-фиксирующая способность (Harris et al, 1988).

Таким образом, при внесении удобрений и известковании или при истощении почв по калию в минералогическом составе тонкодисперсных фракций почв должны происходить изменения в соответствии с рассмотренными выше трансформационными процессами.

Эти положения можно подтвердить многочисленными примерами. Н. П. Чижилова (1990) изучала минералогический состав илистых фракций в дерново-подзолистых почвах многолетних полевых опытов Долгопрудненской агрохимической опытной станции (ДАОС), получавших в течение 50 лет различные дозы NPK на фоне внесения органических удобрений (табл. 6. 13).

Таблица 6.13

Изменение минералогического состава илистой фракции под влиянием внесения удобрений в дерново-подзолистую тяжелосуглинистую почву ДАОС (Чижилова, 1990)

Вариант опыта	Минералы, % от суммы		
	Каолинит+хлорит	Иллит	Лабильн. минералы
Контроль	13	40	47
NPK (1 доза)	14	50	36
NPK(2 дозы)	11	52	37
NPK(3 дозы)	20	55	25

Из таблицы 6.13 видно, что при внесении навоза и одной, двух и трех доз NPK в составе илистой фракции почти вдвое уменьшается доля лабильных минералов и возрастает процент иллитов. Автор считает, что такие изменения можно объяснить совместным действием процесса фиксации К, когда по исходным лабильным минералам формируются слюдоподобные структуры, а также интенсификацией процессов физического дробления иллитов, находящихся в составе тонкодисперсных фракций и разрушения наиболее тонкодисперсных минералов группы монтмориллонита.

Еще более ярко выраженные изменения минералогического состава ила при окультуривании и внесении высоких доз калийных удобрений наблюдались в дерново-подзолистых почвах Белоруссии, развитых на однородных покровных суглинках с преобладанием иллита, каолинита и вермикулита в составе илистой фракции (Рябцев и др., 1976). Из таблицы 6.14 видно, что окультуривание привело к увеличению содержания иллитов в илистой фракции более, чем в 2 раза и к снижению количества вермикулита более, чем в 3 раза, что можно объяснить процессом фиксации К вермикулитом с его превращением в иллитоподобные структуры за счет внесения высоких доз калийных удобрений — т. е. процессом иллитизации.

Таблица 6.14

**Изменение минералогического состава илистой фракции
дерново-подзолистых почв при окультуривании
(Рябцев и др., 1976)**

Горизонт	Глубина, см	Минералы, % от суммы		
		Каолинит + хлорит	Иллит	Вермикулит
Почва под лесом				
A1A2	5-15	37	24	39
A2	16-22	38	35	27
B	35-45	40	46	14
Почва пахотная окультуренная				
A пах	5-15	20	68	12
A пах'	24-30	21	71	8

Обращает на себя внимание также уменьшение содержания суммы каолинита и хлорита в илистой фракции под влиянием окультуривания, что можно объяснить растворением прослоек гидроксида Al в почвенных хлоритах (по использованной в цитируемой работе методике они входят в ту же сумму) с последующей фиксацией K и образованием слюдopodobных структур. Указанные изменения минералогического состава илистой фракции наблюдались не только в пахотном, но и в подпахотном горизонте.

Обратная закономерность наблюдается при истощении почвы по калию — при этом растения используют необменный калий, и происходит превращение слюдopodobных структур в лабильные минералы.

Трибют с соавторами (Tributh et al, 1987) на почвах Германии, близких к дерново-подзолистым, с преобладанием иллитов в минералогическом составе илистой фракции, в долгосрочных полевых опытах без внесения калийных удобрений наблюдали снижение содержания иллитовых минералов вплоть до полного их исчезновения и появления минералов монтмориллонитовой группы в результате истощения почв по калию. Аналогичные результаты были получены теми же авторами на тех же почвах в ходе трехлетнего вегетационного опыта, причем вынос калия из иллитов растениями в этом случае был примерно эквивалентен увеличению K-фиксирующей способности — обе эти величины составили ~ 200–300 и ~ 350–380 мг K/кг почвы под растениями клевера и райграса соответственно. Аналогичные результаты были получены на оподзоленных почвах Дании, в которые не вносили калийные удобрения в условиях полевого опыта в течение 60–90 лет и вегетационного опыта, который продолжался 5 лет. В результате истощения почв по калию в минералогическом составе илистой фракции содержание слюдястых минералов снизилось на 25–30 %, соответственно возросло содержание минералов группы монтмориллонита и ЕКО, причем эти изменения наблюдались не только в пахотном, но и в подпахотном горизонте (Nielsen, Moberg, 1984).

Скорость выхода K из кристаллических решеток иллитов и их превращения в лабильные минералы может существенно снижаться при наличии в почвенном растворе ионов NH_4^+ и Cs^+ — блокирующее действие этих ионов начинается соответственно с концентраций 5 и 2 мкм/л, причем с концентраций 20 и 10 мкм/л это действие является необратимым. Эта закономерность выявлена в условиях лабораторного опыта на образцах очень широкого спектра почв Германии (Springop, 1999).

Истощение почв по калию и превращение слюдopodobных струк-

тур в лабильные минералы — явление чрезвычайно неблагоприятное с точки зрения режима калийного питания растений. Оно сопровождается не только увеличением К-фиксирующей способности, но и резким повышением селективности почв к калию в катионно-обменных реакциях с участием этого элемента, что также приводит к снижению доступности обменного почвенного калия для растений. Так, по данным Т. А. Соколовой с соавторами (1999) коэффициенты селективности, рассчитанные по уравнению Гапона, для пары К-Са в дерново-подзолистых почвах Удмуртии составляли 20,2 и 4,7 (моль/л)^{-0,5} соответственно на вариантах NP и NPK многолетних полевых опытов при равной эквивалентной доле К в ППК. Повышение селективности к калию для пары К-Са в вариантах опыта, где не вносили калийные удобрения, является прямым следствием использования растениями межпакетного калия и превращения иллитов в лабильные минералы группы вермикулита или монтмориллонита. При этом возрастает число наиболее селективных к калию обменных позиций, и соответственно снижается доступность калия для растений.

Изложенный материал иллюстрирует наиболее быстро протекающие процессы изменения состава глинистых минералов, которые заключаются в: 1) превращении слюдopodobных минералов в лабильные структуры и обратно в зависимости от концентрации ионов K^+ и NH_4^+ в почвенном растворе, определяемой дозами вносимых калийных и аммонийных удобрений, 2) растворении прослоек гидроксида Al в минералах группы почвенных хлоритов под влиянием известкования и внесения органических и минеральных удобрений.

Вполне возможно, что существуют и другие механизмы влияния удобрений на минералогический состав тонкодисперсных фракций почв. Н. П. Чижикова (1991) на основании анализа большого экспериментального материала пришла к выводу, что внесение больших доз минеральных удобрений в дерново-подзолистые почвы, интенсифицирует процессы разрушения и выноса наиболее тонкодисперсных минералов монтмориллонитовой группы. Очевидно, что процессы разрушения глинистого материала могут ускоряться под действием физиологически кислых удобрений, но это явление имеет большое значение только в недостаточно известкованных почвах.

Из приведенных материалов следует, что минералогический состав тонкодисперсных фракций почв нельзя рассматривать как консервативное свойство, медленно меняющееся во времени — эта характеристика в условиях агрогенеза может существенно трансформироваться в течение нескольких лет, а иногда и быстрее. Учитывая существенное

влияние состава глинистых минералов на сорбционные свойства почв, можно сделать вывод о целесообразности проведения мониторинга минералогического состава тонкодисперсных фракций, особенно в условиях интенсивного сельскохозяйственного использования.

Изменение минералогического состава тонкодисперсных фракций суглинистых подзолистых почв под влиянием кислых осадков. В минеральных горизонтах суглинистых подзолистых почв глинистые минералы в составе тонкодисперсных фракций являются наиболее чувствительными к воздействию кислых осадков компонентами твердой фазы почв. Буферная роль глинистых минералов в лесных подзолистых почвах и в почвах других типов существенно возрастает за счет того, что масса минеральных горизонтов в этих почвах на несколько порядков превышает массу органогенной толщи.

По поводу изменения глинистого материала почв под влиянием кислых осадков имеющиеся в литературе данные довольно противоречивы, причем большая часть опубликованных экспериментальных исследований выполнена на подзолистых почвах легкого гранулометрического состава. По мнению Ульриха, Такера с соавторами, Рампаццо и Блюма (Ulrich, 1986; Thacker et al, 1987; Rampazzo, Blum, 1992) кислые растворы вызывают растворение прослоек гидроксида алюминия в почвенных хлоритах. Согласно данным других авторов (Raisanen, 1998) под действием кислотных реагентов процесс хлоритизации лабильных трехслойных силикатов в почвах при определенных значениях pH может даже усиливаться. По данным Блюмеля и Козловой с соавторами (Blumel, 1986; Козлова и др., 1999) взаимодействие тонкодисперсных фракций с модельными кислыми осадками приводит к частичной потере окристаллизованности глинистого материала. При этом кислые осадки и некоторые другие виды антропогенного воздействия приводят к преимущественному разрушению лабильных силикатов, как наиболее тонкодисперсных и гидрофильных (Chizhikova, 1998).

Ниже приведены результаты экспериментального исследования изменения глинистых минералов в суглинистых подзолистых почвах под влиянием кислых осадков в условиях многолетнего модельного опыта; подробная характеристика исследованных почв и анализ их изменения под влиянием различных кислотных нагрузок даны в монографии Т. А. Соколовой с соавторами (2001).

Опытный участок, на котором проводили исследования, расположен на территории Центрального Лесного Государственного Биосферного Заповедника (Нелидовский район, Тверской обл.) на наклонной водораздельной поверхности под неморально-кисличным ельником с

большой примесью осины. Почвообразующие породы представлены двучленными отложениями — легкими опесчаненными покровными суглинками, подстилаемыми на глубине 40–50 см плохосортированной красновато-бурой тяжелосуглинистой мореной с большим количеством валунов и щебня. Элювиальный горизонт A2 исследованной подзолистой почвы развивается в пределах покровного суглинка, горизонт A2B приурочен к переходу от покровного суглинка к морене, нижележащие горизонты B расположены в пределах моренных отложений.

В 1993 году в пределах опытного участка были заложены 4 площадки размером 1×1 м, одну из которых — экспериментальную — поливали в течение трех вегетационных сезонов модельными кислыми осадками (МКО), а вторую (контрольную) — водой из реки Межа, имеющей значения pH 6,0–7,0. МКО, имевшие значение pH $3,0 \pm 0,1$, готовили на той же воде из смеси H_2SO_4 и HNO_3 в соотношении 3:1. Полив проводили из лейки равномерно по всей поверхности площадок. Всего за 3 летних сезона на контрольную площадку было вылит 3600 литров воды, а на экспериментальную площадку — 3600 литров МКО, что соответствует примерно шести годовым нормам осадков в районе исследований. Протонная нагрузка при этом на экспериментальной площадке была эквивалентна $3,6 \text{ моль/м}^2$, т. е. 36 кмоль/га. После окончания полива в 1995 году с каждой площадки были взяты образцы из горизонтов L, F, H, A1A2 и A2 таким образом, что образец из каждого горизонта снимали целиком со всей площадки и делили его, не перемешивая, на 3 примерно равные части, рассматривая их как повторности.

Две оставшиеся площадки — экспериментальную и контрольную продолжали поливать в том же режиме в течение вегетационных сезонов 1996 и 1997 годов, что обеспечило 10 среднегодовых норм осадков и кислотную нагрузку на экспериментальной площадке, эквивалентную 60 кмоль/га. В 1997 году площадки были размонтированы, и с каждой площадки были взяты образцы по генетическим горизонтам. В образцах, отобранных с контрольных и экспериментальных площадок, определяли ряд химических свойств и минералогический состав илистой и тонкопылеватой фракций в горизонтах A1A2 и A2 методом рентген-дифрактометрии (Физико-химические методы, 1980).

Исследованные илистые фракции (табл. 6.15, рис. 6.9) в исходном состоянии содержат обычный для лесных суглинистых подзолистых почв набор глинистых минералов, преобладающими компонентами в составе ила горизонтов A1A2 и A2, развитых на покровных суглинках, являются каолинит, диоктаэдрические иллиты, почвенные хлориты и лабильные силикаты (Соколова, 1985). Почвенные хлориты характе-

ризуются высокой степенью заполнения межpacketных промежутков прослойками гидроксида алюминия — после прокаливания при 350° они дают хорошо выраженный рефлекс в области 1,2–1,3 нм. Лабильные минералы представлены вермикулитом, что подтверждается сходством дифракционных спектров образцов в исходном состоянии и после насыщения глицерином. В качестве второстепенных компонентов в составе илистой фракции горизонтов A1A2 и A2 присутствует также собственно хлорит. В нижележащих горизонтах A2B и IIBD, развитых на моренных отложениях, в составе илистой фракции диагностируется также упорядоченный смешанослойный иллит-вермикулитовый минерал по отражению 1,2 нм на дифрактограмме исходного препарата.

Приведенные в таблице 6.15 данные показывают, что минералогический состав илистой фракции резко изменяется при переходе от покровного суглинка к морене: в морене почти в два раза возрастает содержание иллитов, снижается содержание каолинита (в сумме с хлоритом) и исчезает почвенный хлорит.

В пределах покровного суглинка дифференциация глинистого материала между горизонтами A1A2 и A2 выражена слабо. Можно отметить тенденцию к снижению количества и степени окристаллизованности иллитов в горизонте A1A2 по сравнению с подзолистым горизонтом, вероятно, из-за более интенсивного потребления калия корнями растений в горизонте A1A2. Эта тенденция подтверждается достоверными различиями в содержании иллитов только при $P = 0,80$, а также дифракционными спектрами: в горизонте A2 рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 1 нм, регистрируется в виде хорошо выраженного уступа или самостоятельного пика, а в горизонте A1A2 — в форме диффузного рассеяния в области 1 нм. По содержанию остальных минералов и дифракционным картинам каждого из минералов горизонты A1A2 и A2 имеют большое сходство.

Тонкопылеватая фракция (табл. 6.15, рис. 6.9) по набору глинистых минералов и по их дифракционным спектрам имеет много общего с илистой фракцией и представлена, в основном, каолинитом, иллитом и лабильными силикатами (вермикулитом и упорядоченным смешанослойным иллит-вермикулитовым минералом в горизонте A2B). В горизонтах A1A2 и A2 существенную долю тонкопылевой фракции составляет почвенный хлорит. Отличием тонкопылевой фракции от илистой являются: более высокое содержание кварца во всех горизонтах, меньшее количество лабильных силикатов в горизонте A2, меньшая степень заполнения межpacketных промежутков прослойками гидроксида алюминия, что подтверждается более полным сжатием решетки при

Таблица 6.15

**Состав тонкодисперсных фракций в исходных подзолистых почвах
и в почвах после обработки водой и МКО (Соколова и др., 2001)**

Содержание минералов															
Обработка	Гори- зонт	Фракция < 1 мкм						Фракция 1–5 мкм							
		каолинит +хлорит	иллит	лабиальные силикаты	поверхный хлорит	хлорит	иллит-вер- микулит	каолинит +хлорит	иллит	лабиальные силикаты	поверхный хлорит	хлорит	иллит-вер- микулит	кварц	
		% от						% от Σ						Полуколичественная оценка*)	
Исходная почва	A1A2	58	22	20	++	+	-	53	27	21	+	+	+	-	+
	A2	57**)	25**)	18**)	+	+	-	54	34	12	+	+	+	-	+
	A2B	41	40	19	-	+	++	49	33	18	-	-	-	+	+
	IBD	35	41	24	-	-	++	46	31	23	-	-	-	+	+
Полив H ₂ O 6 годовых норм	A1A2	60	21	19	+	-	-	59	31	10	+	+	-	-	+
	A2	54	27	19	+	-	-	53	30	17	+	+	+	-	+
Полив МКО, 6 годовых норм, протонная нагрузка 36 кмоль/га	A1A2	62	23	15***)	+	-	-	58	31	12	+	+	+	-	+
	A2	57	29	14***)	+	-	-	57	36	7 x)	+	+	+	-	+
Полив H ₂ O, 10 годовых норм	A1A2	58	20	23	+	-	-	не	24	не	-	-	-	-	+
	A2	58	21	21	+	+	-	опр.	опр.	опр.	15	+	+	-	+
Полив МКО, 10 годовых норм, протонная нагрузка 60 кмоль/га	A1A2	55 ***)	18	27***)	-	-	-	не	20	не	-	+	+	-	+
	A2	60	21	18	+	-	-	опр.	опр.	опр.	15	-	+	-	+

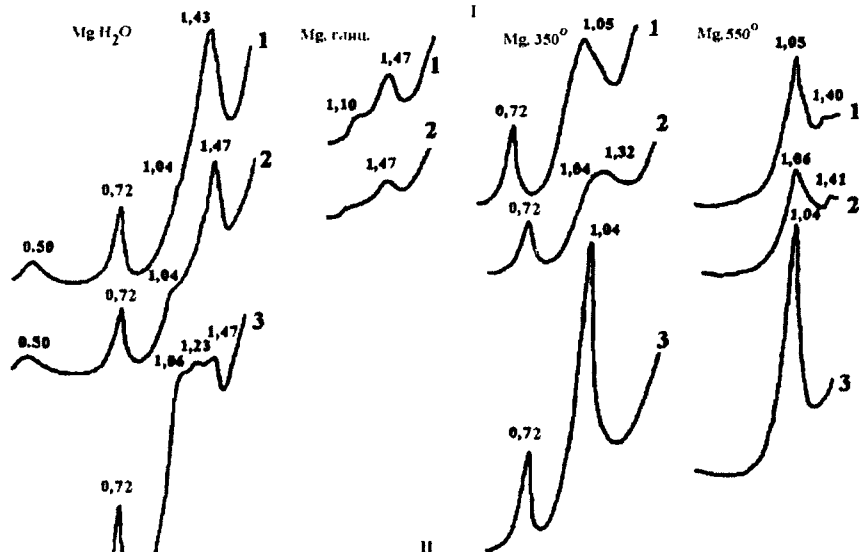
*) Полуколичественная оценка: + — мало, ++ — средние, +++ — много, ++ — много, +? — присутствие минерала однозначно не диагностируется.

**) Определение проводили в двукратной повторности.

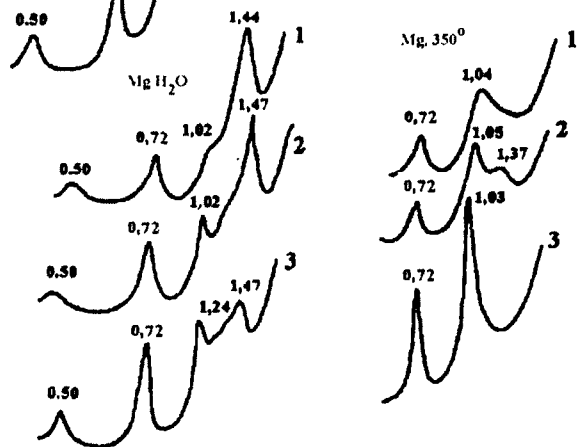
***)) Различия в содержании минерала между почвами контрольной и экспериментальной площадок значимы при P = 0,80.

A

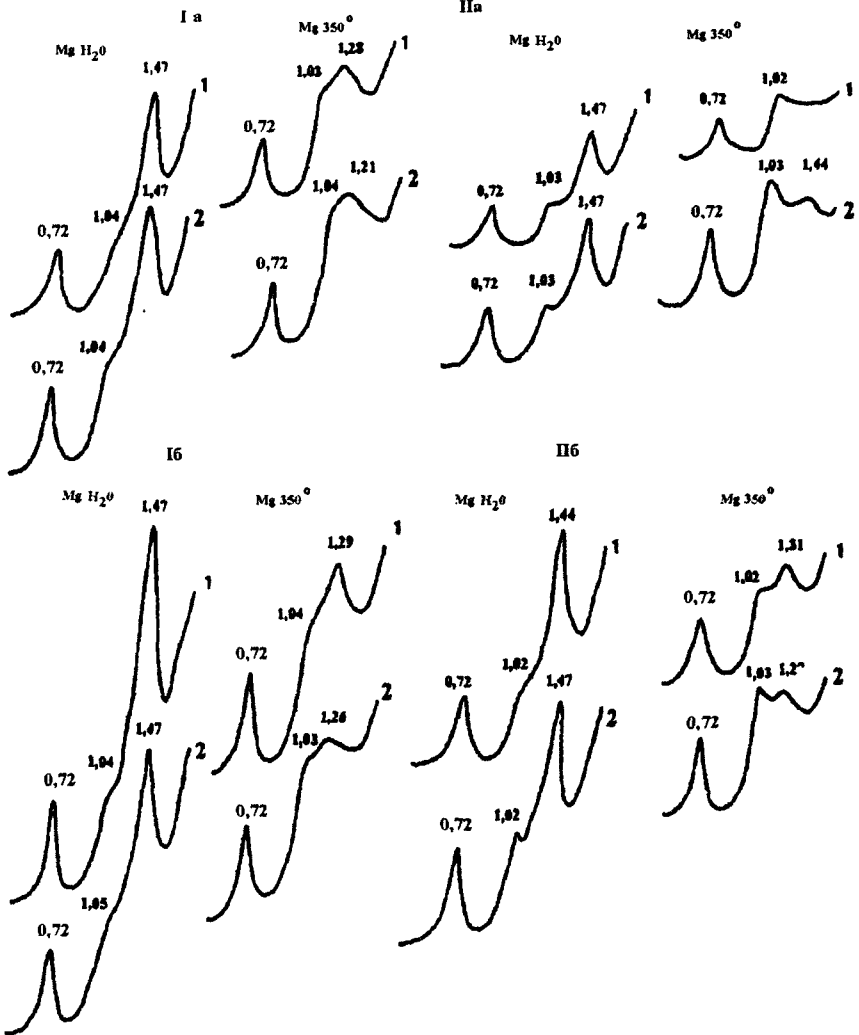
I



II



Б



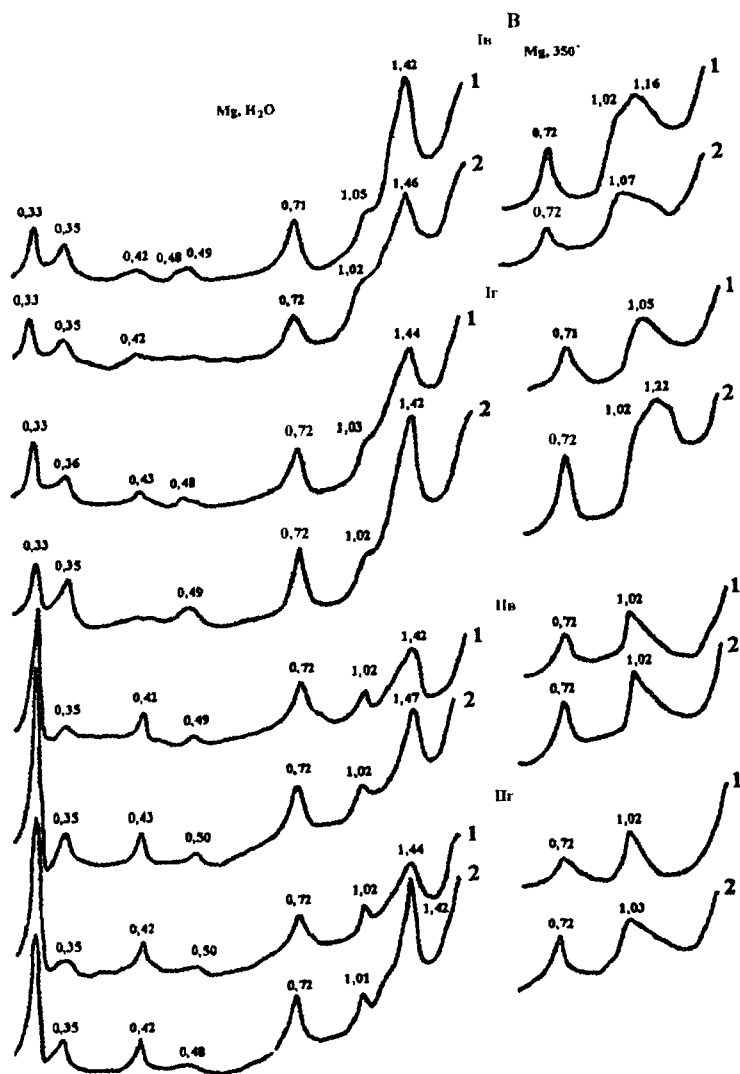


Рис. 6. 9. Рентген-дифрактограммы илистой (I) и тонкопылеватой (II) фракций из подзолистой почвы: А — в исходном состоянии, Б — после полива в количестве 6 годовых норм водой (а) и кислотой (б), В — после полива в количестве 10 годовых норм водой (в) и кислотой (г); горизонты: 1 — А1А2, 2 — А2, 3 — А2В (составлено по Соколовой и др., 2001)

прокаливания до 350°. Это явление связано, очевидно, с меньшей степенью выветрелости глинистых минералов в пылевой фракции по сравнению с илистой. Еще одним отличием тонкопылевой фракции от илистой является сравнительно равномерное распределение по профилю иллитов и отсутствие дифференциации по содержанию этих минералов в тонкопылевой фракции между горизонтами, развитыми на покровных суглинках и на моренных отложениях. Эту особенность можно объяснить тем, что оценка содержания иллитов в пылевой фракции проводилась по интенсивностям рефлексов, а не по валовому содержанию K_2O , как во фракции $< 1\text{ мкм}$. На рентгеновских спектрах пылевых фракций видно, что в горизонтах A1A2 и A2 значительно хуже выражен рефлекс 0,5 нм, чем в нижележащем горизонте B, что свидетельствует преимущественно о триоктаэдрическом характере заполнения октаэдров иллитов в горизонтах A1A2 и A2.

В условиях полевого эксперимента полив водой в количестве 6 годовых норм не изменил содержание и характер дифракционных спектров глинистых минералов тонкодисперсных фракций (рис. 6.9), поскольку значения pH водной суспензии минеральных горизонтов под влиянием полива водой не только не снизились, но даже стали значительно выше на 0,4–0,5 единиц pH (Соколова и др., 2001).

Обработка МКО в количестве 6 годовых норм и протонной нагрузке, эквивалентной 36 кмоль/га, по сравнению с исходными образцами и с образцами после полива водой также не вызвала существенных изменений в форме дифракционных спектров илистых и тонкопылевых фракций (рис. 6.9), поскольку значения pH в минеральных горизонтах достоверно не отличались от таковых в исходных образцах и в образцах после полива водой. В условиях полевого эксперимента минеральные горизонты взаимодействовали не непосредственно с МКО, а с растворами МКО, сильно измененными и обогащенными Ca^{2+} , Mg^{2+} и K^+ в результате прохождения через органогенные горизонты.

Вместе с тем, при обработке МКО по сравнению с поливом водой наблюдается значимое при $P = 0,80$ снижение содержания лабильных минералов в горизонтах A1A2 и A2 и тенденция к увеличению в тех же горизонтах количества иллитов в илистой фракции (табл. 6.15). Достоверное снижение содержания лабильных минералов и тенденция к увеличению количества иллитов наблюдается также в горизонте A2 во фракции 1–5 мкм. Это явление можно объяснить тем, что в минеральные горизонты из вышележащей органогенной толщи при поливе кислотой поступает большее количество растворенного калия, чем при поливе водой за счет мобилизации дополнительного количества калия в

условиях кислой реакции. Высказанное предположение подтверждается более высоким содержанием калия, переходящего в водную вытяжку из горизонтов A1A2 и A2 после полива кислотой, чем после водной обработки (Соколова и др., 2001). В условиях более высоких концентраций калия осуществляется процесс иллитизации, т. е. образования слюдоподобных структур за счет необменного поглощения калия вермикулитом. В результате снижается количество лабильных минералов и возрастает доля иллитов в составе тонкодисперсных фракций.

В рамках выполненного полевого эксперимента при кислотной нагрузке, эквивалентной 36 кмоль/га, практически все поступившие с МКО протоны нейтрализуются в пределах органогенных горизонтов, и минеральные горизонты не подвергаются непосредственному воздействию МКО (табл. 6.16). Поэтому полученные результаты принципиально отличаются от данных, полученных в лабораторных и полевых экспериментах ряда других исследователей, в которых глинистый материал взаимодействовал непосредственно с кислотой, и наблюдалось растворение прослоек гидроксида алюминия в хлоритизированных структурах или растворение лабильных минералов как наиболее тонкодисперсных.

Полив водой в количестве 10 годовых норм осадков (табл. 6.15, рис. 6.9) не изменил характер дифракционных спектров глинистых минералов тонкодисперсных фракций, так как значения рН водной суспензии минеральных горизонтов при этой обработке повысились. В горизонте A1A2 увеличение составило 0,8 единиц рН. Под влиянием обработки кислотой при протонной нагрузке, эквивалентной 60 кмоль/га изменился характер дифракционных спектров илистых фракций только в горизонте A1A2 по сравнению с исходными образцами и образцами после полива водой.

Эта обработка в большей степени затронула минералы группы почвенных хлоритов: в исходном состоянии максимум 1,4 нм становится менее интенсивным и более широким, а после прокаливании образца при 350° рефлекс в области 1,2–1,3 нм исчезает полностью (рис. 6.9). В этом же горизонте произошло значимое снижение рН после кислотной обработки на 0,7 единиц рН по сравнению с обработанными водой образцами (табл. 6.15). Указанные изменения спектров можно отнести за счет растворения межпакетного материала в хлоритизированных структурах в илистых фракциях минеральных горизонтов, что находится в соответствии с данными Ульриха, Такера, Рампаццо и Блюма (Ulrich, 1986; Tacker et al, 1987; Rampazzo, Blum, 19992).

Таким образом, при кислотной нагрузке, эквивалентной 36 кмоль/га, в составе илистых фракций из горизонтов A1A2 и A2 и в составе тонко-

Таблица 6.16

**Значения pH водной суспензии
в исходной подзолистой почве и после полива водой и МКО
(составлено по Соколовой и др., 2001)**

Горизонт	Исходная почва	Полив H ₂ O		Полив МКО	
		6 норм	10 норм	6 норм	10 норм
L	5,15	5,95	6,12	4,83**	4,43**
F	4,89	5,70*	5,87*	4,60**	4,78**
H	4,55	5,64*	5,93*	5,34	4,92**
A1A2	4,31	4,72	5,13*	4,51	4,46**
A2	4,87	5,33	5,07	5,01	4,61**

* Величины pH после полива водой достоверно при $P = 0,9$ превышают величины pH в исходной почве.

** Величины pH после полива кислотой достоверно при $P = 0,9$ ниже, чем после полива водой.

пылевой фракции горизонта A2 наблюдается достоверное снижение количества лабильных силикатов и возрастание содержания иллитов. Это явление можно объяснить процессом иллитизации лабильных минералов за счет дополнительного поступления калия из вышележащих органогенных горизонтов. При увеличении протонной нагрузки до величины, эквивалентной 60 кмоль/га, вследствие снижения pH в этих горизонтах происходит растворение прослоек гидроксида Al в минералах группы почвенных хлоритов. Поскольку на растворение прослоек гидроксида Al расходуются протоны, эту реакцию следует рассматривать как буферную, что согласуется с мнением Ульриха (Ulrich, 1986) о приоритетной буферной роли почвенных хлоритов при взаимодействии почв с кислыми осадками.

6.4. Подзолистые альфегумусовые почвы

Термин «Подзолистые альфегумусовые почвы» введен в почвенную литературу В. О. Таргульяном (1971), детально изучившим их свойства и генезис. В существующих отечественных почвенных классификациях, включая недавно разработанную в Почвенном институте им. До-

кучаева (Классификация почв..., 2000), эти почвы отнесены к иллювиально-железистым и иллювиально-гумусово-железистым подзолам.

Подзолистые альфегумусовые почвы широко распространены в лесотундровых и таежных ландшафтах и приурочены к породам легкого гранулометрического состава — пескам, щебнистым элювиям плотных пород и каменистым отложениям различного генезиса. Эти почвы характеризуются сильнокислой реакцией и высокой ненасыщенностью, особенно в органогенных и элювиальных горизонтах, наличием на поверхности грубогумусового горизонта, преобладанием наиболее подвижных фульвокислот в минеральных горизонтах и четкой морфологической и химической дифференциацией минеральной части профиля на элювиальный и иллювиальный горизонты, интенсивным накоплением в иллювиальном горизонте несиликатных соединений Fe, Al и Si.

Исследование содержания и состава глинистого материала в подзолистых альфегумусовых почвах представляет большой интерес, поскольку многие подзолистые альфегумусовые почвы формируются на массивно-кристаллических породах и песках, исходно не содержащих илистой фракции и можно считать, что значительная часть ила в этих почвах — продукт современного выветривания и почвообразования *in situ*. Кроме того, процессы выветривания и глинообразования в этих почвах протекают в специфической почвенно-геохимической обстановке — в условиях сильно кислой реакции и высокого содержания наиболее подвижных фульвокислот и органических кислот неспецифической природы. Недавние исследования показали, что концентрация неспецифических органических кислот — лимонной, щавелевой, фумаровой, муравьиной, аконитовой и других в почвенных растворах альфегумусовых подзолов в органогенных горизонтах измеряется величинами 10^{-3} – 10^{-6} М, постепенно снижаясь с глубиной (van Hees et al., 2000).

В. О. Таргульяном (1971) на массовом материале по подзолистым альфегумусовым почвам различных регионов России показано, что распределение илистой фракции в профилях, развитых на массивно-кристаллических породах и богатых рыхлых отложениях легкого гранулометрического состава в большинстве случаев имеет аккумулятивный характер. Такой тип профильного распределения ила объясняется тем, что при достаточном богатстве породы способными к выветриванию и физическому дроблению минералами пополнение запасов глинистых минералов в составе илистой фракции в верхних горизонтах осуществляется с большей интенсивностью, чем процесс разрушения глинистых илистых частиц. При развитии подзолистых альфегу-

мусовых почв на породах, обедненных легко выветривающимися минералами, профильное распределение илистой фракции может быть равномерным или элювиально-иллювиальным.

В подзолистых альфегумусовых почвах на элювии массивно-кристаллических пород на нижней поверхности глыб и щебня в горизонтах ВС часто наблюдаются скопления мелкозема, обогащенного тонкодисперсным минеральным материалом. Натечный облик таких скоплений и их локализация в нижней части профиля дают основание считать, что они образовались в результате нисходящего суспензионного перемещения минеральных частиц.

При рассмотрении данных по содержанию отдельных механических фракций в каменистых почвах следует учитывать, что при выполнении гранулометрического анализа почв количество каждой фракции рассчитывают на мелкозем, т. е. на сумму частиц < 1 мм, количество которых в почвах на плотных породах, содержащих много каменистого материала, с глубиной чаще всего резко убывает. Поэтому, если пересчитать количество ила на единицу объема почвы, с учетом содержания мелкозема, аккумулятивный характер распределения илистой фракции в подзолистых альфегумусовых почвах будет выражен еще более отчетливо и может наблюдаться даже при элювиально-иллювиальном распределении ила в пересчете на мелкозем.

Многочисленными экспериментальными исследованиями установлено, что состав глинистых минералов в подзолистых альфегумусовых почвах разных регионов отчетливо дифференцирован по профилю: в составе тонкодисперсных фракций горизонта А2 преобладают лабильные минералы типа бейделлита (диоктаэдрический минерал монтмориллонитовой группы), в иллювиальных горизонтах — минералы группы почвенных хлоритов и вермикулит; иллит присутствует во всех горизонтах, его профильное распределение может быть различным, но с глубиной всегда возрастает содержание триоктаэдрических структур; хлориты, как правило, отсутствуют в илистой фракции подзолистого горизонта, и их содержание максимально в породе (Таргульян, 1971, Градусов, 1972, 1976, Елькина, Чижикова, 1974, Никитин, Градусов, 1977, Соколова, 1985, Giems, 1962, 1967, Malcolm et al, 1969, Coen, Arnold, 1972, Karoor, 1972, McKeague et al, 1973, Allen, Hajek, 1989 и др.).

На основании резких различий в составе глинистых силикатов между подзолистым и нижележащими иллювиальными горизонтами в подзолистых альфегумусовых почвах Коеи и Арнольд выдвинули гипотезу о том, что в этих почвах обогащенный бейделлитом материал, из которого состоит горизонт А2, имеет эоловое происхождение. Впо-

следствии эта точка зрения не получила дальнейшего подтверждения и развития.

В работах Джиемса (Giems, 1962, 1967), выполненных с применением многофакторного корреляционного анализа, показано, что образование бейделлита в горизонте A2 подзолистых альфегумусовых почв может происходить в результате трансформационных изменений слюд, хлоритов и вермикулитов, причем этим процессам способствуют: снижение pH, повышение летних температур, улучшение условий дренажа и присутствие черники и брусники в напочвенном покрове.

Специфическим свойством подзолистых альфегумусовых почв является также накопление в составе илистых фракций иллювиальных горизонтов несиликатных компонентов. В соответствии с традиционными взглядами на процесс образования подзолов на породах легкого гранулометрического состава считалось, что эти несиликатные компоненты представлены в основном комплексными соединениями Fe и Al с органическими лигандами, преимущественно с фульвокислотами (Пономарева, 1964, Таргульян, 1971). Эти представления и дали основание В. О. Таргульяну для введения термина «подзолистые альфегумусовые почвы».

Экспериментальные исследования, выполнявшиеся, начиная с 80-х годов прошлого века с применением растровой электронной микроскопии (РЭМ), ИКС, селективного растворения и других методов, показали, что в составе аморфных и плохо окристаллизованных компонентов илистой фракции горизонтов B_r , B_h и B_{hf} подзолов в значительных количествах обычно присутствуют аллофаны, протоимоголитовый комплекс и имоголит (Бызова, 1988, Бызова и др., 1989, Farmer, 1982, Anderson et al, 1982, Parfitt, Webb, 1984, Wang, Kodama, 1986, Yoshinaga et al, 1984, Simonson, Berggren, 1998, Lundstrxm et al, 2000 a, b, Farmer, Lumsdon, 2001 и др.).

Полученные данные позволили авторам выдвинуть гипотезу о том, что нисходящая миграция Al и частично — Fe в подзолистых альфегумусовых почвах осуществляется преимущественно не в виде фульватов, а в форме алюмосиликатных золей, содержащих некоторое количество Fe. В иллювиальных горизонтах происходит осаждение золей за счет повышения pH и образование протоимоголитового комплекса. На частицах протоимоголита возможно осаждение поступающих из верхних горизонтов гуминовых и фульвокислот, в результате чего образуется горизонт Bh (Farmer, Lumsdon, 2001). Выдвинутая гипотеза подтверждается высокой устойчивостью алюмосиликатных зо-

лей, полученных в условиях лабораторного опыта в результате реакции гидроксополикатионов Al с ортокремниевой кислотой, причем при нагревании золь из раствора наблюдалось осаждение имоголита (Farmer, 1982, Farmer, Fraser, 1979).

Мнение по поводу возможных механизмов нисходящей миграции Fe и Al в подзолах в форме алюмосиликатных золь разделяется не всеми исследователями. Так, Бурман и Ван Риувийк (Buurman, Van Reeuwijk, 1984) считают, что аллофаны и имоголит в иллювиальных горизонтах подзолов синтезируются из кремнекислоты, поступающей в эти горизонты с почвенными растворами, и Al, освобождающегося из органо-минеральных комплексов за счет утилизации органического вещества комплексов микроорганизмами. По мнению Уголини и Далгрена (Ugolini, Dalgren, 1986) передвижение Al и Fe в подзолах происходит в форме органо-минеральных соединений, а образование аллофанов и имоголита осуществляется за счет реакций Al и Fe, освобождающихся при разложении комплексов, с кремнекислотой, образующейся *in situ* при выветривании силикатов.

Независимо от того, в какой форме мигрируют в профиле подзолов Al, Fe и Si, всеми исследователями признается, что существенными аморфными и плохо окристаллизованными компонентами илистой фракции иллювиальных горизонтов подзолов являются аллофаны, протоимоголитовые аллофаны и имоголит.

В данном разделе содержание и профильное распределение отдельных групп глинистых минералов рассматривается на примере трех разрезов подзолистых альфегумусовых почв. Разрез 1, развитый на биотитовых гранитах, заложен на Алданском нагорье в подзоне северной тайги и детально охарактеризован в работах Н. И. Белоусовой (Белоусова, 1973, Белоусова и др., 1973). Разрез 38–58 В. О. Таргульяна (1971) заложенный в Восточных Саянах, развит на элювии хлорит-эпидот-цоизитовых сланцев в подзоне листовично-кедрового редколесья. Разрез 19, исследованный Е. В. Бызовой (1988), заложен в Сихотэ-Алинском заповеднике под рододендровым кедровником на продуктах выветривания окварцованного песчаника. В этом разрезе комплексом методов изучались не только собственно глинистые минералы, но и плохо окристаллизованные и аморфные компоненты в составе илистой фракции.

Все почвы характеризуются сильно кислой реакцией и высоким содержанием гумуса (табл. 6.17).

Распределение илистой фракции. Из трех исследованных профилей в одном (разрез 38–58) наблюдается аккумулятивное распределе-

ние илистой фракции, в двух остальных (разрезы 1 и 19) — элювиально-иллювиальное (табл. 6.17). Повышенное содержание илистой фракции по сравнению с вмещающим горизонтом ВС наблюдается в натеке на нижней поверхности обломка каменистой глыбы в разрезе 1.

Таблица 6.17

**Некоторые химические свойства, содержание
и валовой химический состав илистой фракции в минеральных
горизонтах подзолистых альфегумусовых почв**

Горизонт	Глубина, см	pH		Гумус, %	Ил, %	Валовое содержание в илистой фракции, % на прокаленное вещество				
		H ₂ O	KCl			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
Разрез 1										
A2	5-12	He опр.	3,2	0,8	3	59,24	29,35	4,8	0,36	3,01
B _h	12-27	He опр.	4,2	5,4	8	46,91	31,37	14,8	0,53	2,21
Bf	27-40	He опр.	4,3	2,4	4	38,68	40,06	14,1	0,94	2,46
BC	47-62	He опр.	4,8	1,8	2	50,14	27,92	12,4	1,80	2,37
натек	62-70	He опр.	4,5	1,5	6	41,63	39,59	15,8	2,07	2,47
Разрез 38-58										
A2	9-16	3,8	3,0	14,5	9	63,8	24,3	He опр.	2,0	3,2
A2B	16-22	4,1	3,1	5,5	8	60,6	25,8	He опр.	3,6	3,1
B _f	22-40	4,6	3,8	5,7	6	49,9	25,3	He опр.	3,8	3,0
BC	90-100	5,0	4,3	1,9	5	49,9	27,9	He опр.	4,4	3,5
Разрез 19										
A1A2	8-13	4,15	H/o	15,14	H/o	62,22	24, 11	4,58	1,27	2,41
A2	13-31	4,45	3,33	2,13	12	60,01	24,58	4,10	1,36	3,76
B _{hf}	31-56	4,70	3,70	3,63	32	51,52	27,31	12,37	1,61	3,47
B _f	56-65	4,98	4,10	3,56	21	49,79	30,62	12,74	1,29	3,27
BC	75-100	5,05	4,20	1,60	H/o	51,00	30,00	9,04	1,37	3,50

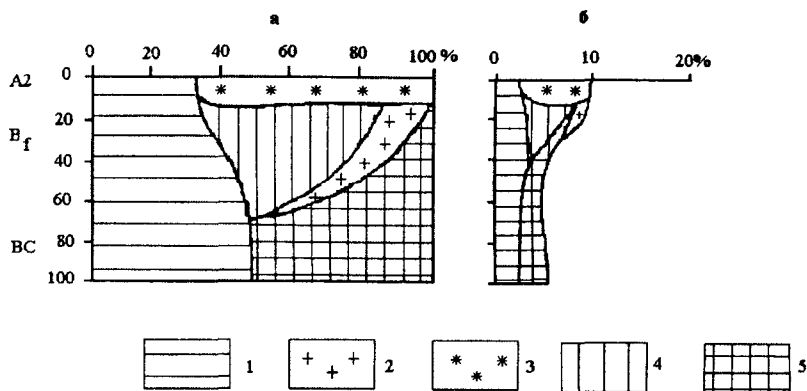
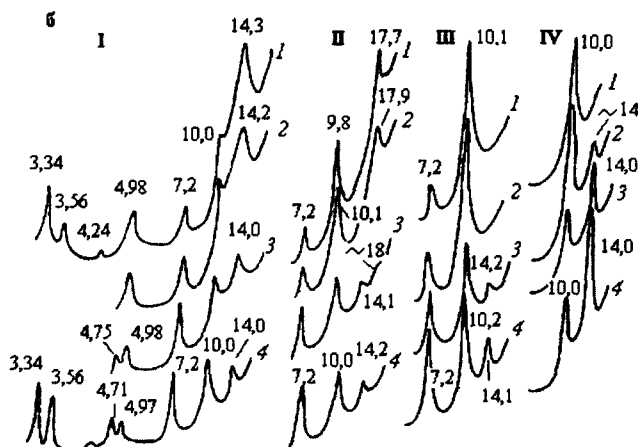
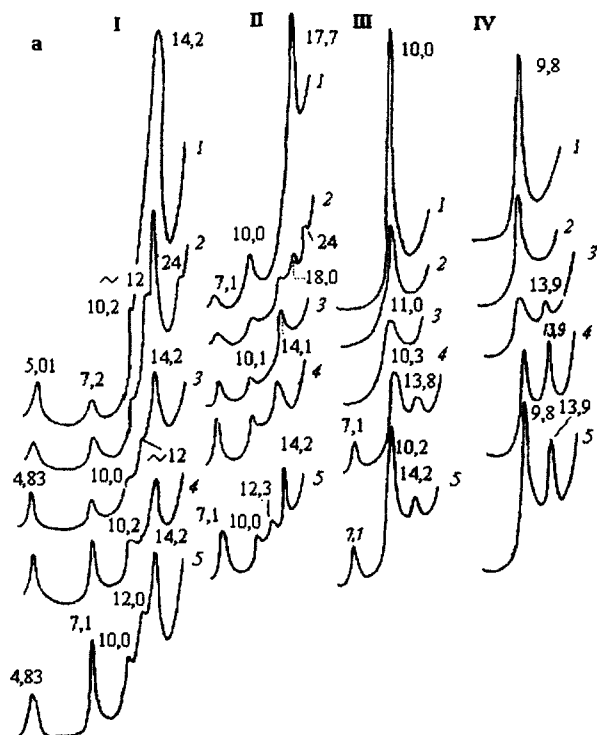


Рис. 6.10. Схематическое изображение профилейного распределения основных групп глинистых минералов в илистой фракции разреза 38–58 (а) и в почве в целом с учетом содержания ила (б). 1 — иллит, 2 — вермикулит, 3 — бейделлит, 4 — почвенный хлорит, 5 — хлорит.
Составлено по Т. А. Соколовой, 1985

Профильное распределение отдельных групп глинистых минералов в подзолистых альфегумусовых почвах. В таблице 6.18 и на рис. 6.10 представлены данные по содержанию отдельных групп глинистых минералов в исследованных разрезах, а на рис. 6.11 — рентгенограммы илстых фракций. Валовое содержание элементов в илстых фракциях приведено в табл. 6.17.

Из представленных материалов видно, что подзолистые альфегумусовые почвы характеризуются отчетливой дифференциацией глинистых минералов по генетическим горизонтам. В подзолистых горизонтах А₂ преобладающим компонентом илистой фракции является минерал монтмориллонитовой группы, который диагностирован как бейделлит на основании теста по Грин-Келли (Соколова, 1985); на рентгенограммах насыщенных глицерином препаратов этот минерал однозначно диагностируется по острому симметричному отражению 17,7 Å и целочисленной серии рефлексов. В иллювиальных горизонтах В_h и В_f глинистые силикаты представлены преимущественно почвенным хлоритом, возможно, с примесью вермикулита. Кроме того, в этих горизонтах значительную долю илистой фракции составляют аморфные компоненты, более подробно описанные ниже. В горизонтах ВС, переходных к породе, резко увеличивается количество хлорита, который в подзолистом горизонте отсутствует.



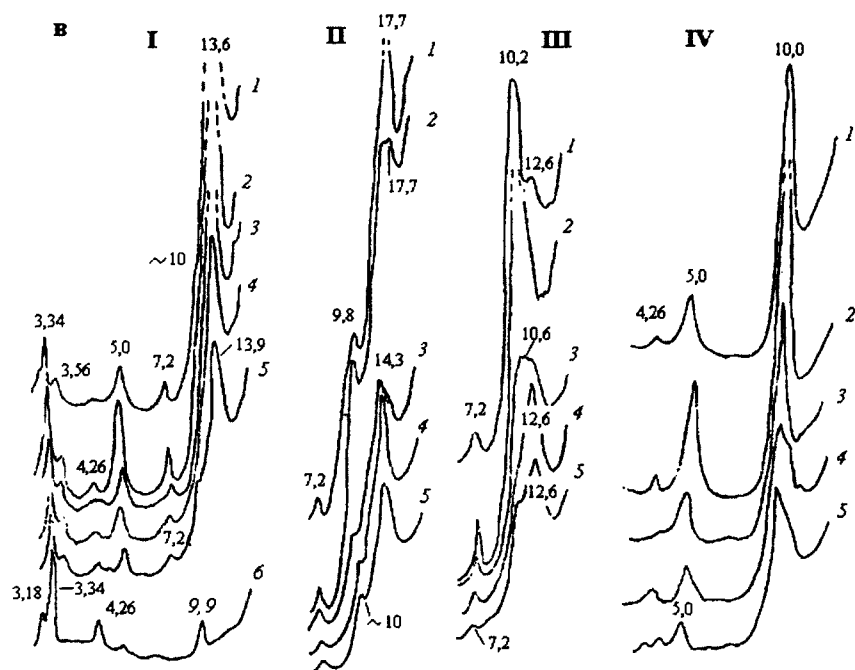


Рис. 6.11. Рентген-дифрактограммы иллитных фракций подзолистых альфегумусовых почв. Разрез 1 (а), глубины (см): 5–12 (1), 12–27 (2), 27–40 (3), 47–62 (4), 62–70 (5); разрез 38–58 (б), глубины (см): 14–21 (1), 21–30 (2), 30–40 (3), 90–100 (4); разрез 19 (в), горизонты: А1 (1), А2 (2), В_{hf} (3), В_f (4), ВС (5), протопочка щебня породы (6). Обработки: I — Mg, H₂O; II — Mg, глицерин; III — Mg, 350°; IV — Mg, 550°. Числа на кривых — ангстремы. Составлено по Т. А. Соколовой, 1985, Е. В. Бызовой, 1988

По всему профилю присутствуют минералы группы иллита, причем с глубиной возрастает количество триоктаэдрических, и относительно снижается содержание диоктаэдрических иллитов, что подтверждается уменьшением вниз по профилю интенсивности рефлекса 5 Å на рентгенограммах исходных препаратов. Возрастание с глубиной количества триоктаэдрических иллитов и хлоритов сопровождается повышением количества MgO и Fe₂O₃ в валовом химическом составе иллитной фракции.

Сокращение количества триоктаэдрических иллитов в верхних го-

Таблица 6.18

**Содержание основных групп глинистых минералов
в илистой фракции подзолистых альфегумусовых почв
(составлено по Т. А. Соколовой, 1985, Е. В. Бызовой, 1988)**

Горизонт	Глубина, см	Содержание минералов (полуколичественная оценка содержания минералов: +++ — много, ++ — средние, + — мало, — — минерал отсутствует, ? — присутствие минерала возможно, но однозначно не диагностируется)					
		Као- линит	Иллит	Верми- кулит.	Бей- деллит	Поч- венный хлорит	Хлорит
Разрез 1							
A2	5-12	-	+++	-	+++	-	-
B _h	12-27	-	+++	?	++	-	-
B _f	27-40	?	+++	?	-	+++	++
BC	47-62	?	+++	?	-	++	+++
BC'	62-70	?	+++	-	-	-	+++
натек	62-70	?	+++	-	-	-	+++
Разрез 38-58							
A2	9-16	++	+++	-	+++	-	?
A2B	16-22	?	+++	?	+++	-	+
B _f	22-40	?	+++	?	-	+	++
BC	90-100	?	+++	-	-	-	+++
Разрез 19							
A1A2	8-13	+))	++	-	+++	-	-
A2	13-31	+	+++	?	++	-	-
B _{hf}	31-56	+	+++	?	-	+++	-
B _f	56-65	+	+++	?	-	+++	-
BC	75-100	+	+++	-	-	++	-

*) В разрезе 19 каолинит представлен смешанослойным каолинит-монтмориллонитом с преобладанием каолининовых пакетов.

ризонтах не во всех исследованных профилях приводит к соответствующему уменьшению содержания K_2O в валовом химическом составе илистой фракции верхних горизонтов, поскольку в илистой фракции этих горизонтов присутствуют в значительном количестве диоктаэдрические иллиты; возможно также присутствие калиевых полевых шпатов.

Помимо указанных компонентов, в разрезе 1 в илистой фракции подзолистого горизонта найден упорядоченный смешанослойный иллит-вермикулит, который диагностируется по отражению 24 \AA на рентгенограммах исходных и насыщенных глицерином препаратов.

Изучение минералогического состава илистой фракции мелкоземистого натека из горизонта ВС показало полную идентичность глинистого материала в натеке и во вмещающем горизонте ВС.

В разрезе 1 методом рентген-дифрактометрии проводилось также изучение тонкопылевой фракции; приведенные на рисунке 6.12 рентгенограммы свидетельствуют о том, что состав глинистых силикатов и их профильное распределение в илистой и тонкопылевой фракций практически одинаковы.

Установленный характер профильного распределения глинистых силикатов в исследованных профилях в целом очень типичен для подзолистых альфегумусовых почв, развитых на наиболее широко распространенных породах кислого и среднего состава в различных регионах России и других стран мира. Вместе с тем, в каждом отдельном случае состав почвообразующей породы накладывает определенный отпечаток на состав глинистого материала в подзолистых альфегумусовых почвах. В частности, в одном из трех исследованных профилей (разрез 19) во всех горизонтах присутствует унаследованный от породы неупорядоченный смешанослойный каолинит-монтмориллонит с преобладанием каолинитовых пакетов.

Как уже было отмечено выше, для получения более реального представления о содержании отдельных групп глинистых минералов в почве, необходимо учитывать содержание ила не только в пересчете на мелкозем. Необходимо также принимать во внимание содержание самого мелкозема, которое в нижних горизонтах, с учетом количества каменистых обломков, щебня и хряща, во многих профилях снижается до величины $< 1 \%$ в пересчете на почву в целом. Кроме того, в иллювиальных горизонтах значительную долю илистой фракции составляют аморфные и плохо окристаллизованные компоненты илистой фракции. С учетом влияния всех этих факторов можно заключить, что в пересчете на почву в целом количество бейделлита и иллита в составе

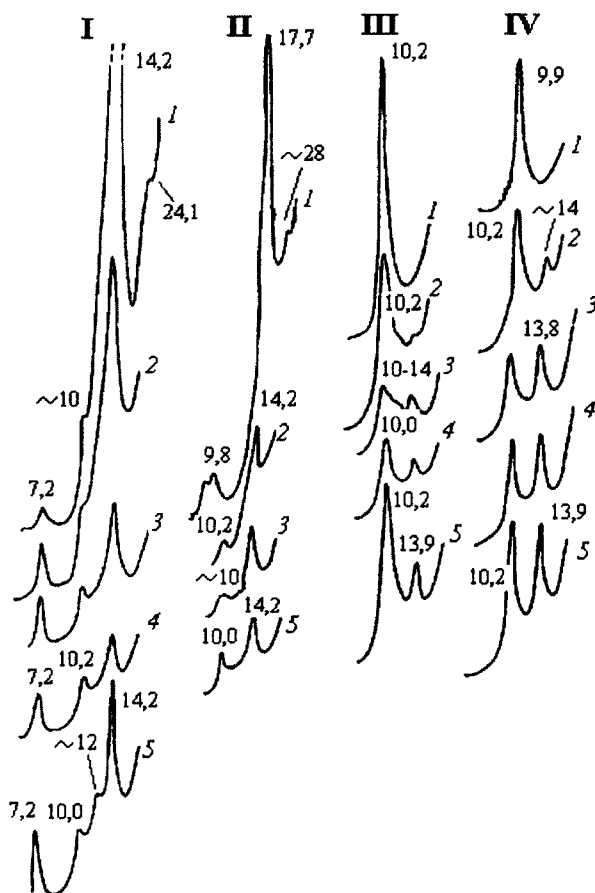


Рис. 6.12. Рентген-дифрактограммы тонкопылеватой (1–5 мкм) фракции из разреза 1. Глубина (см): 5–12 (1), 12–27 (2), 27–40 (3), 40–62 (4), 62–70 (5). Обработки: I — Mg, H₂O; II — Mg, глицерин; III — Mg, 350°; IV — Mg, 550°. Числа на кривых — ангстремы.
Составлено по Т. А. Соколовой, 1985

илистой фракции подзолистого горизонта может достигать целых процентов. Количество находящихся в составе илистой фракции нижежащих горизонтов хлорита, почвенного хлорита, вермикулита и других компонентов, хотя они и преобладают в илистой фракции, в почвах на каменистых отложениях при пересчете на почву в целом из-

меряется, видимо, десятиными долями процента — за счет низкого содержания и мелкозема, и илистой фракции в его составе.

В разрезе 19 исследовалась возможность присутствия глинистого материала в исходной плотной породе — окварцованном песчанике. Для этого глыбу песчаника раскалывали на более мелкие фрагменты, отбирали куски из внутренней невыветрелой части глыбы, растирали в порошок и проводили рентген-дифрактометрическую съемку этого материала. Из рисунка 6.11 видно, что в составе невыветрелой плотной породы присутствуют минералы группы иллитов — об этом свидетельствует отражения ~ 1 нм на рентгенограмме.

Рентгеновская характеристика зерен триоктаэдрических слюд в составе крупных фракций в подзолистых альфегумусовых почвах.

В составе почвообразующих пород, на которых развиваются подзолистые альфегумусовые почвы, в большинстве случаев в том или ином количестве присутствуют триоктаэдрические слюды, приуроченные к песчаным и пылеватым фракциям. В связи с тем, что в литературе отмечены глубокие трансформационные изменения этих минералов в подзолистых альфегумусовых почвах (Giems, 1962, 1967, Кароор, 1972), в разрезе 1 было выполнено детальное изучение изменения биотитовых зерен в разных генетических горизонтах. Для этого проводилась рентген-дифрактометрическая съемка растертых в порошок биотитовых зерен размером 1–0,5, 0,5–0,25 и 0,25–0,1 мм, отобранных под бинокуляр из горизонтов А2 и ВС.

Из рис. 6.13 видно, что в горизонте ВС биотит во всех трех крупных фракциях остается практически без изменения — об этом свидетельствуют острые интенсивные симметричные отражения первого и третьего порядка от базальной серии плоскостей, соответствующие межплоскостным расстояниям 10 и 3,34 Å, при всех обработках. В качестве примеси во всех трех фракциях присутствует некоторое количество хлорита, содержание которого в составе биотитовых зерен повышается с увеличением размера фракции — это подтверждается ростом интенсивности отражения ~ 14 Å на дифрактограммах образцов, прокаленных при 550 °С.

В подзолистом горизонте зерна биотита размером 1–0,5 мм отсутствуют. В более тонких фракциях зерна биотита дают отражения в области ~ 22 , 10,7–10,9 и 3,34 Å. При насыщении глицерином отражение ~ 22 Å биотитовых зерен размером 0,25–0,1 мм смещается в область малых углов, а для зерен во фракции 0,5–0,25 мм положение этого рефлекса остается без изменения. При прокаливании рефлексы ~ 22 и 10,7–10,9 Å сокращаются до 1 нм. Такие рентгеновские характеристики

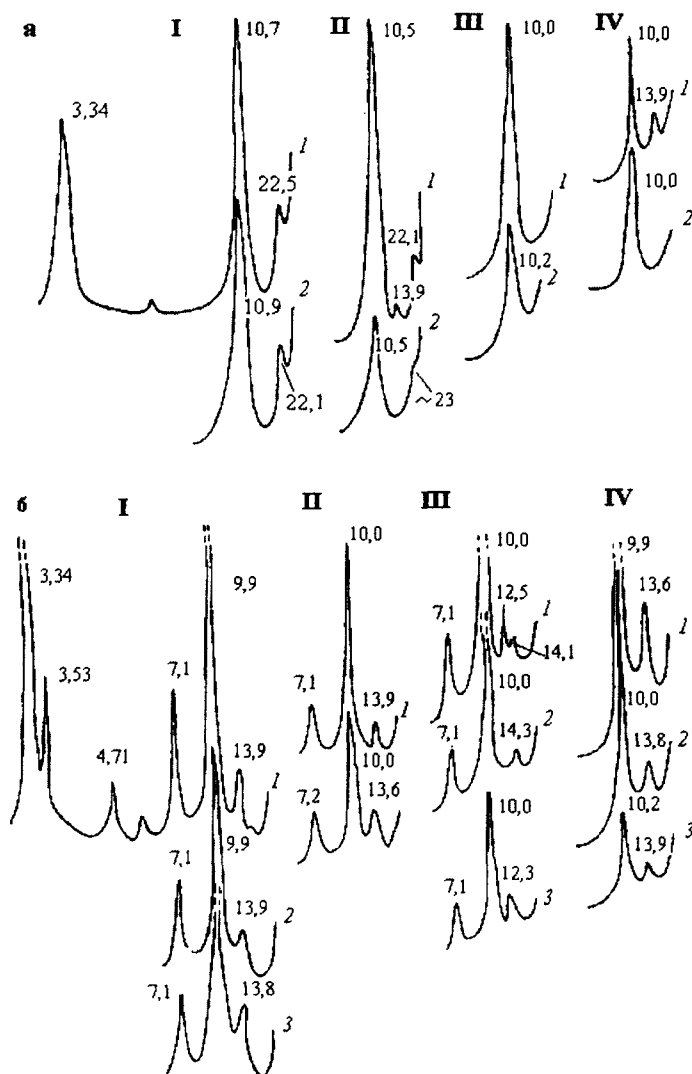


Рис. 6.13. Рентген-диффрактограммы чешуек выветрелого биотита из разреза 1. Горизонты: А2 (а), размер фракций (мм): 0,5–0,25 (1), 0,25–0,1 (2), и ВС (б), размер фракций (мм): 1–0,25 (1), 0,5–0,25 (2), 0,25–0,1 (3). Обработки: I — H_2O ; II — глицерин; III — 350° ; IV — 550° . Числа на кривых — ангстремы

дают основание считать, что в подзолистом горизонте зерна, имеющие морфологический облик выветрелого биотита, собственно биотита как индивидуальной кристаллической фазы не содержат или почти не содержат; они состоят из смешанослойного минерала, в котором чередуются слюдистые и лабильные пакеты. В относительно более крупных фракциях (0,5–0,25 мм) лабильные пакеты представлены вермикулитом, в более тонких (0,25–0,1 мм) — минералами монтмориллоновой группы. На основании полученных результатов была составлена таблица 6.19. Из таблицы видно, что в процессе почвообразования биотитовые зерна подверглись трансформационным изменениям в более низкозарядные структуры и что степень трансформационных изменений сильно изменяется в зависимости от генетического горизонта и размера фракции.

Таблица 6.19

Минералогический состав чешуек выветрелого биотита

Горизонт	Фракция, мм	Биотит	Хлорит	Смешанослойные минералы	
				Биотит-вермикулит	Биотит-монтморилл.
A2	1-0,5	Нет	Нет	Нет	Нет
BC	1-0,5	Есть	Нет	Нет	Нет
A2	0,5-0,25	Нет	Мало	Есть	Нет
BC	0,5-0,25	Есть	Есть	Нет	Нет
A2	0,5	Нет	Нет	Есть	Есть
BC	0,25	Есть	Есть	Нет	Нет

Аморфные и слабо окристаллизованные компоненты илистых фракций в подзолистых альфегумусовых почвах. Содержание и состав аморфных и слабо окристаллизованных компонентов в составе тонкодисперсных фракций в разрезе 19 (Бызова, 1988) проводили, используя общепринятую систему вытяжек Баскомба (Bascomb, 1968), Мера и Джексона (1963) и Тамма (Tamm, 1922) и метод РЭМ (Добровольский, Шоба, 1978). Считается, что вытяжка Мера и Джексона извлекает все несиликатное Fe (Fe_d) и часть несиликатного Al (Al_d), вытяжка Тамма

(Fe_{ox} и Al_{ox}), — аморфные формы этих элементов, их комплексы с органическими лигандами, а также — аллофаны, вытяжка Баскомба (Fe_p и Al_p) — комплексные соединения Fe и Al с органическими лигандами; по разности между содержанием оксалат- и пирофосфат-растворимых соединений Al можно судить о количестве этого элемента в составе аллофанов (Зонн, 1982, 1992, Воробьева, 1998 и др.). Если молекулярное отношение $(\text{Al}_{\text{ox}} - \text{Al}_p)/\text{Si}$ близко к 2, процент аллофанов рассчитывается по формуле $(\text{Si}_{\text{ox}}/13,3) \cdot 100$, исходя из предположения, что содержание Si в аллофанах составляет 13,3 % (Parfitt, Henmi, 1982).

В главе 4 уже отмечалось, что в действительности ни одна из вытяжек не является полностью селективной к определенным соединениям в составе твердой фазы почвы. Известно, что все вытяжки, даже пирофосфатная, частично растворяют кристаллические решетки глинистых минералов, особенно межпакетный материал в минералах группы почвенных хлоритов (Корягина, Соколова, 1978, Shoji, Fujiwara, 1984, Kaizer, Zech, 1996, van der Salm et al, 2000, Lofts, 2001). Вместе с тем, анализ содержания Si и Al в оксалатной вытяжке дает определенное представление о составе и количестве аморфных и слабо окристаллизованных компонентов — аллофанов и имоголита в почвах и илистых фракциях, а данные о содержании Fe в вытяжке Мера и Джексона позволяют оценить количество несиликатного Fe. Очевидно, более корректно говорить не о селективном, а о преимущественном растворении в каждой из вытяжек определенных компонентов твердой фазы почв.

Рассмотрим с этими допущениями данные по составу вытяжек в разрезе 19 подзолистой альфегумусовой почвы. Из табл. 6.20 видно, что профиль этой почвы отчетливо дифференцирован на элювиальную и иллювиальную части — содержание Fe, Al и Si во всех трех вытяжках из иллювиальных горизонтах на полпорядка и более превышает соответствующие величины в горизонтах A1 и A2.

Общее содержание несиликатного Fe (Fe_d) в илистой фракции возрастает от 0,75 % в горизонте A1 до 5,0 % в иллювиальных горизонтах, причем примерно половина несиликатного Fe переходит в пирофосфатную вытяжку. На этом основании можно предполагать, что несиликатное Fe представлено примерно поровну комплексными соединениями с органическими лигандами и аморфными гидроксидами, вероятно типа ферригидрита. Часть несиликатного Fe может входить также в состав аморфных алюмосиликатов типа аллофанов и протоимоголитовых аллофанов и соответственно — растворяется в оксалатной вытяжке.

Наибольшее количество Al и Si переходит в оксалатную вытяжку, вероятно за счет растворения аллофанов и протоимоголита. Количес-

Таблица 6.20

**Состав различных вытяжек и содержание аллофанов
в илистых фракциях подзолистых альфегумусовых почв,
разрез 19 (% от илистой фракции)**

Горизонт	Глубина, см	Вытяжки								$(Al_{ox}-Al_p) Si_{ox}$	Аллофаны, %
		Na-пирофосф.		Na-CDB*)			Оксалатная по Тамму				
		Fe _p	Al _p	Fe _d	Al _d	Si _d	Fe _{Ox}	Al _{Ox}	Si _{Ox}		
A1	8-13	0,35	0,42	0,75	0,26	1,40	0,25	0,58	0,12	1,33	0,9
A2	13-31	0,60	0,82	2,50	0,26	0,70	0,38	0,67	0,10	He опр.	0,8
B _{нf}	31-56	2,25	1,85	5,00	0,86	0,49	1,75	2,00	0,12	1,25	0,9
B _f	56-65	2,25	2,81	5,00	1,52	0,49	1,85	3,60	0,62	1,27	4,6
BC	75-100	1,70	2,23	4,62	1,52	0,56	1,45	4,30	0,73	2,87	5,4

*) Na-цитрат-дитионит-бикарбонатная вытяжка по Мера и Джексону

во аллофанов, рассчитанное по приведенному выше уравнению Парфитта и Хенми (Parfitt, Henmy, 1982), возрастает от 1 % в элювиальных горизонтах до 5 % в горизонтах B_f и BC. Синтезу аллофанов и протоимоголита в этих горизонтах способствуют повышение pH до 5,0 и снижение с глубиной количества органических комплексообразующих лигандов в почвенном растворе.

Из таблицы 6.20 видно, что отношение $(Al_{ox}-Al_p)/Si_{ox}$ в илистой фракции в горизонте BC приближается к 3, что свидетельствует о присутствии высокоалюминиевых аллофанов типа протоимоголита и имоголита (см. главу 3). Присутствие имоголита в кутанах на щебне в горизонте B_f в разрезе 19 непосредственно подтверждается также электронными микрофотографиями, полученными на РЭМ. Скопления переплетенных нитевидных структур полностью соответствуют описанному в литературе микроморфологическому строению имоголита (Бизова и др., 1989).

В заключение отметим, что именно высокое содержание аллофанов, протоимоголита и имоголита в составе илистых фракций иллю-

виальных горизонтов в подзолистых альфегумусовых почвах в первую очередь определяют отчетливую дифференциацию валового содержания SiO_2 и Al_2O_3 (табл. 6.17) в илистой фракции.

Процессы изменения глинистого материала в подзолистых альфегумусовых почвах в ходе почвообразования. В подзолистых альфегумусовых почвах, как отмечалось, распределение илистой фракции часто имеет аккумулятивный характер. Напомним, что для текстурно дифференцированных суглинистых подзолистых почв ключевой проблемой их генезиса является вопрос о том, какие процессы обеспечивают потерю глинистого материала из элювиальной толщи. Поэтому отчетливая профильная дифференциация глинистых минералов в подзолистых альфегумусовых почвах по генетическим горизонтам не может быть объяснена только в рамках концепций, которые традиционно развивались в отношении генезиса текстурно дифференцированных подзолистых почв на суглинисто-глинистых отложениях.

Единственная концепция, которая хорошо объясняет образование и профильную дифференциацию собственно глинистых силикатов в составе тонкодисперсных фракций в подзолистых альфегумусовых почвах, — это концепция физического дробления и трансформационных изменений унаследованных от породы слоистых силикатов, которые по-разному протекают в разных генетических горизонтах.

Слоистые силикаты — источник глинистого материала — могут сохраняться в составе плотных пород, а также песков и супесей, в виде индивидуальных кристаллических фаз, а также присутствовать в составе других минералов, измененных различными магматическими процессами (каолинит и серицит в зернах полевых шпатов, хлорит в зернах амфиболов и биотита и т. д.). Процессы физического дробления приводят к тому, что слюды и хлориты, находящиеся в составе крупных фракций измельчаются до размера илистых частиц и пополняют запасы илистой фракции. Дробление постмагматически измененных зерен полевых шпатов и других минералов, играющих роль «контейнеров», содержащих глинистые минералы, приводит к освобождению глинистого материала, который также пополняет запасы илистой фракции.

Таким образом, в подзолистых альфегумусовых почвах на массивно-кристаллических породах, песках и супесях осуществляется процесс оглинивания, основным механизмом которого является физическое дробление частиц, заключенных в составе более крупных фракций. Как уже отмечалось выше, если скорость оглинивания выше скорости разрушения глинистых частиц, в профиле наблюдается аккумулятивное распределение илистой фракции, и наоборот — если

скорость разрушения больше скорости образования глинистого материала, распределение илистой фракции будет элювиально-иллювиальным.

Одновременно с физическим дроблением слоистых силикатов в подзолистых альфегумусовых почвах осуществляются глубокие трансформационные изменения глинистых минералов, которые по-разному происходят в разных генетических горизонтах.

В горизонте A2 трансформационные изменения осуществляются до наиболее продвинутой стадии — бейделлита, т. к. этот горизонт характеризуется самыми низкими в профиле величинами pH и соответственно — максимальной возможностью протонирования решеточных кислорода, что ведет к наибольшему по сравнению с другими горизонтами понижению заряда кристаллической решетки (см. главу 5). Низкие значения pH и высокое содержание органических лигандов препятствуют развитию в горизонте A2 процессов хлоритизации. В результате в составе илистой фракции среди глинистых минералов преобладающим компонентом становится бейделлит — низкозарядный минерал монтмориллонитовой группы с зарядом в тетраэдрической сетке.

В иллювиальных горизонтах, особенно в горизонте Bf, значения pH повышаются примерно на единицу, и во многих профилях снижается содержание органического вещества, поэтому трансформационные изменения останавливаются на стадии более высокозарядного минерала — вермикулита; по тем же причинам одновременно развиваются процессы хлоритизации. В результате преобладающими глинистыми компонентами илистой фракции становятся вермикулит и почвенный хлорит.

В переходных к породе горизонтах BC, где трансформационные изменения жестких структур под влиянием процессов почвообразования проявляются в минимальной степени, глинистый материал представлен в основном унаследованными от породы иллитами и хлоритами.

Указанные трансформационные изменения глинистых минералов в подзолистых альфегумусовых почвах протекают не только в илистой, но и в более крупных фракциях. Приведенный выше материал, касающийся минералогического состава илистой и тонкопылеватой фракций и минералогического состава зерен выветрелого биотита в крупных фракциях в разрезе 1 на биотитовых гранитах позволяет предложить следующую схему трансформационных изменений биотита в разных фракциях в горизонтах A2 и Bf.

Горизонт A2. Биотит → неупорядоченный смешанослойный иллит-монтмориллонитовый минерал с преобладанием иллитовых паке-

тов (трансформация осуществляется во фракциях $> 0,5$ мм) → упорядоченный смешанослойный иллит-монтмориллонитовый минерал (переход к этой стадии начинается и заканчивается во фракциях < 1 , но $> 0,005$ мм) → разбухающий минерал монтмориллонитовой группы типа бейделлита (превращение в бейделлит начинается во фракции $> 0,005$ мм)

Горизонт В_р Биотит → неупорядоченный смешанослойный иллит-вермикулитовый минерал с преобладанием иллитовых пакетов (трансформация осуществляется в самых крупных фракциях) → упорядоченный смешанослойный иллит-вермикулитовый минерал (переход к этой стадии заканчивается во фракции $> 0,005$ мм) → вермикулит → почвенный хлорит (превращение в вермикулит и почвенный хлорит происходит во фракции $> 0,005$ мм).

Из приведенной схемы, которая согласуется с литературными данными (Кароог, 1972, 1973) видно, что в пределах каждого генетического горизонта степень трансформационных изменений биотита прогрессивно возрастает с уменьшением размеров частиц. Для каждого минерала, соответствующего той или иной стадии трансформации, имеются определенные верхние и нижние границы размеров частиц, в которых этот минерал существует. Физическое дробление частиц в пределах этих границ не приводит к существенной перестройке структуры минерала. Дальнейшее уменьшение размера частиц ниже критической величины для каждого минерала связано с глубокими трансформационными изменениями и появлением новых минеральных видов. Диапазон размеров частиц, в которых присутствуют те или иные минеральные виды, зависит как от самого минерала, так и от условий почвообразования. Поэтому состав одинаковых по размеру фракций резко отличается в разных генетических горизонтах, и степень изменения биотита возрастает при продвижении от горизонта ВС к горизонту А2.

Конкретный набор и количественное соотношение между отдельными группами глинистых минералов в каждом горизонте зависят от соотношения скоростей процессов физического дробления, трансформационных изменений и полного разрушения глинистого материала в каждом горизонте.

Минимальному изменению биотит подвергается в горизонте ВС, где он присутствует в смеси с хлоритом во всех фракциях, в том числе и в тонких. Поскольку скорость физического дробления частиц биотита в этом горизонте превышает скорость его превращения в вермикулит, в составе тонких фракций преобладает именно биотит (точнее — триоктаэдрический иллит).

В иллювиальных горизонтах биотит выветривается до стадии вер-

микулита с межпакетными прослойками гидроксида Al — т. е. до стадии почвенного хлорита. Возможно, что этому способствуют поступающие сюда из верхних горизонтов алюмосиликатные золи и Al-органические соединения. Еще одним источником материала для построения межпакетных прослоек может быть Al кристаллических решеток самого биотита. Скорость образования почвенного хлорита по биотиту соизмерима со скоростью физического дробления частиц биотита и значительно превышает скорость образования упорядоченного смешанослойного иллит-вермикулита. Поэтому в илистой фракции первые два минерала преобладают, а третий содержится в незначительном количестве.

Максимальному изменению биотит подвергается в горизонте A2, где в составе крупных фракций происходит накопление неупорядоченных смешанослойных иллит-вермикулитовых и иллит-монтмориллонитовых минералов, т. к. скорость образования этих минералов значительно превышает скорость всех других процессов изменения биотита. Во фракциях $< 0,1$ мм, но $> 0,005$ мм осуществляется трансформация этих смешанослойных минералов в бейделлит, который одновременно дробится до размеров илистой и тонкопылеватой фракций. Поскольку скорость указанных процессов превышает скорость других процессов превращения биотита, в составе тонких фракций бейделлит является преобладающим компонентом. При трансформации биотита в бейделлит происходит, помимо снижения заряда решетки и замещения межпакетного калия другими катионами, также изменение триоктаэдрического характера заполнения октаэдрической сетки на диоктаэдрический.

Выше уже отмечалось, что многим профилям подзолистых альфегумусовых почв свойственно накопление в подзолистом горизонте диоктаэдрических иллитов. Это явление можно объяснить физическим дроблением диоктаэдрических слюд, находящихся в составе более крупных фракций, как в виде индивидуальной фазы, так и в постмагматически измененных зернах («контейнерах») других минералов. Поскольку диоктаэдрические слюды и иллиты имеют значительно большую устойчивость к выветриванию по сравнению с триоктаэдрическими структурами (см. раздел 2.2, глава 2), они даже в подзолистом горизонте могут дробиться до размера илистых частиц без существенных трансформационных изменений в более низкозарядные силикаты. Возможно также, что часть диоктаэдрических иллитов образуется в илистых фракциях в подзолистых горизонтах вследствие необменного поглощения калия бейделлитом — т. е. за счет процесса иллитизации.

Помимо процессов трансформационных изменений, в профильной дифференциации глинистого материала в подзолистых альфегумусовых почвах большую роль играют процессы разрушения, т. е. конгруэнтного растворения минералов в подзолистых горизонтах и синтеза минералов в горизонтах Bf. Об этом свидетельствует, прежде всего, накопление в иллювиальных горизонтах аллофанов, протоимоголитовых аллофанов и имоголита. Поскольку эти минералы отсутствуют в почвообразующих породах, за исключением вулканических пеплов, они могут появляться в составе тонкодисперсных фракций только путем синтеза — т. е. осаждения алюмосиликатных соединений из почвенных растворов. При этом само появление соединений Al и Si в растворе является результатом растворения минералов главным образом в подзолистом горизонте, где наиболее активны два основных фактора разрушения — протон и органические лиганды. Возможно, что растворение минералов осуществляется, но уже с меньшей интенсивностью, и в иллювиальных горизонтах. Осаждение аллофанов и имоголита в горизонтах B_f происходит за счет резкого повышения pH при переходе от подзолистого горизонта к иллювиальному, а также вследствие снижения в почвенном растворе концентрации анионов неспецифических органических кислот (см. раздел 3.2, глава 2).

Несомненно, что поступление Al и Si в почвенный раствор осуществляется в результате растворения не только глинистых минералов, но и других минеральных видов, относящихся к разным классам. Поскольку растворение всех минералов происходит одновременно, количественно оценить роль растворения именно глинистого материала как источника Al и Si в растворе, не представляется возможным.

В заключение напомним, что аллофаны и имоголит, которые синтезируются в иллювиальных горизонтах подзолистых альфегумусовых почв, можно отнести к глинистым минералам, только используя термин «глинистые минералы» в широком смысле слова (см. главу 3). Синтеза собственно глинистых минералов, в строгом значении этого термина, т. е. тонкодисперсных слоистых силикатов, в подзолистых альфегумусовых почвах не зарегистрировано.

В профилях подзолистых альфегумусовых почв, развитых на плотных породах, часто фиксируются признаки лессиважа. Выше уже отмечалось, что в горизонтах Bf и BC этих почв на поверхности щебня часто встречаются обогащенные илистой фракцией мелкоземистые скопления, и их натечный облик свидетельствует о том, что они образовались в результате нисходящей миграции суспензий. Вместе с тем, процессы лессиважа не принимают существенного участия в профиль-

ной дифференциации глинистого материала,— как отмечалось выше, минералогический состав илистой фракции натеков и вмещающего горизонта практически идентичны друг другу. Это значит, что перемещение суспензий, обогащенных глинистым материалом, происходит в почвенном профиле на небольшие расстояния.

6.5. Серые лесные почвы

Серые лесные почвы формируются в зоне лесостепи при совместном участии процессов, приводящих к аккумуляции гумуса и дифференциации профиля на элювиальную и иллювиальную толщи по цвету, гранулометрическому, химическому и минералогическому составу.

Одной из наиболее дискуссионных проблем генезиса серых лесных почв является вопрос о факторах и механизмах текстурной дифференциации почвенного профиля, т. е. о процессах, приводящих к обеднению элювиальных горизонтов илистыми частицами и в ряде случаев — к обогащению илом иллювиальных горизонтов по сравнению с породой. Расхождение мнений по этой проблеме объясняется, прежде всего, тем, что профильное распределение илистой фракции и отдельных групп глинистых минералов в серых лесных почвах отдельных регионов России и других стран по данным разных авторов подчиняется различным закономерностям.

В большинстве профилей серых лесных почв заповедника «Тульские засеки» и Кузнецкой лесостепи, изученных А. А. Завалишиным (1973 а, б), и в серых лесных почвах правобережья р. Ворсклы по данным И. А. Павленко (1955) наблюдается элювиальное распределение илистой и коллоидной фракций без их накопления в иллювиальном горизонте по сравнению с породой. Поэтому эти авторы считают, что основная роль в профильном распределении ила в серых лесных почвах принадлежит процессам разрушения глинистого материала. Близкая точка зрения в отношении разрушения глинистого материала в серых лесных почвах Молдавии, основанная на отрицательном балансе илистой фракции в большинстве исследованных профилей высказана в монографии В. Е. Алексеева (1999).

В серых лесных почвах Средне-Русской возвышенности (Ахтырцев, 1968, Ахтырцев, Щетинина, 1969, Ахтырцев, Вальков, 1975), Мордовии и Красноярского края (Лебедева, Семина, 1974) и Молдавии (Грати, 1975, 1977) исследователи отмечают элювиально-иллювиальное профильное распределение илистой фракции с отчетливым накоплением ила в горизонтах Bt по сравнению с породой. Это накопление

авторы объясняют совместным влиянием процессов лессиважа и внутрипочвенного оглинивания *in situ*. При этом И. И. Лебедева и Е. В. Семина (1974) считают, что в темносерых почвах основным процессом, вызывающим текстурную дифференциацию профиля, является лессиваж, а в серых и светлосерых лесных почвах — лессиваж в сочетании с разрушением глинистых силикатов.

В. Д. Тонконоговым (1999) на основе статистической обработки массового материала показано, что при любом распределении илистой фракции в профиле серых лесных почв степень текстурной дифференциации профиля в них меньше, чем в подзолистых и дерново-подзолистых почвах. В то же время, приведенные в работе Б. Б. Звягина с соавторами (1985) и И. П. Куйбышевой (1985) данные, касающиеся 6 разрезов серых лесных почв Тульских Засек, Чувашии и Пермской области показывают, что все исследованные профили серых лесных почв при элювиально-иллювиальном распределении илистой фракции характеризуются отрицательным балансом ила. При этом абсолютная потеря илистой фракции сильно варьирует по разрезам от (–21) до (–269) кг в призме сечением 1 м^2 , что вполне сопоставимо с приведенными в разделе 6. 3 величинами отрицательного баланса илистой фракции в профилях суглинистых подзолистых почв.

Хорошо известно, что для суглинистых серых лесных почв, также как и для подзолистых, характерно наличие в горизонтах В обогащенных илистой фракцией глинистых кутан в трещинах, порах, пустотах и на поверхности структурных отдельностей. Присутствие глинистых или гумусово-глинистых кутан всегда отмечается как при полевом морфологическом описании разрезов, так и при микроморфологических исследованиях в шлифах (Герасимова и др., 1992).

Все исследователи, изучавшие минералогический состав глинистого материала в серых лесных почвах, отмечают, что сверху вниз по профилю наблюдается увеличение содержания лабильных минералов и снижение количества иллитов в составе илистой фракции. Эту закономерность И. С. Филатова и Н. И. Горбунов (1974) объясняли преимущественным выносом лабильных минералов как наиболее тонкодисперсных и гидрофильных из верхних горизонтов в процессе лессиважа. Б. П. Градусов с соавторами (1974) потерю монтмориллонитовых минералов из верхних горизонтов серых лесных почв связывали с преимущественным разрушением этих минералов, поскольку в изученных ими профилях не обнаруживалось иллювиального по монтмориллонитовым минералам горизонта, в котором содержание этих минералов было бы выше, чем в породе. Б. П. Ахтырцев и А. С. Щетинина (1969) отмечают накопление

каолинита в илистой фракции в горизонтах В₁ серых лесных почв и допускают возможность синтеза этого минерала.

В. Е. Алексеев (1999) предполагает, что профильная дифференциация минералогического состава илистой фракции в серых лесных почвах происходит под совместным влиянием дифференцированного разрушения глинистых минералов (минералы монтмориллонитовой группы и хлорит разрушаются в большей степени, чем каолинит и иллит), и дифференцированного выноса в процессе лессиважа в соответствии с размером частиц (монтмориллонит выносится в первую очередь как самый тонкодисперсный). В результате илистая фракция элювиальных горизонтов обедняется минералами монтмориллонитовой группы и относительно обогащается каолинитом и иллитом. Указанные процессы, продвигаясь вглубь по профилю, в процессе эволюции захватывают все большую и большую толщу почвенного профиля.

По данным Б. Б. Звягина с соавторами (1985) и И. П. Кубышевой (1985) отрицательный баланс илистой фракции во всех исследованных ими профилях серых лесных почв складывается преимущественно за счет разбухающих минералов группы монтмориллонита, в то время как баланс иллита и каолинита в сумме с хлоритом по отдельным профилям сильно варьирует и может быть положительным, нулевым или отрицательным. Баланс тонкопылеватой фракции, рассчитанный этими авторами в некоторых профилях серых лесных почв, также оказался отрицательным и составил (–15) — (–27) кг на призму сечение 1 м². Данные тех же исследователей, полученные с помощью редко используемого в почвоведении метода электронографии, убедительно показали, что унаследованные от породы иллита в гумусовых горизонтах серых лесных почв несут явные признаки разрушения.

В данном разделе профильная дифференциация отдельных групп глинистых минералов иллюстрируется на примере четырех профилей серых лесных почв, 3 из которых находятся на территории России и один — на территории Молдовы.

Разрез ТЗ-81, изученный И. П. Куйбышевой (1985) и Б. Б. Звягиным с соавторами (1985), заложен в заповеднике «Тульские Засеки» на лессовидном суглинке под дубово-липовым лесом с травянистым напочвенным покровом на ровной водораздельной поверхности. Разрезы 20 и 221, исследованные И. И. Лебедевой (Лебедева, Семина, 1974) заложены в Мордовии соответственно под пашней на покровном суглинке и под лесной растительностью на делювиальной глине. Разрез 69 заложен в заповеднике «Кодры» в Молдавии под широколиственным лесом на третичных глинистых отложениях. Все почвы характеризу-

ются слабокислой реакцией верхних горизонтов и постепенным снижением значений pH водной и солевой суспензий вниз по профилю, вплоть до карбонатного горизонта (если он присутствует), и средним или высоким содержанием гумуса, которое постепенно уменьшается с глубиной (табл. 6.21).

Распределение и баланс илистой фракции. Все четыре исследованных профиля характеризуются элювиально-иллювиальным распределением в профиле илистой фракции (табл. 6.21) — горизонты A1, A1A2 и A2B обеднены, а горизонты B2t, находящиеся чаще всего на глубинах 40–80 см, обогащены илистой фракцией по сравнению с породой. Баланс илистой фракции в профиле был рассчитан в разрезах ТЗ-81 и 20, он оказался отрицательным и составил соответственно (–21) кг и (–62 кг) на призму сечением 1 м².

При морфологическом описании разрезов во всех трех профилях в горизонтах В отмечалось наличие многочисленных глинистых и гумусово-глинистых кутан в трещинах, порах и на поверхности структурных отдельностей.

Распределение и баланс отдельных групп глинистых минералов. В таблице 6.22 приведены данные по содержанию отдельных групп глинистых минералов, а на рис. 6.14 — рентгенограммы илистых фракций, выделенных из разных генетических горизонтов серых лесных почв; на рис. 6.15 в схематическом виде представлено профильное распределение преобладающих глинистых силикатов в серых лесных почвах.

Из этих данных хорошо видно, что во всех профилях, несмотря на их географическую разобщенность и разные почвообразующие породы, наблюдается одна и та же закономерность профильного распределения основных групп глинистых минералов, — сверху вниз по профилю в составе илистой фракции возрастает содержание лабильных минералов и уменьшается количество иллита и каолинита. Эта закономерность подтверждается как изменением интенсивности рефлексов на рентгенограммах, на основании которых составлена табл. 6.22, так и снижением с глубиной содержания K₂O в валовом химическом составе илистой фракции (табл. 6.21).

В одном из четырех профилей в горизонте B2t по сравнению с породой в составе илистой фракции накапливаются лабильные минералы монтмориллонитовой группы (по Б. П. Градусову, 1976, — смешанослойный иллит-монтмориллонит с тенденцией к упорядоченности и с блоками иллитовых и монтмориллонитовых пакетов), в двух других содержание лабильных минералов в составе ила возрастает с глубиной и достигает максимального значения в почвообразующей породе.

Таблица 6.21

**Некоторые химические свойства, содержание
и валовой химический состав илистой фракции в серых лесных почвах
(составлено по данным И. И. Лебедевой, Семиной, 1974,
Т. А. Соколовой, 1985, Б. Б. Звягина и др., 1985,
И. П. Куйбышевой, 1985)**

Горизонт	Глубина, см	рН		Гумус, %	Ил, %	Валовое содержание элементов, % на прокаленное вещество				
		H ₂ O	KCl			SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Разрез ТЗ-81, Тульские Засеки										
A1	0-8	4,9	4,7	2,2	13	H/o	H/o	H/o	H/o	3,60
A1A2	8-18	5,1	4,5	1,9	11	H/o	H/o	H/o	H/o	3,35
A2	15-20	5,0	4,5	0,6	9	H/o	H/o	H/o	H/o	3,56
A2B1	18-23	4,5	4,4	0,8	11	H/o	H/o	H/o	H/o	3,35
B1A2	23-32	4,8	4,3	0,6	20	H/o	H/o	H/o	H/o	3,13
B1	32-45	5,0	4,1	0,4	23	H/o	H/o	H/o	H/o	3,09
B2 ₁	60-80	5,2	4,1	H/o	28	H/o	H/o	H/o	H/o	3,06
B3	100-125	5,0	4,3	H/o	27	H/o	H/o	H/o	H/o	2,88
BC	125-150	5,0	4,4	H/o	23	H/o	H/o	H/o	H/o	2,59
Разрез 20 Мордовия										
A пах	0-16	H/o	5,1	3,9	23	57,09	25,89	10,48	2,38	3,35
A1A2	20-30	H/o	5,0	2,9	21	56,02	25,87	11,27	2,29	2,68
A2B	30-40	H/o	4,1	1,2	36	55,09	26,03	12,00	3,04	2,24
B2 ₁	50-60	H/o	3,9	0,8	41	54,72	27,08	12,11	2,66	2,24
B2 ₁ '	60-70	H/o	4,0	0,7	40	54,55	26,16	11,99	2,69	2,16
B3	90-100	H/o	5,0	0,6	37	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o
BC	160-170	7,3	H/o	0,6	37	56,23	26,60	11,46	2,28	2,17

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Разрез 221 Мордовия										
A1	4-14	H/o	5,0	8,0	23	58,02	26,17	8,63	2,29	3,28
A1A2	14-22	H/o	5,1	3,3	20	58,83	25,35	9,00	2,36	3,35
A2B	22-33	H/o	4,7	1,7	25	56,81	25,13	11,11	2,41	3,20
B2 _t	32-42	H/o	4,2	0,6	46	55,87	26,55	11,48	2,66	2,62
B3	60-70	H/o	4,2	0,5	40	56,74	26,31	11,19	2,55	2,34
BC	120-130	H/o	H/o	H/o	38	58,71	25,89	10,09	1,93	2,27
Разрез 69, Молдавия										
A1	0-8	6,85	6,15	7,57	31	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o
A1A2	10-20	6,95	4,90	4,58	34	H/o	H/o	H/o	H/o	3,00
A2B1	20-30	6,45	4,35	1,85	38	H/o	H/o	H/o	H/o	2,90
B2 _t	60-70	5,45	3,55	0,47	40	H/o	H/o	H/o	H/o	2,64
BC	100-110	6,82	4,65	0,54	32	H/o	H/o	H/o	H/o	2,46

Во всех профилях отношение интенсивностей рефлексов первого и второго порядка иллитов постепенно уменьшается вниз по профилю на фоне некоторых незакономерных колебаний.

Процессы изменения глинистого материала в серых лесных почвах в ходе почвообразования. Профильное распределение илистой фракции и отдельных групп глинистых минералов в серых лесных почвах можно объяснить совместным действием нескольких процессов.

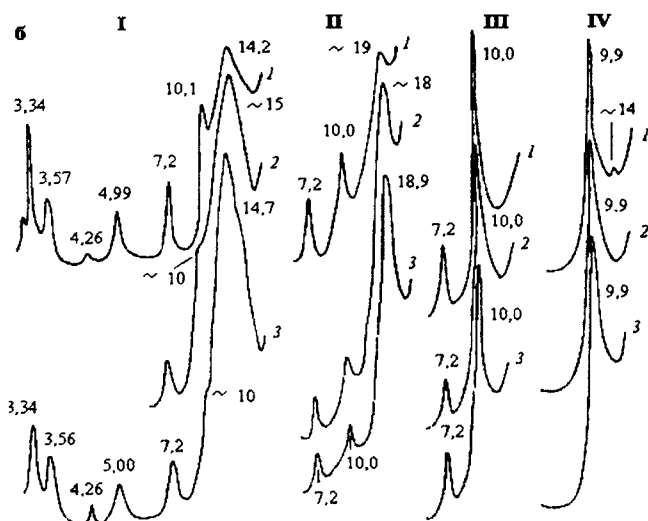
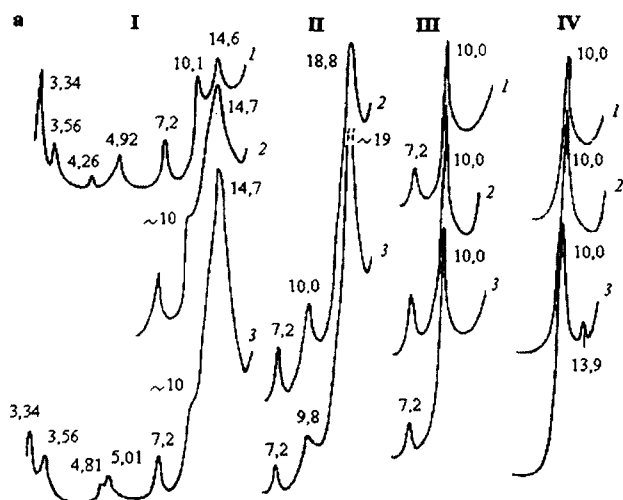
В перераспределении глинистого материала по профилю участвует процесс лессиважа — это подтверждается наличием в горизонтах В многочисленных глинистых и гумусово-глинистых кутан и увеличением содержания илистой фракции в горизонтах B2_t по сравнению с породой. Суспензионный перенос глинистого материала вниз по профилю может происходить как без дифференциации по минералогическому составу, так и охватывать преимущественно минералы группы монтмориллонита как наиболее тонкодисперсные. Из исследованных профилей только в разрезе 69 наблюдается накопление разбухающих минералов монтмориллонитовой группы в горизонте B2_t по сравнению с породой, что может свидетельствовать о преимущественном выносе этого минерала из элювиальных горизонтов с последующим переотложением в горизонте B2_t. В остальных трех профилях диффе-

Таблица 6.22

**Минералогический состав илистой фракции
и отношение интенсивностей рефлексов I-го и II-го порядка
иллитов в серых лесных почвах (составлено по данным
И. И. Лебедевой, Семиной, 1974, Т. А. Соколовой, 1985,
Б. Б. Звягина и др., 1985, И. П. Куйбышевой, 1985)**

Горизонт	Глубина, см	Минералы*)			I ₀₀₁ /I ₀₀₂ иллитов
		Каолинит + хлорит	Иллит	Лабильные минералы	
Тульские Засеки, разрез ТЗ-81					
A1	0-8	30/4	36/5	35/5	4,6
A1A2	8-18	31/4	34/4	35/4	3,9
A2	15-20	28/2	36/3	36/3	3,6
A2B1	18-23	27/3	34/4	39/4	4,1
B1A2	23-32	25/5	31/6	44/9	4,1
B1	32-45	25/6	31/7	44/10	3,6
B2 ₁	60-80	24/7	31/9	45/13	3,9
B3	100-125	24/7	29/8	47/13	3,6
BC	125-150	24/7	26/6	50/11	3,7
Разрез 20 Мордовия					
A1	0-16	34/6	47/9	19/3	Не опр.
B2 ₁	47-60	26/11	31/13	43/18	Не опр.
BC	160-170	20/7	32/12	48/18	Не опр.
Разрез 221 Мордовия					
A1	4-14	30/5	47/8	23/4	Не опр.
B2 ₁	32-42	23/11	46/21	31/14	Не опр.
BC	190-200	27/10	35/13	38/14	Не опр.
Разрез 69 Молдавия					
A1	0-8	15/5	54/17	31/10	2,7
A1A2	10-20	10/3	48/16	42/14	3,3
A2B1	20-30	9/3	53/20	38/14	2,4
B2 ₁	60-70	5/2	39/16	56/22	2,5
BC	100-110	8/3	41/13	51/16	Не опр.

*) В числителе — % от суммы трех компонентов, в знаменателе — % от почвы, с учетом содержания ила.



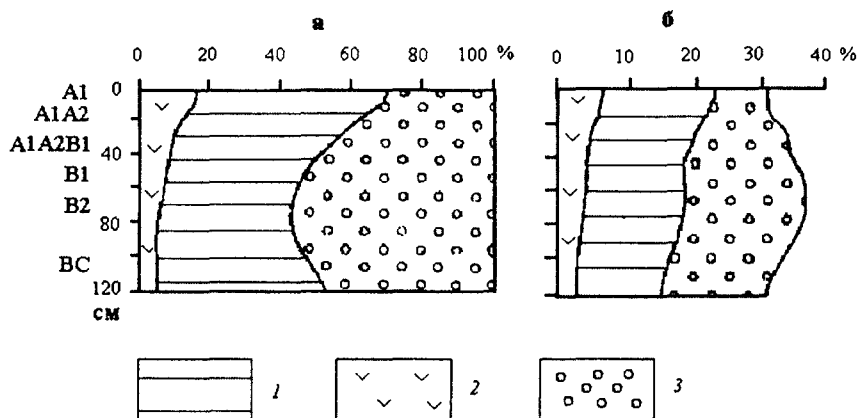


Рис. 6.15. Схематическое изображение профильного распределения основных групп глинистых минералов в серой лесной почве, разрез 69: в илистой фракции (а) и в почве в целом, с учетом содержания ила (б). 1 — иллит, 2 — каолинит, 3 — разбухающий минерал. Составлено по Т. А. Соколовой, 1985

ренциация аккумуляция илистой фракции в горизонтах В осуществляется без преимущественного накопления какого-либо минерала, т. е. без дифференциации по минералогическому составу.

Объяснить накопление глинистого материала в горизонтах В серых лесных почв по сравнению с породой (независимо от того, сопровождается ли оно преимущественным накоплением какого-либо определенного минерала) процессами синтеза глинистых минералов из растворов или стадийной трансформацией слоистых силикатов едва ли возможно по следующим соображениям. Дифракционные спектры каждого из минералов в горизонтах В и в горизонтах ВС и С практически идентичны (рис. 6.14) — они могут отличаться интенсивностью рефлексов, но не их положением и формой — об этом свидетельствуют дифракционные спектры, представленные на рис. 6.14. Маловероятным представляется предположение о том, что из раствора в горизонтах Вt синтезируется ассоциация глинистых минералов, сходная с набором глинистых минералов в породе, и что синтезированные или образованные в ходе стадийной трансформации в процессе почвообразования глинистые минералы дают в точности такие же дифракционные спектры, как и унаследованные от породы.

Определенную роль в профильной дифференциации глинистого материала в серых лесных почвах, несомненно, играют процессы разру-

шения глинистого материала. Это положение подтверждается отрицательным балансом ила в профилях с элювиально-иллювиальным распределением илистой фракции и отмеченной выше по данным А. А. Завалишина (1973 а,б) и И. А. Павленко (1955) возможностью элювиального распределения илистой и коллоидной фракций в профилях серых лесных почв некоторых регионов. Гипотеза о разрушении минералов группы иллитов в разрезе ТЗ-81 была подтверждена также электрографическими исследованиями (Звягин и др., 1985).

Также как и в суглинистых подзолистых почвах, разрушение глинистых минералов в серых почвах осуществляется дифференцированно, — в первую очередь разрушаются самые тонкодисперсные разбухающие минералы монтмориллонитовой группы, в меньшей степени — иллиты и каолинит, представленные более крупными частицами в пределах илистой фракции. В результате два последних компонента относительно накапливаются в составе илистой фракции верхних горизонтов, и отрицательный баланс ила в профиле обеспечивается в наибольшей степени потерей разбухающих лабильных минералов.

Отдельного внимания и обсуждения заслуживают профильное распределение и баланс иллитов в серых лесных почвах. Выше уже упоминалось о том, что в илистой фракции гумусовых горизонтов, наряду с признаками разрушения унаследованных от породы иллитовых минералов, может наблюдаться относительное их накопление за счет потери разбухающих минералов, а в некоторых случаях — абсолютное накопление. Так, в разрезе ТЗ-81 рассчитанный баланс иллитов в составе илистой фракции в почвенном профиле по сравнению с породой оказался положительным и равным (+13 кг) на призму сечением 1м². Полученные результаты свидетельствуют о том, что помимо разрушения иллитов в элювиальных горизонтах и их выноса из этих горизонтов в форме суспензий, существуют процессы, за счет которых запасы иллитов пополняются. Такими процессами может быть физическое дробление слюд и иллитов, находящихся в составе более крупных фракций до размера илистых частиц, как это предполагает В. Е. Алексеев (1999).

Кроме того, можно предполагать, что в верхних горизонтах серых лесных почв под естественной растительностью достаточно интенсивно протекает процесс иллитизации. Известно, что широколиственные леса накапливают до 2000 кг/га калия, и ежегодно теряют с опадом 310 кг/га этого элемента (Родин, Базилевич, 1965). При этом потребление калия растительностью осуществляется из достаточно мощной толщи, в то время как его поступление с опадом происходит преимущественно на поверхность почвы. Высокое содержание К в

опале создает благоприятные предпосылки для процесса иллитизации в верхних почвенных горизонтах, учитывая, что в большинстве рыхлых почвообразующих пород присутствуют высокозарядные лабильные минералы, способные к фиксации калия. Косвенным доказательством иллитизации является снижение вниз по профилю отношения интенсивностей первого и второго порядка иллитов (табл. 6.22). Известно, что это отношение увеличивается при возрастании Fe в октаэдрических позициях или о снижении содержания K в кристаллической решетке иллитов (Рентгеновские методы..., 1965). Возможно, что в верхних горизонтах серых лесных почв осуществляется образование вторичных иллитов по высокозарядным лабильным минералам, содержащим некоторое количество Fe в октаэдрической сетке.

Несомненно, что и противоположный процесс — трансформация иллитов в лабильные структуры при поглощении калия растительностью, имеет место в серых лесных почвах. Косвенным свидетельством этого процесса может быть повышенное содержание вермикулитов среди лабильных минералов в илистой фракции верхних горизонтов по сравнению с нижележащими в разрезе ТЗ-81 серой лесной почвы (Звягин и др., 1985, Куйбышева, 1985).

Таким образом, распределение в профиле серых лесных почв илистой фракции и отдельных групп глинистых минералов можно объяснить результатом совместного действия дифференцированного разрушения глинистого материала, трансформационных изменений слоистых силикатов и лессиважа, причем последний процесс может охватывать илистую фракцию целиком или обеспечивать преимущественную миграцию разбухающих минералов монтмориллонитовой группы. Весьма логичной представляется точка зрения В. Е. Алексеева (1999) о том, что на более ранних стадиях развития в серых лесных почвах доминирует процесс диспергирования и выноса глинистых суспензий, т. е. процесс лессиважа, а на более поздних стадиях эволюции этих почв, по мере подкисления среды, — процесс дифференцированного разрушения глинистых минералов.

Такой сценарий развития серых лесных почв, учитывая их приуроченность к пограничной между лесом и степью территории, мог осложняться неоднократными изменениями биоклиматических условий в течение голоцена (Александровский, 1983, 1988) и соответственно — миграцией северной и южной границ распространения этих почв. Поэтому в некоторых регионах определенные черты профильного распределения глинистых минералов в современных серых лес-

ных почвах могут быть реликтовыми, унаследованными от предыдущих стадий почвообразования, в том числе и от подзолистой стадии. В связи с этим следует упомянуть, что потеря глинистого материала из профиля любой почвы, независимо от причин и механизма этого процесса, — явление необратимое, и его признаки могут сохраняться в почвенном профиле в течение неопределенно долгого времени, несмотря на любые изменения биоклиматической обстановки.

Что касается процесса трансформационных изменений в ряду иллит — вермикулит, то эти процессы представляются вполне современными, поскольку в любых биоклиматических условиях осуществляются потребление калия растениями из иллитов — основного естественного источника этого элемента питания — и процесс фиксации К кристаллическими решетками высокозарядных лабильных минералов. Вместе с тем, интенсивность и, соответственно, конечный результат этих трансформационных изменений в ряду справа налево и слева направо может существенно изменяться в зависимости от характера биологического круговорота и других внешних условий, приводя к преимущественному накоплению лабильных минералов типа вермикулита или иллитов.

6.5.1. Изменение глинистого материала в серых лесных почвах под влиянием внесения калийных удобрений

В таблице 6.23 приведено содержание основных групп глинистых минералов в илистой фракции двух разрезов серых лесных почв, заложенных на делянках длительного полевого опыта с внесением калийных удобрений в Молдавии (Куйбышева, 1985). Из таблицы видно, что продолжительное внесение калийных удобрений привело к увеличению содержания иллитов в составе илистой фракции примерно на 25 % и к соответствующему снижению содержания лабильных минералов, представленных преимущественно высокозарядным монтмориллонитом. Указанные изменения, вызванные процессом иллитизации, достигали максимума в верхнем полуметре почвенного профиля, но проявлялись и на большей глубине — до 80 см. Одновременно до той же глубины в 1,5 раза снизилась калий-фиксирующая способности илистой фракции — от 14–16 до 10 смоль/кг ила. Это явление имеет большое практическое значение, оно свидетельствует о резком возрастании калий-фиксирующей способности в условиях истощения серых лесных почв по калию.

Таблица 6.23

Изменение содержания основных групп глинистых минералов в илистой фракции и калий-фиксирующей способности ила в серых лесных почвах под влиянием внесения калийных удобрений (составлено по Звягину и др, 1985 и Куйбышевой, 1985)

Горизонт	Глубина, см	Калий-фиксирующая способность, смоль экв/кг ила	Содержание основных групп глинистых минералов в % от суммы трех компонентов (в скобках — % от почвы в целом)		
			Иллит	Каолинит + хлорит	Лабильные минералы
Контроль					
А пах	0-20	14,1	23/7	15/4	62/18
А	20-35	Не опр.	24/8	15/5	62/19
В1	35-54	16,7	21/6	15/5	64/19
В2 _г	54-77	Не опр.	21/9	14/6	65/26
BC	102-127	15,1	25/8	18/7	57/65
Внесение калийных удобрений 120 кг/га					
А пах	0-20	10,8	30/9	19/6	51/16
А	20-35	Не опр.	29/8	18/5	53/15
В1	35-54	10,3	32/12	18/7	50/18
В2 _г	54-77	Не опр.	26/10	15/6	59/22

6.6. Черноземы

Закономерности профильного распределения илистой фракции и отдельных групп глинистых минералов в черноземах разных регионов бывшего СССР и России изучались многими авторами. Наиболее глубокое и всестороннее исследование этих проблем содержится в серии работ Э. А. Корнблюма с соавторами (1972, а, б и др.), Н. П. Чижиковой (Чижикова, 1974, 1992, Чижикова, Дайнеко, 1978 и др.) и в монографиях Г. А. Симонова (1993) и В. Е. Алексеева (1999).

Эти авторы и другие исследователи отмечают, что распределение илистой фракции в профиле черноземов может быть различным. На

основании анализа массового материала по большому числу разрезов черноземов Молдавии В. Е. Алексеев (1999) делает вывод о том, что распределение илистой фракции в этих почвах подчиняется определенным географическим закономерностям. В карбонатных и обыкновенных черноземах распределение илистой фракции в профиле может быть равномерным или даже слабо аккумулятивным, в выщелоченных, оподзоленных и ксерофитно-лесных черноземах — элювиально-иллювиальным или элювиальным. Преобладающему большинству разрезов черноземов (кроме карбонатных, которые, как считает автор, развиты на исходно неоднородных породах) свойственен отрицательный баланс в профиле илистой фракции.

Дифференциация профиля выщелоченных и оподзоленных черноземов Мордовии и Красноярского края по слабо элювиальному или элювиально-иллювиальному типам на основании анализа массового материала выявлена также И. И. Лебедевой и Е. В. Семиной (1974). Эти авторы показали, что равномерное распределение в профиле выщелоченных и оподзоленных черноземов илистой фракции обычно превращается в элювиальное после обработки ила H_2O_2 с целью удаления органического вещества, и что в нижних горизонтах выщелоченных и оподзоленных черноземов Мордовии в порах и на поверхности структурных отдельностей имеются глинистые кутаны, обогащенные илистой фракцией по сравнению с внутренними частями педов. Последний вывод подтверждается также результатами микроморфологических наблюдений (Герасимова и др., 1992). Элювиально-иллювиальный тип распределения илистой фракции отмечен в разрезах выщелоченных черноземов Краснодарского края (Соколова, Соляник, 1984) и обыкновенных черноземов Ставропольского края (Сизов и др., 1989).

Текстурная дифференциация присуща многим южным черноземам Заволжья (Корнблум, 1972, а, б), что в некоторых случаях объясняется наличием в них признаков солонцеватости.

Таким образом, анализ цитированной выше и другой имеющейся обширной литературы по гранулометрическому составу черноземов показывает, что в оподзоленных и выщелоченных черноземах всегда наблюдается элювиально-иллювиальное или элювиальное распределение в профиле илистой фракции. В типичных и обыкновенных черноземах профильное распределение ила также может быть элювиально-иллювиальным или элювиальным, но встречаются профили и с равномерным или даже аккумулятивным распределением частиц < 1 мкм. В черноземах карбонатных обычно наблюдается равномерное или слабо аккумулятивное распределение илистой фракции, в черно-

земах южных — оно чаще всего элювиально-иллювиальное за счет развития современных или реликтовых признаков осолонцевания.

Исследование профильного распределения подфракций ила в черноземах Молдавии показало, что в выщелоченных черноземах обеднение гумусовых горизонтов илом происходит преимущественно за счет фракции тонких коллоидов (частицы $< 0,02$ мкм); средние коллоиды (частицы $0,2-0,02$ мкм) обнаруживают аккумулятивное распределение в профиле с накоплением в горизонте A1, а грубые коллоиды (частицы $1-0,2$ мкм) распределены в профиле относительно равномерно. В черноземах обыкновенных наблюдаются те же закономерности в распределении отдельных подфракций ила при меньшей степени обеднения гумусовых горизонтов фракцией тонких коллоидов по сравнению с породой (Толпешта и др., 1994).

В ряде работ, посвященных характеристике минералогического состава почв степной зоны, в том числе и черноземов, на лессовидных суглинках отмечается, что в сумме каолинита и хлорита, которые большинством автором определяются совместно, преобладающих компонентом является хлорит (Корнблум и др., 1977, Сизов и др., 1989, Толпешта и др., 1994, Приходько и др., 1998 и др.). Такой вывод делается на основе критерия, предложенного Э. А. Корнблумом (Корнблум и др., 1977), — высокой прямой линейной корреляции между интенсивностями рефлексов $0,72$ и $0,48$ нм на рентген-дифрактограммах исходных препаратов.

Всё исследователи, изучавшие минералогический состав тонкодисперсных фракций черноземов, отмечают единую закономерность в профильном распределении отдельных групп глинистых минералов, которая проявляется в различных подтипах черноземов, развитых на породах разного генезиса и состава. Эта закономерность заключается в том, что гумусовые горизонты по сравнению с горизонтами B и почвообразующей породой всегда содержат больше иллитовых минералов и меньше — разбухающих минералов монтмориллонитовой группы в составе илистой фракции. В некоторых работах отмечается также потеря из верхних горизонтов минералов группы хлорита.

Для объяснения этих закономерностей привлекались различные гипотезы. Э. А. Корнблум (1972, а, б) основным фактором, вызывающим накопление иллита и снижение содержания лабильных силикатов в илистых фракциях верхних горизонтов по сравнению с нижележащими, считал процесс иллитизации — т. е. образование слюдоподобных структур за счет необменного поглощения калия высокозарядными лабильными минералами. Источником участвующего в процессе иллитизации

К в растворе в почвах под целинной растительностью являются разлагающиеся растительные остатки и выветривающиеся калий-содержащие минералы. В качестве одного из аргументов в пользу этой гипотезы свидетельствует очень высокий отрицательный коэффициент корреляции ($-0,96$) между содержанием иллита и лабильных минералов в составе илистых фракций. Необходимое для образования иллита по лабильным минералам повышение заряда происходит, по мнению автора, вследствие частичной потери Si из тетраэдрической сетки. В работах Э. А. Корнблюма есть также указание на то, что в верхних горизонтах многих степных почв возможно разрушение кристаллических решеток хлоритов, которое сопровождается образованием слабо окристаллизованного алюмосиликатного материала, способного растворяться в щелочных вытяжках и поэтому названного автором «аллофаноидами» (Корнблюм и др., 1977).

В. Е. Алексеев (1999) рассматривает проблему дифференциации глинистых минералов в черноземах в широком географическом и эволюционном аспектах. Он считает, что в разных подзонах степной зоны и на разных этапах эволюции черноземов профильная дифференциация отдельных групп глинистых минералов осуществлялась под влиянием и с участием различных факторов и механизмов. В карбонатных черноземах, которые на территории Молдавии имеют более молодой возраст, по мнению автора, достаточно активно протекают процессы оглинивания, причем одним из ведущих механизмов оглинивания является дробление слоистых силикатов, находящихся в составе более крупных фракций, до размера илистых частиц. Именно в этих почвах на основании балансовых расчетов выявляется наибольшее абсолютное накопление иллитов в почвенном профиле по сравнению с породой. В типичных, выщелоченных и оподзоленных черноземах, которые одновременно имеют более кислую реакцию и относятся к более древним почвам, преобладает комплекс элювиальных процессов, приводящих к отрицательному балансу унаследованных от породы минералов, включая глинистые. В комплекс элювиальных процессов В. Е. Алексеев включает разрушение глинистого материала с последующим выносом продуктов разрушения в нижние горизонты и за пределы почвенного профиля, а также лессиваж и деградационные изменения иллитов в более низкозарядные минералы монтмориллонитовой группы. Наряду с элювиальными процессами В. Е. Алексеев допускает возможность синтеза монтмориллонитовых минералов в нижних горизонтах профиля черноземов, а также возможность процесса превращения лабильных минералов в иллиты и процессов физического

дробления слюдистых и иллитовых минералов и хлоритов крупных фракций до размера илистых частиц в гумусовых горизонтах. В современных выщелоченных и оподзоленных черноземах признаки разрушения, выноса и деградационных изменений глинистых минералов в некоторых случаях могут быть реликтовыми, унаследованными от предыдущих стадий почвообразования, когда территории, занятые этими почвами, находились под лесной растительностью.

В данном разделе содержание и профильное распределение илистой фракции и более тонких подфракций ила, их минералогический и химический состав иллюстрируется на примере трех профилей черноземов, заложенных в разных регионах черноземной зоны России. Разрез 26 чернозема типичного под целинной степной растительностью заложен на территории Курского Государственного Биосферного заповедника, подробно исследован Г. А. Симоновым (1993) и характеризуется по его данным. Разрез 8 чернозема обыкновенного под пашней расположен в Ставропольском крае, относящиеся к нему данные взяты из публикации А. П. Сизова с соавторами (1989). Разрез 3 чернозема типичного под пашней заложен в Краснодарском крае (Соколова, Соляник, 1984). Все профили развиты на лессовидных суглинках и характеризуются типичной для черноземов нейтральной реакцией верхних горизонтов и слабощелочной — более нижних горизонтов и высоким содержанием гумуса (табл. 6. 24).

Распределение и баланс тонкодисперсных фракций. Распределение илистой фракции в разрезе 26 чернозема типичного отчетливо элювиально-аккумулятивное, в разрезе 8 — тоже элювиально-иллювиальное, хотя и с более слабовыраженной дифференциацией, в профиле 3 — слабо аккумулятивное (табл. 6.24). Если пересчитать результаты определения илистой фракции на безгумусную навеску, дифференциация профилей черноземов по элювиально-иллювиальному типу заметно усилится и, возможно, в разрезе 3 станет таким же, как и в остальных профилях.

Балансовые расчеты были выполнены Г. А. Симоновым (1993) для разреза 26. Они касались не собственно илистой фракции, а «способной к выветриванию минеральной массы», под которой автор понимает бескварцевую минеральную часть почвы. Учитывая, что бескварцевый материал в почвах на лессовидных суглинках состоит преимущественно из глинистых минералов и полевых шпатов, и что полевые шпаты представлены более крупными частицами и достаточно устойчивы к выветриванию, можно считать, что баланс «способной к выветриванию минеральной массы» ориентировочно равен балансу в профиле глинистых

Таблица 6.24

Значения pH водной суспензии, содержание гумуса и илистой фракции и валовое содержание элементов в илистой фракции (составлено по Симонову, 1993, Сизову и др., 1989, Соколовой и Солянику, 1984)

Горизонт	Глубина, см	РН Н ₂ O	Гумус, %	Ил, %	Валовое содержание элементов, % на прокаленную бескарбонатную навеску				
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
Разрез 26 чернозема типичного									
A1	0-14	6,4	9,12	23	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o
A1'	14-28	7,0	7,54	27	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o
A1 _k	28-40	7,4	7,15	27	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o
A1' _k	40-70	7,8	6,26	29	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o
AB _{Ca}	70-115	8,0	6,58	30	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o
B _{Ca}	115-135	8,0	3,65	32	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o
B _{Ca} '	135-165	8,1	2,74	31	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o
BC _{Ca}	165-210	8,3	1,01	28	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o
C _{Ca}	210-235	8,4	1,13	27	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o
Разрез 8 чернозема обыкновенного									
A _{пах}	0-31	H/o	H/o	25	55,73	24,45	11,67	H/o	3,17
A1 _{Ca}	31-61	H/o	H/o	25	55,71	24,48	11,76	H/o	3,04
AB _{Ca}	61-87	H/o	H/o	27	55,39	24,61	11,96	H/o	2,97
B _{Ca}	87-100	H/o	H/o	26	55,92	24,25	11,99	H/o	2,90
BC _{Ca}	100-150	H/o	H/o	24	55,82	23,98	11,97	H/o	2,75
Разрез 3 чернозема типичного									
A1	18-28	7,00	4,52	40	55,73	24,80	11,82	2,90	2,29
B _{Ca}	116-126	8,05	2,20	40	55,13	25,43	11,80	2,86	2,11
C _{Ca}	180-190	8,40	0,80	38	54,95	24,39	12,82	3,16	2,24

минералов. Величина баланса оказалась равной (-14 кг) на призму сечением 1 м^2 и складывалась из потери материала из гумусовых горизонтов (-36 кг/м^2) и накопления в горизонтах B_{Ca} ($+22 \text{ кг/м}^2$).

Из подфракций ила (табл. 6.25) отчетливая закономерность в профильном распределении отмечается для подфракции грубых коллоидов ($0,08-0,2$ мкм), содержание которой отчетливо повышается вниз по профилю от $2-4$ % в горизонтах A_1 до $10-11$ % в горизонтах B_{Ca} и далее до $15-17$ % в горизонтах BC и C . Соответственно ее доля во фракции ила увеличивается от $15-19$ % в верхних горизонтах до $47-48$ % в нижней части профиля. Подфракция тонких коллоидов ($< 0,08$ мкм), напротив, обнаруживает максимум содержания в верхних горизонтах, и ее содержание в почве снижается с глубиной от $7-10$ % в горизонте A_1 до $2-3$ % в нижележащих горизонтах. Поскольку содержание илистой фракции в верхних горизонтах понижено, доля тонких коллоидов от илистой фракции в целом сильно сокращается с глубиной — от $40-45$ % в горизонтах A_1 до $6-9$ % в горизонтах B_{Ca} и BC_{Ca} . Предколлоидная подфракция ($0,2-1$ мкм) распределена в профиле менее закономерно, но в целом ее содержание и доля от илистой фракции с глубиной увеличиваются. Содержание тонкопылеватой фракции (частицы $1-5$ мкм) обнаруживает в профиле незакономерные колебания. Из представленных данных можно заключить, что обеднение профиля типичного чернозема илистой фракцией осуществляется преимущественно за счет потери подфракции крупных коллоидов и, в меньшей мере, предколлоидной подфракции.

Минералогический состав илистой фракции и подфракций ила. Из таблицы 6.26 и рис. 6.16 видно, что минералогический состав илистой фракции черноземов обыкновенного и типичного в целом слабо дифференцирован по профилю, но на этом фоне есть признаки накопления минералов группы иллитов в верхнем горизонте A_1 по сравнению с нижележащими горизонтами. Эта закономерность хорошо согласуется с рассмотренными выше литературными данными. В обоих разрезах наблюдается также повышенное содержание лабильных минералов монтмориллонитовой группы (по Б. П. Градусову, 1976, — смешанослойный иллит-монтмориллонит с тенденцией к упорядоченности и с блоками илитовых и монтмориллонитовых пакетов) в горизонтах B_{Ca} не только по сравнению с вышележащими горизонтами, но и по сравнению с породой. Такой характер профильной дифференциации сохраняется и при пересчете содержания минералов на почву в целом, с учетом количества ила.

Из рис. 6.16 видно, что с глубиной увеличивается степень структур-

Таблица 6.25

**Содержание отдельных подфракций
в составе ила и тонкопылеватой фракции в черноземе типичном,
разрез 26, % на прокаленную навеску, в скобках — % от илистой
фракции (составлено по Г. А. Симонову, 1993)**

Горизонт	Глубина, см	Фракции, мм			
		< 0,08	0,08–0,2	0,2–1	1–5
A1	0-14	9,7 (40)	3,7 (15)	10,7 (45)	16
A1'	14-28	7,9 (45)	2,4 (14)	7,3 (41)	17
A1 _к	28-40	7,3 (34)	4,1 (19)	9,8 (47)	18
A1' _к	40-70	3,8 (17)	6,7 (30)	11,7 (53)	17
AB _{Ca}	70-115	2,9 (12)	8,8 (38)	11,5 (50)	17
B _{Ca}	115-135	1,5 (6)	10,7 (41)	13,7 (53)	21
B _{Ca} '	135-165	2,1 (9)	11,1 (48)	9,7 (43)	18
BC _{Ca}	165-210	2,2 (7)	15,8 (48)	14,9 (45)	10
C _{Ca}	210-235	2,5 (7)	17,2 (47)	16,6 (46)	16

ной упорядоченности смешанослойного иллит-монтмориллонитового минерала, и (или) в нем возрастает доля блоков монтмориллонитовых пакетов. Об этом свидетельствуют более острые и симметричные отражения в области 1,9–2,2 нм на рентгенограммах образцов при насыщении глицерином в горизонтах B_{Ca} и BC_{Ca} по сравнению с горизонтом A1. Вниз по профилю также несколько возрастает интенсивность отражения в области 1,4 нм на рентгенограммах образцов, прокаленных при 550 °C — очевидно, параллельно увеличению с глубиной количества хлорита в составе илистой фракции. Последний вывод подтверждается также ростом содержания Fe₂O₃ и MgO в валовом химическом составе илистой фракции.

В таблицах 6.27 и 6.28 представлены данные Г. А. Симонова (1993) по минералогическому и химическому составу подфракций ила, а на рис. 6.17 — рентгенограммы этих подфракций из типичного чернозема. Из приведенных материалов следует, что подфракции илистой фракции существенно отличаются друг от друга по минералогическо-

Таблица 6.26

Минералогический состав илистой фракции в черноземах
(составлено по Сизову и др., 1989 и Соколовой, Солянику, 1984)

Горизонт	Глубина, см	Минералы, % от суммы (в скобках — % от почвы в целом, с учетом содержания ила			Хлорит
		Каолинит+ хлорит	Иллит	Лабильные минералы	
Разрез 8 чернозема обыкновенного					
A _{пах}	0-31	28 (7)	29 (7)	43 (11)	Есть
A1 _{Ca}	31-61	28 (7)	28 (7)	44 (11)	Есть
AB _{Ca}	61-87	27 (7)	27 (7)	46 (13)	Есть
B _{Ca}	87-100	26 (7)	26 (7)	48 (12)	Есть
BC _{Ca}	100-150	31 (7)	26 (6)	43 (10)	Есть
Разрез 3 чернозема типичного					
A1	18-28	31 (12)	23 (9)	46 (18)	Есть
B _{Ca}	116-126	31 (12)	21 (8)	48 (19)	Есть
C _{Ca}	180-190	31 (12)	22 (8)	47 (18)	Есть

му и валовому химическому составу, а также по кристаллохимическим особенностям отдельных групп глинистых минералов.

Подфракция тонких коллоидов (< 0,08 мкм) по сравнению с более крупными подфракциями ила содержит больше лабильных минералов монтмориллонитовой группы и меньше каолинита в сумме с хлоритом и иллита. Судя по отсутствию рефлексов в области 1,4 нм на рентген-дифрактограммах образцов, прокаленных при 550 °С, хлорит в подфракции < 0,08 мкм отсутствует. Пониженное содержание иллитов в этой подфракции подтверждается более низким количеством K₂O в валовом химическом составе илистой фракции, а отсутствие хлорита соответствует меньшему по сравнению с другими подфракциями количеству MgO и Fe₂O₃ в нижних горизонтах. Таким образом, можно предполагать, что отражение 0,72 нм на дифрактограммах образцов в исходном состоянии, при насыщении глицерином и прокаливании при 350 °С обеспечивается каолинитом.

Таблица 6.27

**Минералогический состав подфракций ила
в черноземе типичном (составлено по Г. А. Симонову, 1993)**

Горизонт	Глубина, см	Фракции, мкм								
		< 0,08			0,08–0,2			0,2–1		
		Минералы, % от суммы (% от почвы в целом)			Минералы, % от суммы (% от почвы в целом)			Минералы, % от суммы (% от почвы в целом)		
		Каол. + хлорит	Иллит	Лаб. минер.	Каол. + хлорит	Иллит	Лаб. минер.	Каол. + хлорит	Иллит	Лаб. минер.
A1	0-14	16 (2)	40 (4)	44 (5)	21 (1)	63 (3)	16 (1)	25 (3)	50 (6)	25 (3)
A1'	14-28	13 (1)	45 (4)	42 (4)	22 (1)	56 (2)	22 (1)	24 (2)	50 (5)	26 (2)
A1 ₁	28-40	14 (1)	37 (3)	49 (4)	23 (1)	53 (2)	24 (1)	25 (3)	51 (6)	24 (3)
A1 ₁ '	40-70	18 (1)	37 (2)	45 (2)	19 (1)	57 (4)	24 (2)	29 (4)	50 (7)	21 (3)
AB _{Ca}	70-115	17 (1)	39 (1)	44 (2)	25 (3)	46 (5)	29 (3)	29 (4)	44 (6)	27 (4)
B _{Ca}	115-135	13 (<1)	45 (1)	42 (1)	19 (2)	57 (7)	24 (3)	34 (3)	39 (3)	27 (2)
B _{Ca} '	135-165	16 (<1)	37 (1)	47 (1)	21 (3)	51 (6)	28 (4)	38 (4)	36 (4)	26 (3)
BC _{Ca}	165-210	17 (<1)	43 (1)	40 (1)	21 (4)	57 (10)	22 (4)	33 (6)	31 (5)	36 (6)
C _{Ca}	210-235	18 (1)	40 (1)	42 (1)	22 (5)	49 (10)	29 (6)	35 (6)	37 (7)	28 (6)

Обращает на себя внимание особенность дифракционного спектра от лабильного минерала монтмориллонитовой группы, — на рентгенограммах он дает широкий диффузный максимум в области 1,4–2,0 нм, который во многих горизонтах превращается в «площадку» на кривой падения интенсивности первичного пучка. При насыщении глицерином этот максимум смещается в область 1,9–2,6 нм, оставаясь широким и имеющим форму «площадки», а при прокаливании сокращается до 1 нм. Остальные минералы (иллит, каолинит) также характеризуются широкими отражениями. Поскольку характер дифракционных спектров остается практически неизменным по всему профилю,

Таблица 6.28

**Валовой химический состав подфракций ила
в черноземе типичном (составлено по Г. А. Симонову, 1993)**

Горизонт	Глубина, см	% на прокаленную бескарбонатную навеску				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
Фракция < 0,08 мкм						
A1	0-14	54,82	23,54	12,05	3,15	2,91
A1'	14-28	55,16	22,93	12,27	3,09	2,73
A1 _к	28-40	54,47	24,63	11,66	2,91	2,48
A1' _к	40-70	50,33	27,24	11,51	3,17	2,75
AB _{Ca}	70-115	47,57	29,97	11,61	3,08	2,91
Фракция 0,08-0,2 мкм						
A1	0-14	49,54	26,99	12,17	3,12	3,32
A1'	14-28	47,34	30,01	12,17	2,43	3,01
A1 _к	28-40	52,37	25,37	11,64	3,03	2,86
A1' _к	40-70	49,38	25,74	13,90	3,47	3,43
AB _{Ca}	70-115	46,45	26,76	14,27	3,81	3,73
B _{Ca}	115-135	48,24	26,73	14,04	3,75	3,68
B _{Ca} '	135-165	47,78	26,55	14,64	3,82	3,73
BC _{Ca}	165-210	47,88	26,44	13,98	4,19	3,28
C _{Ca}	210-235	48,57	24,03	15,70	4,26	3,22
Фракция 1-0,2 мкм						
A1	0-14	52,09	24,18	12,26	3,09	4,08
A1'	14-28	51,75	24,60	12,30	3,10	3,99
A1 _к	28-40	51,70	24,64	12,15	3,32	4,17
A1' _к	40-70	51,10	25,19	12,27	3,40	4,00
AB _{Ca}	70-115	50,65	25,30	12,52	3,50	3,98
B _{Ca}	115-135	51,12	25,01	11,90	3,53	3,69
B _{Ca} '	135-165	51,93	24,85	11,67	3,50	3,56
BC _{Ca}	165-210	55,64	24,95	13,26	4,36	4,42
C _{Ca}	210-235	51,00	25,05	12,17	4,29	3,49

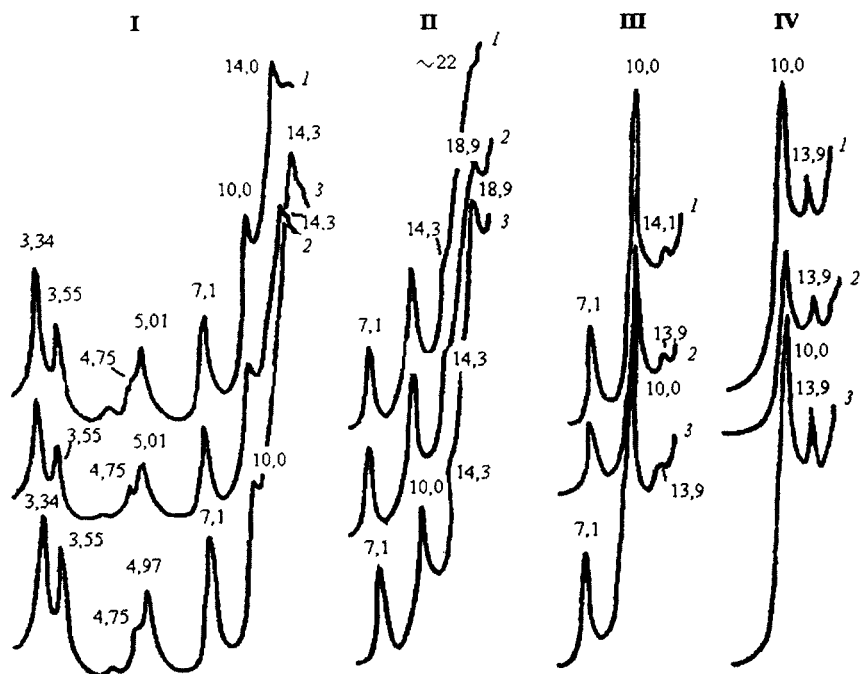


Рис. 6.16. Рентген-диффрактограммы илистой фракции чернозема типичного. Разрез 3, глубина, см: 18–28 (1), 116–126 (2), 180–190 (3).

Обработки: I — Mg, H₂O; II — Mg, глицерин; III — Mg, 350°;

IV — Mg, 550°. Числа на кривых — ангстремы.

Составлено по Соколовой, Солянику, 1984

включая горизонты породы, указанные особенности нельзя отнести за счет возможного влияния органического вещества на дифракционную картину. Расширение и диффузная форма отражений может быть связана с очень малым размером частиц (Reynolds, 1968).

В отношении лабильного минерала монтмориллонитовой группы еще одной причиной такой формы дифракционных спектров может быть характер переслаивания пакетов в смешанослойной структуре. Если в нем в соответствующих пропорциях присутствуют блоки пакетов монтмориллонита, чередующиеся с блоками иллита, состоящими из двух пакетов, то можно ожидать появления дифракционного максимума в области $< 1,5$, но > 2 нм на рентгенограммах исходных препаратов (Градусов, 1976).

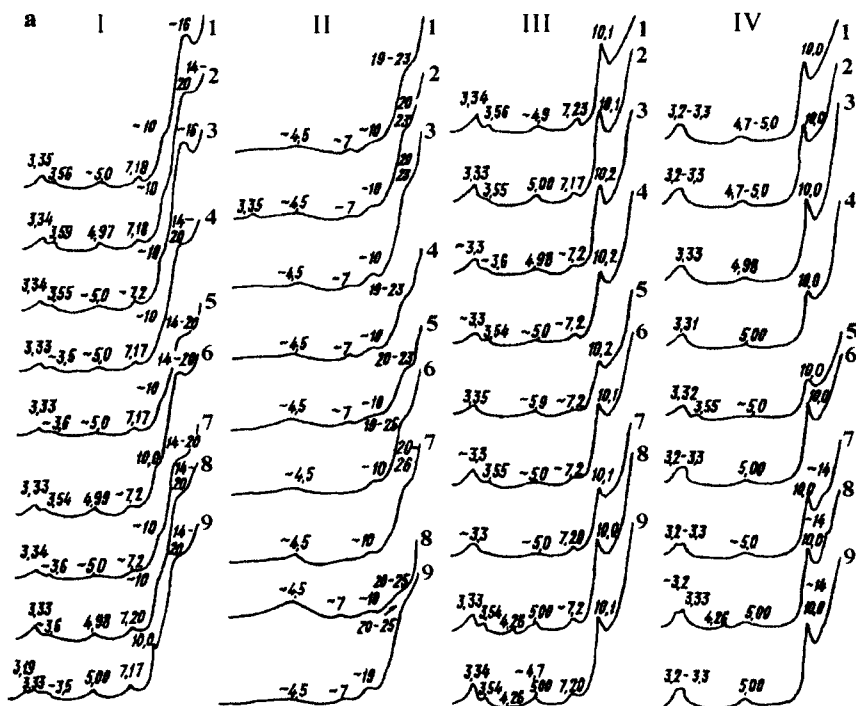


Рис. 6.17. Рентген-дифрактограммы тонкодисперсных фракций чернозема типичного, разрез 26. Фракции (мкм): а — < 0,08, б — 0,08–0,2, в — 0,2–1, г — 1–5. Обработки: I — H_2O ; II — глицерин; III — 350° ; IV — 550° . Горизонты и глубины, см: 1 — А1 0–14 см, 2 — А1 14–28 см, 3 — А1к 28–40 см, 4 — А1к 40–70 см, 5 — АВк 70–115 см, 6 — Вк 115–135 см, 7 — Вк 135–165 см, 8 — ВСк 165–210 см, 9 — Ск 210–235 см. Числа на кривых — d/n , ангстремы. Составлено по Г. А. Симонову, 1993

Из таблицы 6.28 видно, что особенностью валового химического состава подфракции тонких коллоидов является существенное накопление SiO_2 и некоторое уменьшение количества Al_2O_3 в верхних горизонтах по сравнению с нижележащими горизонтами при полном отсутствии кварца и при отсутствии существенных колебаний в содержании каких-либо окристаллизованных глинистых минералов в профиле. Этот вопрос требует дополнительных исследований, но можно высказать предположение, что накопление SiO_2 в верхних горизонтах происходит в составе плохо окристаллизованных алюмосили-

В

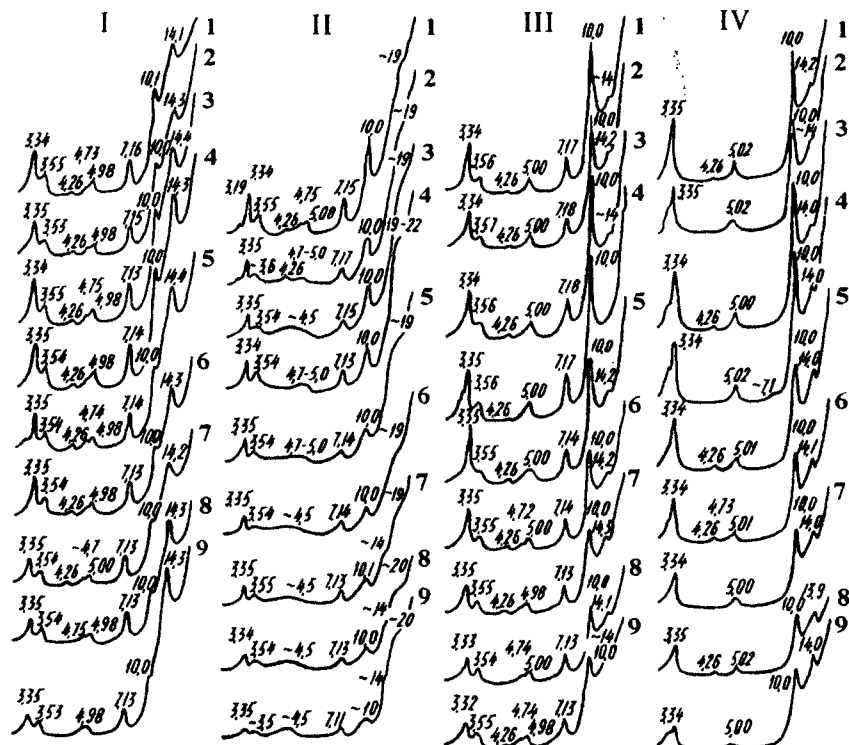


Рис. 6.17 (продолжение)

Этому выводу противоречит увеличение количества K_2O в валовом химическом составе подфракции грубых коллоидов в горизонтах B_{Ca} и BCa ; очевидно, в верхних горизонтах, наряду с увеличением количества иллитов, происходит снижение (кроме самого верхнего горизонта) количества калия в кристаллических решетках этих минералов. Указанная закономерность ранее была отмечена Г. А. Симоновым (1993) и связана, вероятно, с интенсивным поглощением калия растительностью в самых верхних горизонтах. Еще одной особенностью состава подфракции грубых коллоидов является присутствие хлоритов, начиная с горизонта B_{Ca} . Эта закономерность подтверждается наличием на рентгенограммах препаратов, прокаленных при $550^\circ C$, отражения в области $1,4$ нм, а также увеличением с глубиной содержания MgO и

Г

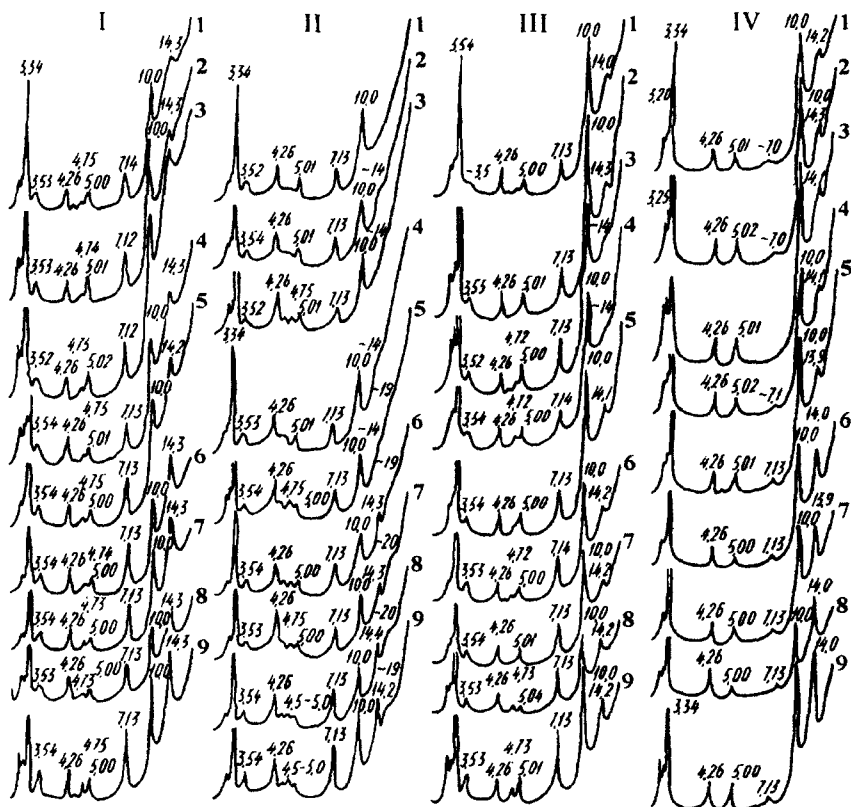


Рис. 6.17 (окончание)

Fe_2O_3 в валовом химическом составе подфракции. Относительно равномерное распределение суммы каолинита и хлорита в подфракции грубых коллоидов, выявленное по интенсивностям рефлексов, можно объяснить тем, что в нижних горизонтах в этой сумме преобладают хлоритовые минералы, а в верхних — минералы группы каолинита.

В предколлоидной подфракции (частицы 1–0,2 мкм) все глинистые минералы дают более острые и симметричные рефлексy, чем в более тонких подфракциях ила, что связано с более крупными размерами и улучшением окристаллизованности глинистых частиц. Содержание

иллитов еще выше, чем в подфракции грубых коллоидов, что подтверждается интенсивностями рефлексов и количеством K_2O в валовом химическом составе подфракции. При этом в верхней части профиля наблюдается отчетливое накопление иллитов, рассчитанное, исходя из интенсивностей рефлексов (табл. 6.27), и не очень закономерные колебания в профиле содержания K_2O (табл. 6.28). Так же, как и в подфракции грубых коллоидов, это может объясняться изменением по профилю количества K_2O в кристаллических решетках иллитов. В предколлоидной подфракции во всех горизонтах в заметном количестве присутствует хлорит, который диагностируется по отчетливому отражению в области 1,4 нм на рентгенограммах образцов, прокаленных при 550 °С, и содержание которого постепенно увеличивается с глубиной. Последняя закономерность подтверждается как увеличением интенсивности рефлекса 1,4 нм на рентгенограммах прокаленных препаратов, так и возрастанием количества MgO в валовом химическом составе предколлоидной фракции.

Процессы изменения глинистого материала в черноземах в ходе почвообразования. Приведенный в данном разделе материал и анализ литературных данных позволяет согласиться с мнением В. Е. Алексеева и других авторов о том, что набор и результаты процессов, приводящих к профильной дифференциации илистой фракции в целом и отдельных групп глинистых минералов закономерно изменяются в географическом и эволюционном аспектах.

На первых стадиях развития в большинстве подтипов черноземов и на первых и последующих стадиях — в карбонатных черноземах, в присутствии карбонатов с поверхности, количество глинистого материала в профиле по сравнению с породой может увеличиваться за счет процесса оглинивания. Основным механизмом оглинивания следует признать процесс физического дробления слюд и хлоритов, заключенных в составе более крупных фракций в виде индивидуальных частиц и очень прочных агрегатов, не разрушаемых при разделении на фракции почвенного образца. При этом общее содержание илистой фракции в верхних горизонтах увеличивается в еще большей степени за счет накопления органического вещества, содержание которого в тонких фракциях больше, чем в почве в целом. В результате на первых стадиях развития (в карбонатных черноземах — и на последующих стадиях) в черноземах может наблюдаться аккумулятивное распределение и положительный баланс илистой фракции в профиле.

В выщелоченных и оподзоленных черноземах, а также в некоторых типичных и обыкновенных черноземах на более поздних стадиях раз-

вития после выщелачивания карбонатов из верхней части профиля может начаться процесс разрушения и нисходящего перемещения (лессиваж) глинистого материала. Во многих южных черноземах вынос глинистого материала из верхних горизонтов может быть связан с процессами осолонцевания. В результате распределение в профиле илистой фракции становится элювиальным или элювиально-иллювиальным, а баланс ила — нулевым или даже отрицательным. Преимущественному выносу в процессе лессиважа подвергаются подфракции тонких и (или) средних коллоидов.

Что касается профильного распределения отдельных групп глинистых минералов, то в нем могут принимать участие различные процессы. Накопление иллитов в составе илистой фракции в верхних горизонтах по сравнению с нижней частью профиля может быть относительным — за счет преимущественного разрушения и выноса в нижележащие горизонты более тонкодисперсных и гидрофильных минералов монтмориллонитовой группы. Преимущественному разрушению в черноземах, несомненно, подвергаются хлориты — об этом свидетельствует наблюдаемое большинством авторов увеличение их количества в составе илистой фракции вниз по профилю. Косвенным признаком разрушения глинистых минералов является наблюдаемое некоторыми исследователями накопление аморфного или плохо окристаллизованного материала («аллофаноидов») в илистой фракции верхних горизонтов. Вынос монтмориллонитовых минералов в процессе лессиважа сопровождается в некоторых профилях их преимущественным накоплением в горизонте максимальной аккумуляции ила при элювиально-иллювиальном распределении илистой фракции. В ряде профилей черноземов лесостепной зоны признаки разрушения и перемещения глинистого материала могут быть частично реликтовыми, унаследованными от предыдущих стадий развития почв, когда они находились под лесной растительностью.

В некоторых профилях черноземов отмечается положительный баланс иллитов — т. е. их абсолютное накопление в профиле по сравнению с породой. Это явление можно объяснить физическим дроблением слюд и иллитов, исходно находящихся в составе более крупных фракций, до размера илистых частиц, которое наиболее интенсивно протекает в верхних горизонтах. Этот механизм является, таким образом, и механизмом процесса оглинивания.

Второй возможный путь аккумуляции иллитов в илистых фракциях заключается в процессе иллитизации — образовании слюдоподобных минералов по лабильным силикатом в результате необменного

поглощения калия (Корнблум и др., 1972, а, б). Известно, что для образования минералов, которые диагностируются по рентгенограммам как иллиты, достаточно заполнения калием 10–40 % общего количества сорбционных центров в межпакетных промежутках высокозарядных лабильных глинистых минералов (Shaviv et al, 1985). Возможно, что отмеченная аккумуляция в верхних горизонтах иллитов с пониженным содержанием калия в предколлоидной фракции является частично результатом процесса иллитизации. Частично такие минералы могли появиться в профиле также вследствие потери калия из унаследованных от породы слюд и иллитов вследствие интенсивного потребления биотой этого элемента питания.

Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные не дают возможность диагностировать в черноземах процесс синтеза глинистых силикатов — об этом свидетельствует отсутствие на дифракционных спектрах рефлексов минералов, которых не было бы в породе, и которые можно было бы отнести к новообразованным минералам.

6.6.1. Изменение глинистого материала черноземов под влиянием орошения

Имеющиеся в литературе данные по влиянию орошения на изменение содержания и состава глинистого материала в степных почвах, в том числе и в черноземах, довольно противоречивы. Ряд авторов наблюдали утяжеление гранулометрического состава при орошении черноземов за счет возрастания содержания илистой и коллоидной фракций (Скрябина, Подымов, 1979), дробление неустойчивых к выветриванию крупных фракций (Фиапшев, Шацева, 1977), увеличение количества монтмориллонита в составе тонкодисперсных фракций (Тюльпанов, Цховребов, 1990).

По данным других авторов орошение вызывает снижение содержания илистой фракции и монтмориллонита и хлорита в ее составе за счет их разрушения и выноса и относительное накопление глинистых минералов с жесткими структурами (Чижикова, Градусов, 1972, Крыщенко и др., 1983, Чижикова, 1991а,б, 1992).

В некоторых случаях орошение на черноземах не вызывает значимых изменений в содержании илистой фракции, но может вызвать интенсификацию процессов разрушения хлоритов и трансформационных изменений иллитов в лабильные минералы за счет интенсивного потребления калия сельскохозяйственными культурами без внесения со-

ответствующих доз калийных удобрений (Приходько и др., 1998). В работах Э. А. Корнблюма (1978, 1981) также неоднократно подчеркивалось, что в соответствии с принципами термодинамики при низкой активности K^+ в растворе будет осуществляться трансформация иллитов в лабильные структуры, а при высокой — в обратном направлении.

Столь противоречивая оценка влияния орошения на черноземы связана с большим разнообразием природных условий, почвенных свойств, качества поливной воды и длительности орошения черноземов. Обобщение данных по этой проблеме содержится в работах Н. П. Чижиковой (1991а, б), и В. Е. Приходько (Приходько, 1996, Приходько и др., 1998), по данным которых составлена таблица 6.29.

Из таблицы отчетливо видно, что при хорошем качестве поливной воды и отсутствии засоления орошение черноземов, даже в течение полувека, не приводит к существенной потере илистой фракции или какого-либо из ее компонентов. Таким примером являются черноземы оросительных систем Самарской области. В некоторых случаях отмечается увеличение содержания ила за счет интенсификации процессов физического дробления слоистых силикатов более крупных фракций до размера илистых частиц или, возможно, разрушения наиболее прочных агрегатов, обычно не разрушаемых при проведении гранулометрического анализа и выделения ила. Из негативных последствий орошения в этом случае можно отметить некоторую дополнительную потерю хлоритовых минералов за счет их разрушения и увеличение степени дисперсности илистой фракции, что проявляется в появлении слабо выраженных признаков супердисперсности лабильных минералов и в увеличении выхода водно-пептизируемого ила (Чижикова, 1991, а, б).

При плохом качестве оросительной воды и наличии в ней солей Na, как видно из таблицы, наблюдается существенная потеря илистой фракции за счет, прежде всего, наиболее дисперсных минералов монтмориллонитовой группы, иногда — вплоть до полного их исчезновения. Соответственно в составе ила относительно накапливаются минералы с жесткими решетками — иллиты и каолинит. В пересчете содержания глинистых минералов на почву в целом потеря минералов монтмориллонитовой группы становится еще более заметна. Примерами являются черноземы некоторых оросительных систем Новосибирской и Ростовской областей, Краснодарского края и Украины.

Одновременно в этих почвах значительно усиливаются признаки супердисперсности лабильных минералов и увеличивается выход водно-пептизируемого ила.

Таблица 6.29

**Содержание и минералогический состав
илистой фракции в пахотном горизонте черноземов и их изменение
под влиянием орошения (составлено по Чижиковой, 1991а,
Приходько, 1996 и Приходько и др., 1998)**

Регион	Состав и минерализация поливной воды	Срок орошения	Почва	Содержание ила, %	Содержание глинистых минералов*)		
					Каолинит+ хлорит	Иллит	Лабильн. минералы
Самарская обл.	Гидрокарбонатно- кальциевая 0,2-0,6 г/л	Нет 45 лет	Ч° богара Ч° орош.	17	25/4	34/6	41/7
				21	23/5	34/7	43/9
Самарская обл.	Гидрокарбонатно- кальциевая 0,2-0,6 г/л	Нет 50 лет	Ч° богара Ч° орош.	28	23/6	46/13	31/9
				32	19/6	45/14	26/8
Самарская обл.	Гидрокарбонатно- кальциевая 0,2-0,6 г/л	Нет 30 лет	Ч° богара Ч° орош.	34	26/9	34/11	40/14
				34	25/9	35/12	40/13
Новосибир- ская обл.	Бикарбонатно- натриевая 1,4 г/л	Нет 20 лет	Ч° богара Ч° орош.	23	10/2	58/13	32/7
				16	10/1	57/9	32/5
Украина, Одесск. обл.	Сульфатно- хлоридно-натрие- вая 3-3,5 г/л	Нет 30 лет	Ч° богара Ч° орош.	36	9/3	59/21	32/11
				31	26/8	74/23	нет/нет
Краснодар- ский край	Хлоридно- натриевая 2,5-5 г	Нет 20 лет	Ч"" богара Ч"" орош.	37	5/2	40/15	55/20
				31	8/2	54/17	38/12
Ростовская обл.	Сульфатио- натриевая 1,5-2 г/л	Нет 20 лет	Ч"" богара Ч"" орош.	43	5/2	57/25	38/16
				37	10/4	65/24	25/9

*) Числитель — % от суммы трех компонентов, знаменатель — % от почвы в целом с учетом количества ила.

Явление супердисперсности, как отмечалось в главе 5, связано с распадом монтмориллонитовых кристаллитов на состоящие из нескольких трехслойных пакетов частицы, толщина которых соизмерима с длиной волны рентгеновского излучения. В этом случае значения межплоскост-

ных расстояний, соответствующих отражению первого порядка, оказываются завышенными и смещаются в область $> 1,5$ нм (Reynolds, 1968). Супердисперсность монтмориллонитовых минералов развивается в условиях, когда почва с высоким содержанием Na в ППК подвергается воздействию пресных вод или когда на почву воздействуют разбавленные Na-содержащие, особенно содовые, растворы (Norrish, 1954, Norrish, Raussel-Collom, 1963, Чижикова, Градусов, 1972).

Развитие супердисперсности лабильных минералов представляет собой очень неблагоприятное с точки зрения почвенного плодородия явление, т. к. оно сопровождается потерей агрономически ценной структуры, проявлением слитогенеза, увеличением подверженности почв водной и ветровой эрозии. Есть основания предполагать, что появление супердисперсности — один из видов необратимого негативного изменения почвенных свойств, и что признаки супердисперсности лабильных глинистых минералов могут сохраняться в почвах неопределенно долгое время даже в том случае, если ППК будет полностью насыщен Ca и Mg (Караваева и др., 1985).

6.7. Солонцы

На основании анализа и обобщения литературы, начиная с классических работ К. К. Гедройца (цит. по Гедройцу, 1955) и В. А. Ковды (1937), Н. Б. Хитров (1995) формулирует следующее определение солонцового процесса: «Солонцовый процесс — это комплекс взаимосвязанных явлений, происходящих в почве, обусловленный определенным сочетанием количеством обменного натрия в ППК и общей концентрации и состава солей в почвенном растворе; развитие этого комплекса явлений во времени приводит к формированию специфического почвенного профиля, характеризующегося вертикальной текстурной дифференциацией по элювиально-иллювиальному типу. ...Рассматриваемый комплекс явлений включает: 1) пептизированность ила и коллоидов; 2) высокую растворимость гумусовых веществ; 3) высокую щелочность почвенного раствора (в том числе наличие и (или) образование соды); 4) трансформацию и разрушение минералов и гумусовых веществ в щелочной среде (так называемый щелочной гидролиз); 5) передвижение пептизированных илистых и коллоидных частиц и растворенных гумусовых веществ; 6) специфическое поведение почвенной массы в зависимости от влажности благодаря 1, 2 и 3 явлениям: высокая пластичность, липкость, набухание, практически полное отсутствие водопрочности структуры, крайне низкая влагопроводность

во влажном состоянии; сильное уплотнение почвы с образованием призматических, столбчатых или глыбистых агрегатов, обладающих очень высокой механической прочностью при разрушении».

Из приведенного определения следует, что дифференциация профиля по содержанию илистой фракции является в солонцах важнейшим профилообразующим процессом, и что именно специфическое пептизированное состояние глинистого материала в этих почвах, возникающее в определенных условиях под влиянием присутствия Na в ППК, определяет их неблагоприятные водно-физические свойства.

Многочисленными работами отечественных и зарубежных авторов установлено, что наиболее часто в солонцах встречается элювиально-иллювиальный тип профильного распределения илистой фракции, хотя в отдельных профилях может наблюдаться элювиальное распределение ила. Снижение содержания илистой фракции в элювиальных горизонтах солонцов происходит преимущественно за счет коллоидной фракции, иногда вплоть до полного ее исчезновения; предколлоидная фракция также дифференцирована по профилю, но в меньшей степени, чем коллоидная (Градобоев и др., 1970).

Все авторы, изучавшие минералогический состав глинистого материала солонцов, выявили один и тот же тип профильного распределения отдельных групп глинистых минералов: вниз по профилю в составе тонкодисперсных фракций снижается количество иллитовых минералов и возрастает количество лабильных силикатов. Эта закономерность выявлена в солонцах самых разных регионов: Заволжья (Корнблум и др., 1972), Тамбовской области (Травникова, Самойлова, 1974, Травникова, 1976), Воронежской области (Морякова, Травникова, 1972), Омской области (Градобоев и др., 1970), Барабинской низменности (Чижикова и др., 1973, Структура, функционирование..., 1974), Казахстана (Половицкий, Володин, 1970, Кирюшин и др., 1972), Молдавии (Алексеев, 1999) и других территорий.

В некоторых работах отмечается также накопление аморфной кремнекислоты (Травникова, 1976, Алексеев, 1999 и др.) и аморфных и плохо окристаллизованных алюмосиликатных соединений, которые Э. А. Корнблум (1977) называл «аллофаноидами» в составе илистой фракции верхних горизонтов солонцов.

Для объяснения указанных закономерностей привлекались различные гипотезы. Э. А. Корнблум (1972 а, б) считал, что накопление иллитов в илистой фракции верхних горизонтов солонцов связано преимущественно с процессом иллитизации, а накопление аллофаноидов — с процессами разрушения Mg-содержащих минералов группы хлорита

и монтмориллонита. Н. П. Чижилова с соавторами (Структура, функционирование..., 1974) объясняют обеднение верхних горизонтов солонцов минералами монтмориллонитовой группы их разрушением в процессе щелочного гидролиза и преимущественным выносом вниз по профилю.

Те же авторы в солонцах Барабинской низменности и Л. С. Травникова в солонцах Тамбовской области отмечают в качестве специфической характеристики глинистого материала наличие ярко выраженной супердисперсности лабильных минералов монтмориллонитовой группы практически по всему профилю. Физическая сущность этого явления, как уже отмечалось, сводится к распаду глинистых кристаллитов на частицы, состоящие из небольшого числа трехслойных пакетов под влиянием диспергирующего действия иона Na^+ . Это явление развивается наиболее интенсивно при промывке почв с высоким содержанием Na в ППК слабоминерализованными растворами, особенно при наличии в них соды. Известно, что почвы юга Западной Сибири и некоторых участков на территории Тамбовской области подвержены содовому засолению, которое и является главной причиной широкого развития супердисперсности минералов монтмориллонитовой группы.

По мнению Н. П. Чижиковой с соавторами (Структура, функционирование..., 1974) супердисперсное состояние монтмориллонита в солонцах является важным фактором, способствующим его разрушению в процессе щелочного гидролиза. Возможность такого процесса была экспериментально показана в условиях лабораторных опытов (Kamil, Shainberg, 1968, Bar-On, Shainberg, 1970).

В данном разделе содержание, профильное распределение и некоторые кристаллохимические особенности основных групп глинистых минералов в солонцах рассматриваются на примере трех профилей. Разрез солончакового солонца заложен в Северном Прикаспии на территории Джаныбекского стационара РАН и подробно изучен В. А. Романенковым (Романенков, 1991, Романенков, Тесленко, 1989). Разрез среднестолбчатого солонца в Волгоградской области подробно исследован Э. А. Корнблюмом (1972 а,б). Разрез среднестолбчатого солонца в Барабинской низменности детально описан в работах Н. П. Чижиковой с соавторами (Чижилова и др., 1973, 1974). По результатам исследований этих авторов составлены таблицы 6.30 и 6.31 и рисунок 6.18.

Профильное распределение и баланс илистой фракции. Как видно из табл. 6.30, солонцы характеризуются элювиально-иллювиальным содержанием илистой фракции — содержание частиц $< 1\text{ мкм}$ в горизонтах A1A2 и A2 ниже, а в горизонтах B2_г — выше, чем в почвообра-

Таблица 6.30

**Содержание (на бескарбонатную безгипсовую навеску)
и минералогический состав илистой фракции в солонцах
(составлено по данным В. А. Романенкова, 1990,
Э. А. Корнблюма, 1972 а, Н. П. Чижиковой и др., 1974)**

Горизонт	Глубина, см	Содержание ила, %	Минералы				
			% от суммы трех компонентов / % от почвы в целом с учетом содержания ила			Хлорит*)	Аллофаноиды, % от ила
			Каолинит + хлорит	Иллит	Лабильные минералы		
Солонец солончаковый, Северный Прикаспий							
A1A2	0-9	28	29/8	45/13	26/7	+	Не опр.
B _{2t} Ca ₂	9-29	35	28/10	47/16	25/9	+	Не опр.
B ₃ Ca ₂ Cs ₂	29-72	36	31/11	44/16	25/9	++	Не опр.
B ₃ CaCs ₂ '	72-112	30	30/9	44/13	26/8	++	Не опр.
B ₃ CaCs ₂ ''	112-156	32	30/10	37/12	33/10	++	Не опр.
BC _{Ca} Cs ₂	156-185	33	30/10	35/11	35/12	++	Не опр.
Солонец среднестолбчатый, Волгоградская область							
A ₂	5-15	12	35/4	52/6	13/2	+	11,92
B _{2t} Ca ₂	15-22	34	36/12	48/16	16/6	+	8,99
B ₃ Ca	30-44	32	39/12	43/14	18/6	++	Не опр.
BC _{Ca}	100-120	28	39/11	41/11	20/6	++	7,11
Солонец среднестолбчатый лугово-степной, Барабинская низменность							
A1A2	1-11	20	12/2	49/10	39/8	-	Не опр.
B _{2t}	13-23	39	10/4	48/16	42/19	-	Не опр.
B _{Ca}	37-52	24	7/2	42/10	51/12	-	Не опр.
BC _{Ca}	68-78	21	6/1	42/9	52/11	-	Не опр.
C _{Ca}	105-115	21	10/2	41/9	49/10	?	Не опр.

*) Полуколичественная оценка: — — минерал отсутствует, + — мало, ++ — средние, +++ — много, ? — присутствие минерала однозначно не диагностируется.

зующей породе. Сравнительный анализ профильного распределения илистой фракции в трех профилях, взятых из разных регионов, отчетливо выявляет различия в степени текстурной дифференциации в зависимости от наличия в профиле гипса и легкорастворимых солей. Самая слабая текстурная дифференциация профиля наблюдается в солончаковом солонце из Северного Прикаспия, содержащего гипс с глубины 30–35 см и легкорастворимые соли, преимущественно сульфаты Na и Mg и хлориды Na, в количестве до 2–3 % от массы почвы начиная с верхнего полуметра и ниже (Роде, Польский, 1960).

В присутствии на небольшой глубине гипса и легкорастворимых солей, оказывающих коагулирующее действие на почвенные коллоиды, не происходит интенсивной пептизации и нисходящей миграции глинистого материала, несмотря на высокое содержание Na, достигающее 30–40 % от ЕКО (Романенков, 1991). Поэтому солончаковые солонцы Северного Прикаспия с близким залеганием гипса и растворимых солей характеризуются слабой текстурной дифференциацией профиля, у них плохо выражена типичная для солонцов столбчатая структура солонцового горизонта и другие, типичные для солонцов морфологические признаки.

В профилях солонцов из Волгоградской области и из Барабинской низменности гипс и легкорастворимые соли в пределах верхней части профиля отсутствуют, поэтому в присутствии большого количества Na в ППК происходит пептизация и нисходящая миграция по профилю глинистых минералов. В результате формируется отчетливая текстурная дифференциация профиля, и содержание илистой фракции в горизонте B2t в 2–3 раза превышает содержание ила в элювиальном горизонте; солонцовый горизонт приобретает типичную для него столбчатую структуру.

Приведенные материалы полностью согласуются с мнением Н. Б. Хитрова (1995) и Бреслера с соавторами (1987) о том, что солонцовый процесс и связанные с ним текстурная дифференциация профиля и неблагоприятные водно-физические свойства не всегда развиваются при высоком содержании Na в ППК — для этого необходимо еще отсутствие или достаточно низкая концентрация легкорастворимых солей (кроме соды) и гипса.

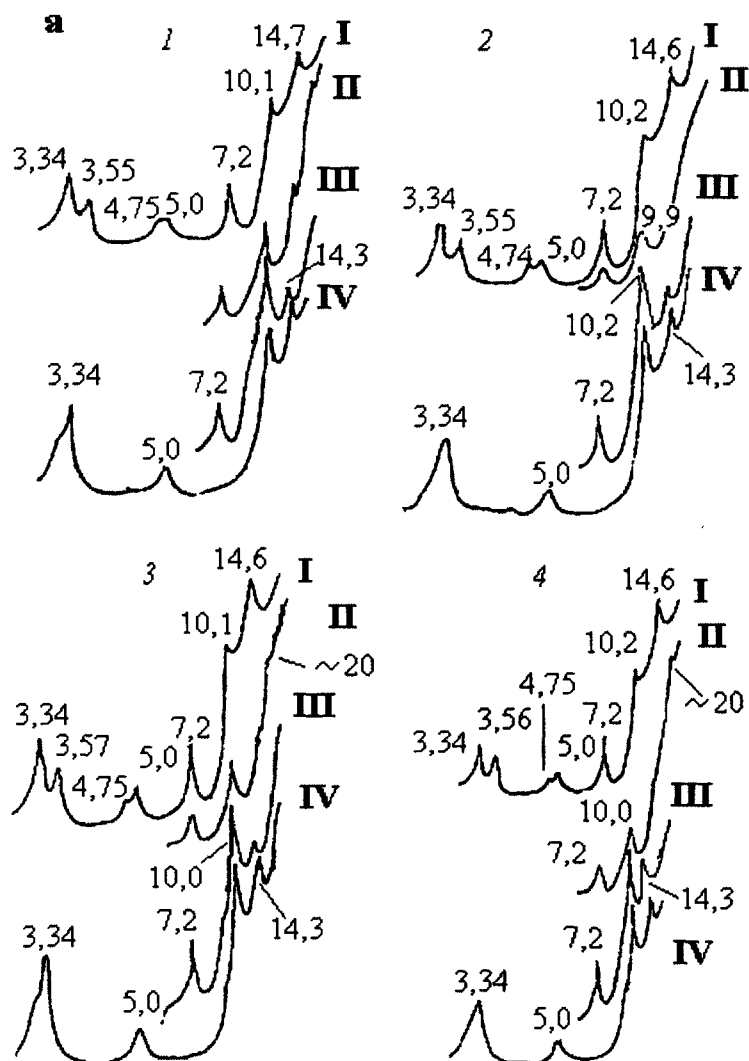
Балансовые расчеты содержания илистой фракции были выполнены для профиля солонца из Прикаспийской низменности (Романенков, 1991). Оказалось, что почвенный профиль по сравнению с породой содержит на 76 кг меньше илистой фракции в пересчете на призму сечением 1 м².

Минералогический состав илистой фракции. Из таблиц 6.30 и 6.31 и рисунка 6.18 видно, что минералогический состав илистой фракции в солонцах отчетливо дифференцирован по профилю: с глубиной снижается содержание иллитовых минералов и возрастает количество лабильных силикатов монтмориллонитовой группы. Эта закономерность проявляется в увеличении с глубиной интенсивности рефлекса 1,4 нм на дифрактограммах исходных препаратов и 1,9 нм — после насыщения глицерином и в снижении интенсивности отражения 1,0 нм на рентгенограммах исходных препаратов. В валовом химическом составе снижение с глубиной содержания иллитов сопровождается уменьшением количества K_2O .

Таблица 6.31

Валовой химический состав илистой фракции солонцов
(составлено по данным Э. А. Корнблюма, 1972 а,
Н. П. Чижиковой и др., 1974)

Горизонт	Глубина, см	% на прокаленное вещество				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
Солонец среднестолбчатый, Волгоградская область						
A1A2	0-5	55,03	25,17	11,47	3,13	3,74
A2	5-15	55,42	23,66	12,01	2,18	3,86
B _{2tCa2}	15-22	55,07	24,09	12,55	2,89	3,57
B3 _{Ca}	30-44	55,20	26,09	11,54	3,06	3,24
BC _{Ca}	100-120	56,16	24,76	11,68	3,62	3,14
Солонец среднестолбчатый лугово-степной, Барабинская низменность						
A1A2	1-11	59,50	24,00	13,20	2,80	3,64
B _{2t}	13-23	53,50	23,25	13,70	3,40	3,58
B _{Ca}	37-52	53,50	22,50	14,00	4,00	3,12
BC _{Ca}	68-78	51,50	23,50	15,60	4,00	3,16
C _{Ca}	105-115	50,50	22,75	16,70	4,20	3,08



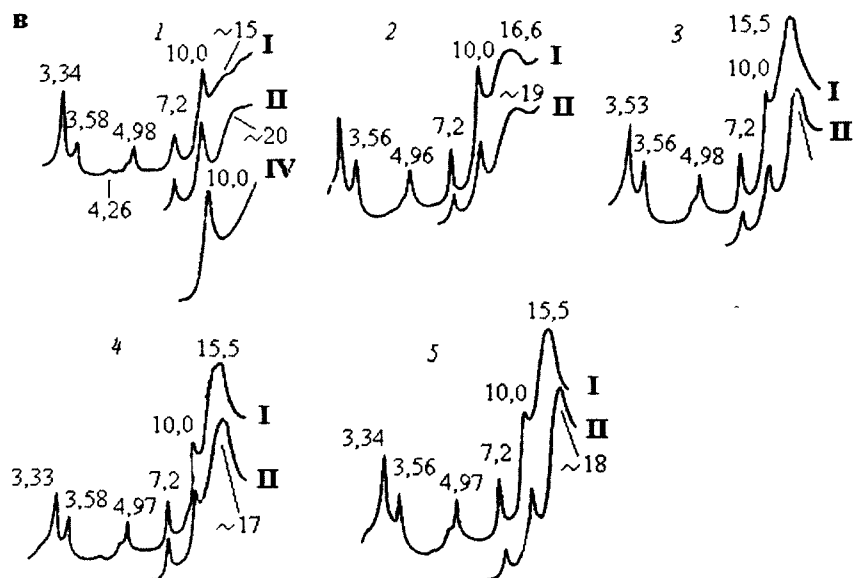


Рис. 6.18. Рентген-дифрактограммы илистых фракций солонцов. Разрез из Прикаспийской низменности (а), горизонты и глубины, см: А1А2 (0-9) (1), В2_{Ca}² (9-29) (2), В3_{Ca}²Сs² (29-72) (3), В3_{Ca}Сs² (72-112) (4), В3'СaСs² (112-156) (5), ВС_{Ca}Сs² (156-185) (6); разрез 1803 (б), горизонты и глубины, см: А1А2 (0-5) (1), А2 (5-15) (2), В1 (15-22) (3), В3 (30-44) (4), С (100-120) (5); разрез 31 (б), глубина, см: 1-11 (1), 13-23 (2), 37-52 (3), 68-78 (4), 105-115 (5). Обработки: I — Mg, H₂O; II — Mg, глицерин; III — Mg, 350°; IV — Mg, 550°. Числа на кривых — ангстремы

В профилях солонцов из Северного Прикаспия и из Волгоградской области в составе почвообразующей породы присутствует хлорит, содержание которого в верхних горизонтах отчетливо снижено — это видно по снижению интенсивности рефлекса 1,4 нм на дифрактограммах образцов, прокаленных при 550 °С. В валовом химическом составе илистой фракции снижению в верхних горизонтах количества хлорита и лабильных минералов соответствует уменьшение содержания Fe₂O₃ и MgO.

В пересчете на почву в целом с учетом содержания ила (табл. 6.30) еще более отчетливо выявляется обеднение верхних горизонтов лабильными минералами монтмориллонитовой группы и хлоритом.

В профиле солонца из Прикаспийской низменности балансовые

расчеты, касающиеся отдельных групп глинистых минералов, показали, что отрицательный баланс илистой фракции в целом, равный (-76 кг) в призме сечением 1 м^2 , складывается из следующих компонентов: лабильные минералы (-54 кг/м^2), хлорит (-41 кг/м^2), иллит ($+19 \text{ кг/м}^2$).

Определение содержания аллофаноидов, выполненное в илистой фракции профиля солонца из Волгоградской области (табл. 6. 30), показало, что количество этих плохо окристаллизованных алюмосиликатов достигает максимума в элювиальных горизонтах и постепенно уменьшается с глубиной.

Обращает на себя внимание, что ни в одном из профилей не наблюдается преимущественного накопления минерала монтмориллонитовой группы или какого-либо другого глинистого минерала в горизонте B2t, где наблюдается максимальное содержание илистой фракции.

Из рисунка 6.18 видно, что рентгеновские спектры солонцов из Северного Прикаспия и Волгоградской области имеют много общего, в то время как солонец из Барабинской низменности характеризуется специфическими особенностями состояния глинистого материала. На дифрактограммах исходных препаратов лабильные минералы в этом профиле дают отражение в области $> 1,5 \text{ нм}$, что свидетельствует об их супердисперсном состоянии. Особенно высокая степень дисперсности отмечена в горизонте B2_p, в котором значение d_{001} от минерала монтмориллонитовой группы повышается до $1,65 \text{ нм}$. Как было отмечено выше, такие высокие значения межплоскостных расстояний появляются в том случае, если глинистые кристаллиты распадаются на частицы, состоящие из небольшого числа трехслойных пакетов. Еще одной особенностью профиля солонца из Барабинской низменности является накопление SiO_2 в валовом химическом составе ила элювиального горизонта. Эту особенность можно объяснить повышенным содержанием в илистой фракции этого горизонта кварца и (или) аморфной SiO_2 . В этом же профиле повышенное содержание Al_2O_3 в иле в горизонте A1A2 можно объяснить некоторым относительным накоплением каолинита. Присутствие и профильное распределение каолинита в других профилях однозначно не диагностируется, т. к. этому мешает значительное количество хлорита.

Процессы изменения глинистого материала в солонцах в ходе почвообразования. Несомненно, что в солонцах одним из ведущих процессов дифференциации почвенного профиля по содержанию илистой фракции является процесс перемещения глинистых и глинисто-гумусовых суспензий из элювиальных горизонтов вниз по

профилю и их переотложение в горизонтах B₂. Об этом свидетельствуют многочисленные глинистые и глинисто-гумусовые кутаны на поверхности структурных отдельностей и в трещинах и порах, резкое увеличение содержания илистой фракции при переходе от горизонтов A₂ к горизонтам B₂ и превышение количества илистой фракции в горизонте B₂ по сравнению с породой. При этом в большинстве случаев не наблюдается преимущественного накопления в иллювиальном горизонте какого-либо определенного минерала, т. е. вынос глинистых минералов в суспензиях происходит без дифференциации по минералогическому составу.

Еще одним процессом, приводящим к обеднению илистой фракцией элювиальных горизонтов, является процесс разрушения глинистого материала. Об этом свидетельствует накопление аморфной SiO₂ и аллофаноидов — плохо окристаллизованного алюмосиликатного материала — в элювиальных горизонтах солонцов, а также имеющиеся немногочисленные данные об отрицательном балансе илистой фракции в почвенном профиле по сравнению с породой. Растворение глинистого материала происходит дифференцированно, — в большей мере разрушаются лабильные минералы монтмориллонитовой группы и хлорит, для которых в профиле также обнаруживается отрицательный баланс. В результате в составе илистой фракции верхних горизонтов относительно накапливаются минералы группы иллитов и, возможно, каолинита.

Известно, что в условиях щелочной реакции растворимость почти всех минералов, в том числе и глинистых, повышается с увеличением pH раствора (Van Breemen, Wielemaker, 1974). Особенно сильно с увеличением pH возрастает растворимость соединений кремния (Drees et al, 1989). Растворимость соединений Al также увеличивается в условиях щелочной реакции путем образования растворимых отрицательно заряженных гидроксокомплексов (Орлов, 1992). Поэтому можно предполагать, что наиболее интенсивно разрушение глинистых минералов происходит в содовых солонцах, т. к. именно эти почвы характеризуются самыми высокими значениями pH.

Еще одним процессом, приводящим к профильной дифференциации глинистого материала, является процесс иллитизации — образования слюдopodobных структур по лабильным минералам в результате фиксации калия. В качестве аргумента в пользу этой гипотезы Э. А. Корнблум (1972 а, б) приводил высокую отрицательную корреляцию между содержанием иллитов и лабильных силикатов в илистой фракции. Положительный баланс этих минералов в почвенном профи-

ле солонцов также свидетельствует в пользу этой гипотезы, хотя он мог сформироваться и по другой причине — в результате физического дробления иллитов более крупных фракций до размера илистых частиц.

6.8. Солоди

Солоди формируются в лесостепной, степной и сухостепной зонах, занимая плоские бессточные мезопонижения рельефа, площадь которых может измеряться десятками и сотнями гектаров, а глубина — первыми метрами; на юго-востоке Европейской России крупные мезопонижения называют лиманами, на Украине — подами. В период весеннего снеготаяния они обычно надолго заливаются талыми водами (Решетина, 1992).

В почвенном покрове окружающих приподнятых равнин распространены черноземы, каштановые почвы или солонцовые комплексы.

Солоди, также как солонцы, относятся к почвам с отчетливой текстурной дифференциацией профиля по элювиально-иллювиальному типу. Содержание илистой фракции в элювиальном (осолоделом) горизонте солодей значительно ниже, а в иллювиальном горизонте — выше, чем в почвообразующей породе. В иллювиальных горизонтах солодей микроморфологически обнаруживаются многочисленные глинистые кутаны иллювиирования (Герасимова и др., 1992). В отношении генезиса солодей, в частности, в отношении возможных причин текстурной дифференциации профиля, высказывались разные точки зрения. К. К. Гедройц (1926) считал солоди результатом естественной эволюции солонца, подчеркивая, что присутствие Na в ППК солонцов способствует пептизации почвенной массы и последующему разрушению и выносу глинистых силикатов. И. В. Тюрин (1937) показал, что в осолоделых горизонтах наблюдается накопление аморфной кремнекислоты, извлекаемой щелочной вытяжкой, причем в осолоделых горизонтах значительная часть аморфной SiO_2 имеет биологическое происхождение и представлена панцирями диатомовых водорослей и фитолитариями.

В работе А. А. Роде с соавторами (1964) проведен сравнительный анализ лиманной солоди Джаныбекского стационара и подзолистой почвы на близких по составу почвообразующих породах. Установлено, что в обеих почвах элювиальные горизонты характеризуются резким снижением содержания илистой и коллоидной фракций и, соответственно, — увеличением количества кремнезема в валовом химическом составе. Предполагается, что и в той, и в другой почве осуществляется разру-

шение глинистых минералов в элювиальных горизонтах, но в солодых степень разрушения глинистых минералов в составе коллоидной фракции несколько меньше, чем в подзолистой почве. Кроме того, по данным химических анализов в подзолистых почвах выявляется разрушение полевых шпатов, чего в солоди не наблюдается. Высказано предположение, что в иллювиальных горизонтах солодей происходит разрушение магнезиальных глинистых силикатов и возможен синтез калий-содержащих глинистых минералов.

Ф. Р. Зайдельман (1998) считает, что генезис солодей связан, прежде всего, с развитием периодического переувлажнения пресными водами вследствие расположения этих почв в понижениях рельефа и затопления их в период снеготаяния. Развитие переувлажнения и последующего оглеения в условиях застойно-промывного водного режима позволяет рассматривать осолодение как одну из форм глееобразования. Ф. Р. Зайдельман считает, что наличие Na в ППК может усиливать процесс осолодения, но не является необходимым условием развития этого процесса, и что солоди по своим свойствам и генезису ближе к подзолисто-болотным почвам, чем к подзолистым. Участие окислительно-восстановительных процессов, которые приводят к мобилизации и сегрегации соединений Fe, подтверждается наличием в элювиальных горизонтах солодей многочисленных хорошо сформированных Fe-Mn конкреций.

Минералогический состав илистой фракции солодей всесторонне исследован Э. А. Корнблюмом (Корнблум, 1978, 1981, Корнблум и др., 1972 а, б, 1976). В его работах показано, что на фоне элювиально-иллювиального распределения илистой фракции в профиле солодей в составе ила наблюдается отчетливое накопление иллитов в верхних горизонтах и постепенное увеличение лабильных минералов вниз по профилю. Эта закономерность объясняется развитием в верхних горизонтах процессов иллитизации, чему способствует повышенная концентрация калия в талых водах, скапливающихся весной на днищах мезопонижий рельефа. Приведенные в работе Э. А. Корнблума (1981) величины концентраций K^+ в талых водах, скапливающихся на дне лиманов, варьируют в пределах от 0,10 до 0,65 ммоль экв/л. Для сравнения приводятся соответствующие величины для вод Волги, в которых концентрация калия колеблется в пределах от 0,07 до 0,13 ммоль экв/л. Предполагается, что необходимое для образования иллитов повышение заряда кристаллической решетки лабильных минералов обеспечивается потерей Si из тетраэдрических сеток. Верхние горизонты солодей характеризуются также пониженным содержанием хлоритов за счет их разрушения до аллофаноидов и значительной выветрелостью Fe-содержащих минералов.

В данном разделе закономерности профильного распределения тонкодисперсных фракций и отдельных групп глинистых минералов в солодах иллюстрируются на примере трех разрезов. Разрез солоды из северного Прикаспия был заложен в лимане на территории Джаныбекского стационара РАН и детально исследован в работе А. А. Роде с соавторами (1964). Рядом с этим разрезом в том же самом лимане был заложен разрез, анализу которого посвящена работа И. В. Талызиной с соавторами (1994). В обсуждаемом ниже материале использованы опубликованные данные для обоих разрезов, поскольку они расположены на расстоянии нескольких метров и идентичны друг другу. Разрез из Волгоградской области заложен на территории лимана и детально охарактеризован в работе Э. А. Корнблюма и Т. Г. Дементьевой (1976). Разрез глее-солоды заложен в крупном поде на территории Одесской области на Украине и подробно изучен А. И. Гоголевым (Гоголев, 1986, Гоголев и др., 1996).

Содержание, профильное распределение и баланс илистой фракции. Из таблицы 6.32 видно, что солодам свойственна отчетливая текстурная дифференциация профиля по элювиально-иллювиальному типу — содержание илистой фракции в элювиальных горизонтах значительно ниже, а в горизонтах B₂ — существенно выше, чем в породе. При этом в иллювиальных горизонтах наблюдается трех- и даже четырехкратное увеличение содержания илистой фракции по сравнению с осолоделыми горизонтами. Дифференциация илистой фракции в профиле осуществляется преимущественно за счет частиц коллоидного размера ($< 0,2$ мкм), в то время как распределение предколлоидной фракции — частиц 1–0,2 мкм (их содержание можно рассчитать как разность между содержанием ила и коллоидной фракции), дифференцировано по горизонтам значительно слабее (6 и 9 % в осолоделом и иллювиальном горизонтах соответственно).

Баланс илистой фракции в профиле солоды из Прикаспийской низменности оказался положительным и составил +22 кг в призме сечением 1 м².

Минералогический состав илистой фракции. В таблицах 6.32, 6.33 и 6.34 представлена информация о минералогическом и валовом химическом составе илистой фракции солодей и о балансе содержания основных групп глинистых минералов в этих почвах, а на рис. 6.19 приведены рентген-дифрактограммы илистых фракций.

Из представленных материалов видно, что минералогический состав илистой фракции отчетливо дифференцирован по профилю солодей. С глубиной в составе ила снижается количество иллитов и воз-

Таблица 6.32

**Некоторые химические свойства, содержание
и минералогический состав илистой фракции в солодах
(составлено по данным Роде и др., 1964, Корнблюма,
Дементьевой, 1976, Талызиной и др., 1994,
Гоголева и др., 1996)**

Горизонт	Глубина, см	pH H ₂ O	Гумус, %	Ил, %	Минералы			
					% от суммы			Хлорит*)
					Каолинит+ хлорит	Иллит	Лабильные минералы	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Солодь, Северный Прикаспий								
A1	0-2	6,48	Не опр.	13(7) **)	19/2	63/8	18/3	+
A1A2 _{сн}	2-7	6,43	3,32	13(7)	17/2	75/10	8/1	+
A2 _{сн}	7-21	6,60	1,66	16(9)	16/3	69/11	15/2	+
B2 _{тм}	21-46	6,97	0,81	43(34)	12/5	Не опр.	Не опр.	+
B2 _{тм}	46-67	7,65	0,72	40(34)	17/7	67/27	16/6	+
B _{Ca2}	67-91	8,55	0,80	38(29)	21/8	65/25	14/5	++
BC _{Ca}	91-135	8,30	0,26	36(29)	24/9	52/19	24/8	++
Солодь, Волгоградская обл.								
A1A2	0-2	6,29	3,42	19	19/4	56/10	25/5	-
A2 _{сн}	2-7	6,20	1,56	19	19/4	53/10	28/5	-
B2 _{тм}	7-20	5,91	1,38	47	17/8	54/25	29/14	-
B2 _{тм} '	20-29	6,81	1,16	46	17/8	51/23	32/15	?
BC _{Ca2}	97-120	8,61	0,26	24	28/7	45/11	27/6	+
Глее-солодь, Украина								
A1A2	0-4	6,3	5,65	14	26/4	47/7	27/4	-
A2A1	4-9	6,3	3,77	15	19/3	52/9	29/5	-
A2	9-19	6,4	0,68	16	24/4	54/8	22/3	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9
A2B1	19-24	6,4	1,05	32	20/6	48/15	32/10	-
B1 _{tg}	24-55	6,6	0,89	66	20/13	46/30	34/22	-
B2 _{tg}	59-115	6,9	0,42	61	21/13	46/29	33/20	+
B3 _{gCa}	115-200	7,3	0,42	50	21/11	46/23	33/17	++

*) Полуколичественная оценка: — — минерал отсутствует, + — мало, ++ — средне, +++ — много, ? — присутствие минерала однозначно не диагностируется.

**) В скобках указано содержание коллоидной фракции (< 0,2 мкм).

Таблица 6.33

Валовой химический состав илистой фракции
(составлено по данным Роде и др., 1964, Корнблума,
Дементьевой, 1976, Талызиной и др., 1994)

Горизонт	Глубина, см	% на прокаленное вещество				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
Солодь, Северный Прикаспий						
A1	0-2	60,79	18,74	9,50	2,79	4,66
A1A2 _{cn}	2-7	60,70	18,90	9,10	2,99	4,87
A2 _{cn}	7-21	59,29	19,66	9,49	3,14	4,91
B2 _{tm}	21-46	57,98	20,62	10,40	2,92	4,82
B2 _m	46-67	57,67	20,34	10,80	3,14	4,76
B _{Ca2}	67-91	57,44	20,54	10,84	3,43	4,38
BC _{Ca}	91-135	57,65	20,04	10,72	3,89	3,97
Солодь, Волгоградская обл.						
A1A2	0-2	57,50	25,99	8,37	2,38	4,17
A2 _{cn}	2-7	55,51	24,82	9,76	2,53	4,01
B2 _{tm}	7-20	55,28	25,40	10,42	2,71	4,04
B2 _{tm} '	20-29	54,87	26,52	11,22	2,56	3,84
BC _{Ca2}	97-120	55,73	24,88	11,57	3,72	3,36

Таблица 6.34

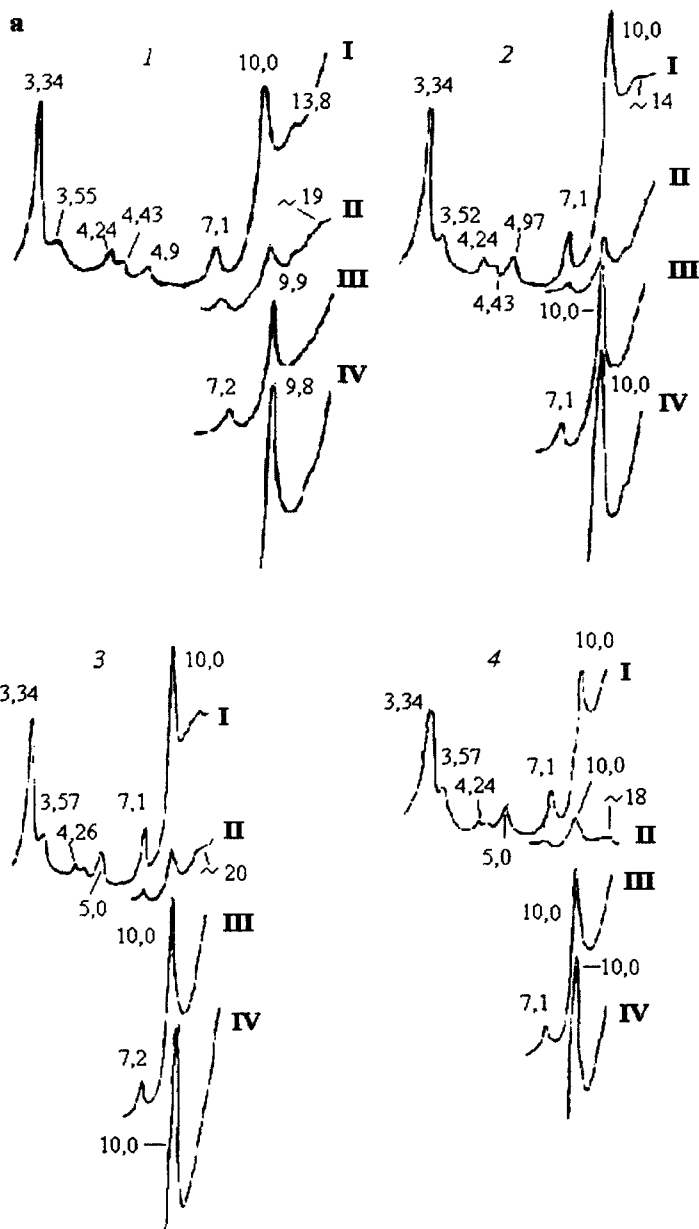
**Разница в абсолютном содержании
ила и отдельных групп глинистых минералов между
почвой и породой в солоди Джаныбекского стационара,
кг в призме сечением 1м² (составлено по данным
И. В. Талызиной и др., 1994)**

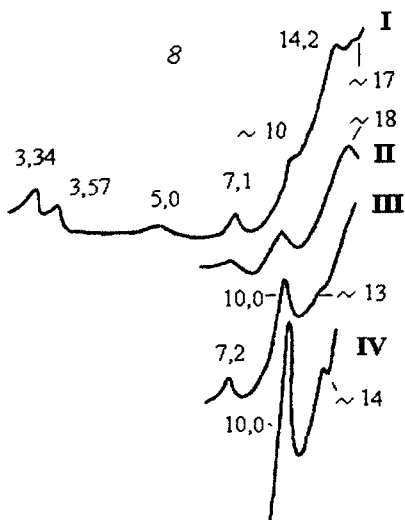
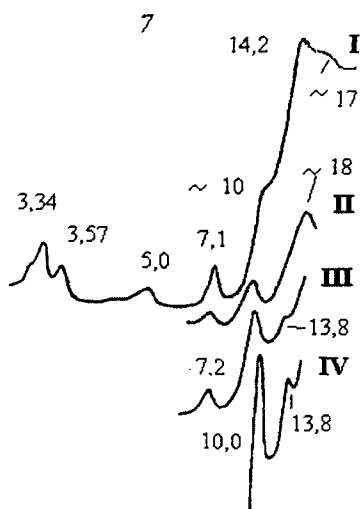
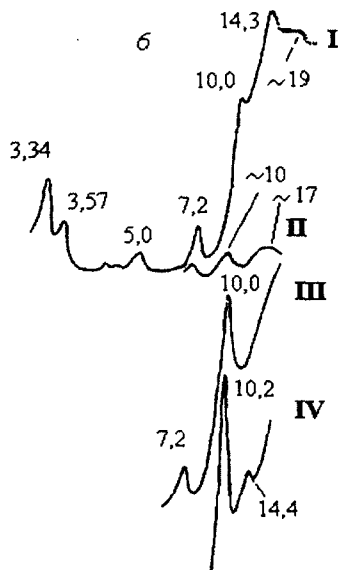
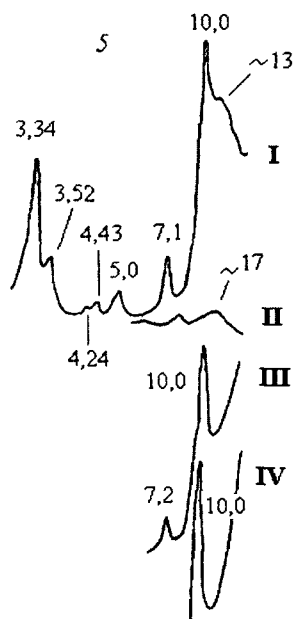
Горизонт	Глубина, см	Компоненты			
		Ил	Иллит	Каолинит + хлорит	Лабильные минералы
A1	0-2	-26	-9	-6	-11
A1A2 _{сн}	2-7	-42	-14	-12	-16
A2 _{сн}	7-21	+33	+38	-10	+5
B2 _{им}	21-46	+22	+22	-3	+3
B2 _м	46-67	+25	+21	+3	+1
B _{Ca2}	67-91	+10	-1	+5	+6
BC _{Ca}	91-135	0	0	0	0
Профиль в целом		+22	+57	-23	-12

растает содержание лабильных минералов и хлорита. Исключение составляет только самый верхний горизонт, представляющий собой дернину, — в этом горизонте в разрезах, заложенных в Северном Прикаспии и на Украине, содержание иллитов снижено по сравнению с нижележащими горизонтами.

Особенности профильной дифференциации минералогического состава ила проявляются и в изменении по профилю валового химического состава илистой фракции. По мере снижения вниз по профилю количества иллитов понижается валовое содержание K₂O, а увеличение с глубиной количества хлоритов сопровождается повышением количества MgO и Fe₂O₃ в валовом составе илистой фракции.

Иллювиальные по илу горизонты B2₁ солодей могут иметь такой же минералогический состав, как нижележащие горизонты, как это наблюдается в солоди из Прикаспийской низменности, но могут отличаться несколько более высоким содержанием лабильных минералов в составе ила, как это наблюдается в двух остальных разрезах.





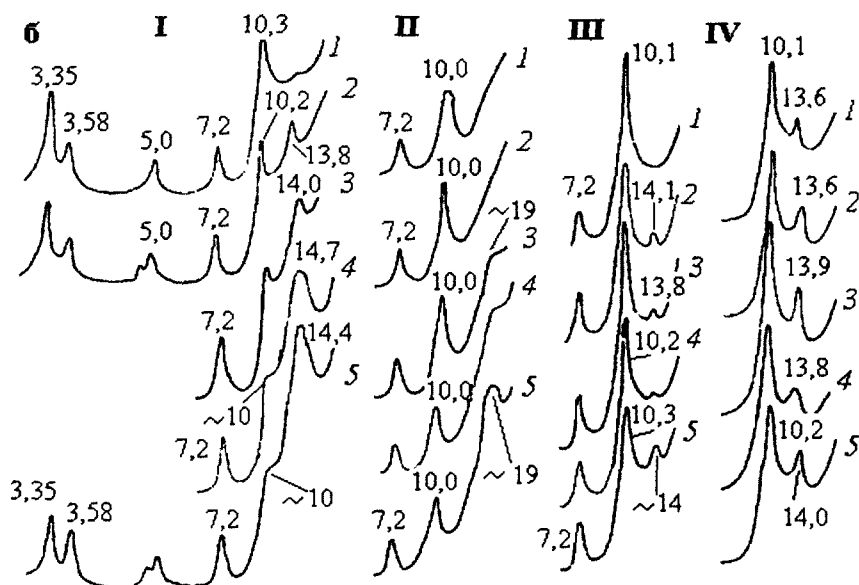


Рис. 6.19. Рентген-дифрактограммы илстых фракций солодей. Разрез «Джаныбек» (а), горизонты и глубины, см: A_d (0-2) (1), A_1 (2-7) (2), A_1' (7-21) (3), B_{1r} (21-45) (4), B_2 (46-67) (5), B_{Ca} (67-91) (6), B_{Ca}^2 (91-135) (7), B_{Ca}' (135-164) (8). Разрез 1806 (б), горизонты и глубины, см: A_1A_2 (0-2) (1), A_2 (7-20) (2), B_2 (20-29) (3), B_2 (29-35) (4), BC (88-95) (5). Обработки: I — H_2O ; II — глицерин; III — 350° ; IV — 550°

В пересчете на почву в целом с учетом содержания ила верхние элювиальные горизонты обедняются, а иллювиальные горизонты — обогащаются иллитами и лабильными минералами монтмориллонитовой группы.

Из таблицы 6.34 следует, что положительный баланс илистой фракции в профиле определяется абсолютным накоплением только иллитовых минералов, которое составляет (+57 кг) в призме сечением 1 м^2 . Баланс каолинита в сумме с хлоритом и лабильных минералов характеризуется отрицательными величинами, составляющими соответственно (−23 кг) и (−12 кг) на призму сечением 1 м^2 .

Еще одной особенностью солодей является наличие признаков супердисперсности лабильных минералов, которое проявляется в увеличении d_{001} лабильных минералов до значений $> 1,5 \text{ нм}$ на дифрактограммах исходных препаратов. Эти признаки отчетливо проявляются

в разрезе солоди из Прикаспийской низменности (рис. 6.19) и в разрезе глее-солоди, заложенном на Украине (Гоголев, 1986).

Процессы преобразования глинистого материала в солодах в ходе почвообразования. Приведенный выше материал показывает, что дифференциация содержания и состава глинистого материала в солодах является следствием нескольких групп процессов, которые могут протекать одновременно или последовательно. Обоedнение верхних горизонтов илистой и, особенно, коллоидной фракцией в сочетании с глинистыми кутанами иллювиирования в горизонтах В можно рассматривать как диагностические признаки процесса лессиважа. При этом пептизация глинистого материала может быть результатом современной или прошлой солонцеватости и современного развития элювиально-глеевого процесса (Герасимова и др., 1992, Зайдельман, 1998). Нисходящий перенос глинистого материала в процессе лессиважа может сопровождаться преимущественным накоплением монтмориллонитовых минералов в иллювиальных горизонтах, но может происходить и без существенной дифференциации по минералогическому составу.

Вопрос о роли процессов разрушения глинистых минералов в солодах пока остается недостаточно изученным, хотя отрицательный баланс лабильных минералов монтмориллонитовой группы и хлорита и накопление в верхних горизонтах солодей аморфной SiO_2 являются диагностическими признаками процесса разрушения глинистого материала. Для тех солодей, которые проходили в своем развитии солонцовую стадию, разрушение глинистого материала могло происходить в процессе щелочного гидролиза, как в солонцах.

Положительный баланс в профиле иллитовых минералов свидетельствует об абсолютном накоплении этих минералов в целом в ходе почвообразования, которое обеспечивает положительный баланс илистой фракции. В этом отношении солоди существенно отличаются от подзолистых почв, в которых наблюдается отрицательный баланс иллитов в почвенном профиле по сравнению с породой. Обогащение профиля солодей иллитами в составе илистой фракции может происходить в результате оглинивания, механизмом которого является физическое дробление иллитов, заключенных в составе более крупных фракций.

Вместе с тем, одним из главных механизмов накопления иллитов в солодах является процесс иллитизации — т. е. один из видов трансформационных изменений слоистых силикатов.

В таблице 6.35 приведены результаты определения количества иллитов в илистой фракции, содержания обменного калия и активности иона K^+ в солоди лимана Джаныбекского стационара и в двух почвах

солонцового комплекса — солончаковых солонцах микроповышений и лугово-каштановых почвах миропонижений, преобладающих в почвенном покрове почвах окружающей приподнятой над уровнем лимана прилегающей к нему равнины.

Из таблицы видно, что солодь характеризуется вдвое более высоким содержанием иллитов в составе илистой фракции и 4-6 раз более высоким содержанием обменного калия в ППК по сравнению с почвами солонцового комплекса окружающей равнины. Активность иона K^+ в солоди в 1,5–5 раз превышает эту величину в почвах солонцового комплекса. Указанные различия выявляются по всему профилю, включая горизонты ВС. Возможно, что они имеются и в более глубоких горизонтах, вплоть до грунтовых вод, как это наблюдается в черноземовидных почвах больших педин — мезопонижений рельефа, имеющих несколько меньшие размеры по сравнению с лиманами (Талызина и др., 1994).

Эти результаты полностью подтверждают концепцию Э. А. Корнблума (1978, 1981) о том, что солоди формируются в специфических гидрохимических условиях — они практически ежегодно подвергаются затоплению талыми водами с повышенной концентрацией калия. Источником калия являются растительность, растительные остатки и выветривающиеся калий-содержащие минералы в почвах прилегающей приподнятой равнины, откуда в лиман стекают талые воды. Определенное количество калия поступает в талые воды на территории самого лимана. В результате почвенный профиль солодей ежегодно подвергается затоплению и промывке талыми водами с высокой концентрацией калия, которая возрастает по мере испарения воды. Это приводит к накоплению в солодях калия в обменном состоянии и повышению активности K^+ в жидкой фазе.

Поскольку между калием раствора, обменным и необменным калием в почвах существует динамическое равновесие (Прокошев, Дерюгин, 2000), одновременно протекает накопление калия и в необменной форме, т. е. осуществляется процесс иллитизации. Выше уже отмечалось (глава 5), что для образования минералов, которые диагностируются по рентгенограммам как иллиты, достаточно заполнения 10–40 % межпакетных обменных позиций лабильных минералов ионами калия (Shaviv et al, 1985).

Таким образом, специфика состава глинистого материала и показателей калийного состояния в солодях отражает процессы перераспределения калия не только в пределах почвенного профиля, но и в геохимическом ландшафте.

Таблица 6.35

**Содержание иллитов, активность ионов K^+
и содержание обменного калия в солодах солончаковых солонцах
и лугово-каштановых почвах Северного Прикаспия
(составлено по данным Роде и др., 1964, Талызиной и др.,
1994 и Борзенко и др., 2003)**

Горизонт	Глубина, см	Иллит, % от илистой фракции	Активность K^+ в пасте, моль/л $\cdot 10^3$	Обменный калий, смоль (+)/кг
Солодь				
A1	0-2	63	2,57	Не опр.
A1A2 _{сн}	2-7	75	0,91	24,3
A2 _{сн}	7-21	69	1,58	18,9
B2 _{тм}	21-46	Не опр.	0,69	30,7
B2 _м	46-67	67	0,54	29,2
B _{Ca2}	67-91	65	0,46	27,9
BC _{Ca}	135-164	52	0,50	Не опр.
Солончаковый солонец микроповышения				
A1	0-10	31	0,40	9,7
A1A2	10-42	35	0,10	3,5
B3 _{CaCs2Sa}	42-80	31	0,29	4,3
B3 _{Ca2Cs2}	80-120	31	0,31	5,0
Лугово-каштановая почва микропонижения				
A1	2-12	34	0,51	10,5
A1'	12-25	31	0,38	6,5
B2 _t	25-38	33	0,36	4,3
B3 _{Ca}	38-60	35	0,31	4,9
B3 _{Ca2}	60-100	33	0,31	4,6
BC _{Ca}	100-140	Не опр.	0,23	4,7

Глава 7. Термодинамический подход к оценке устойчивости глинистых минералов в почвах

7.1. Преимущества и ограничения термодинамического подхода к оценке устойчивости минералов

В течение последних десятилетий подход к оценке устойчивости минералов, основанный на принципах термодинамики равновесных систем, получил широкое распространение в почвоведении, геохимии и других науках о Земле (Булах, 1974, Гаррелс, Крайст, 1968, Lindsay, 1979, Rai, Kittrick, 1989, Karathanasis, 2002 и др.).

Хорошо известно, что почва представляет собой открытую неравновесную полидисперсную поликомпонентную гетерофазную систему, непрерывно обменивающуюся веществом и энергией с другими компонентами биосферы. Существенная часть реакций, протекающих в почвах, относятся к необратимым. Поэтому принципы и уравнения равновесной термодинамики и основанные на них математические модели используются в почвоведении преимущественно не для описания почвообразовательного процесса в целом, а для описания некоторых индивидуальных процессов и реакций, являющихся составными частями общего процесса почвообразования. Для ряда таких реакций и процессов в ограниченном пространстве почвенного профиля в течение определенных промежутков времени может устанавливаться устойчивое равновесное или квазиравновесное состояние в системе твердая фаза — раствор — газообразная фаза почвы. Равновесное или близкое к нему состояние достигается также в условиях многочисленных лабораторных опытов на почвенных образцах.

Основными преимуществами термодинамического подхода к изучению почвенных систем являются: 1) возможность надежно прогнозировать направление самопроизвольного протекания той или иной реакции; 2) возможность оценивать устойчивость определенных минералов при данном составе почвенного раствора и газообразной фазы; 3) возможность рассчитывать активность и концентрацию компонентов в растворе в условиях равновесия при наличии в твердой фазе определенных труднорастворимых соединений.

Существенным препятствием в реализации термодинамического подхода является, помимо специфики почвы как открытой и в целом неравновесной природной системы, отсутствие надежных данных о термодинамических параметрах для многих почвенных компонентов. Термодинамические характеристики для ряда компонентов почв могут существенно отличаться от справочных данных, относящихся преимущественно к чистым хорошо окристаллизованным соединениям. Это связано со значительной вариабельностью большинства минеральных, органических и органо-минеральных почвенных компонентов по химическому составу, степени дисперсности и окристаллизованности. Для многих индивидуальных соединений в почвах, например для гумусовых кислот, ряда смешанослойных глинистых минералов и многих органоинеральных соединений, точные данные об их химическом составе или весьма приблизительны, или вообще отсутствуют, соответственно для них нет и точных термодинамических характеристик.

При термодинамических расчетах необходимы сведения об активности ионов в составе почвенного раствора, который существенно изменяется во времени и в пространстве — в зависимости от влажности, размера пор, распространения корневых систем растений и колоний микроорганизмов и от многих других факторов. Поэтому получение репрезентативных проб почвенных растворов, особенно при низких влажностях почвы, само по себе представляет трудную задачу. Прямое измерение активности с помощью ион-селективных электродов возможно не для всех ионов и только в определенном диапазоне значений влажности почвы. При расчете активности ионов по любому из существующих уравнений необходима информация о полном составе почвенного раствора. Получение такой информации достаточно трудоемко и не всегда возможно в полном объеме.

Несмотря на указанные трудности и ограничения, термодинамические расчеты и основанные на них математические модели почвенно-химических реакций и процессов получают все большее развитие в почвоведении. При рассмотрении конкретных почвенных процессов во многих случаях имеет место совпадение экспериментальных данных с результатами, рассчитанными на основании термодинамических моделей. Такое совпадение с большой степенью достоверности подтверждают адекватность выбора доминирующей реакции и правильность использованных значений термодинамических констант. Отличия экспериментально полученных данных от расчетных результатов заставляют исследователя искать причины такого расхождения,

которые могут заключаться в отсутствии равновесия в системе, в неправильно выбранной доминирующей реакции, в недоучете сопутствующих реакций или в ошибочных величинах констант.

В данной главе кратко рассматриваются некоторые общие положения, понятия и термины термодинамики равновесных систем (Добычин и др., 1986, Гаррелс, Крайст, 1968) и приводятся конкретные примеры термодинамических расчетов устойчивости минералов в почвах, взятые из работ Рая и Киттрика (Rai, Kittrick, 1989) и Каратанасиса (Karathanasis, 2002).

7.2. Некоторые основные понятия и термины и уравнения термодинамики равновесных систем

Правило фаз Гиббса. Известно, что любая система может быть охарактеризована экстенсивными и интенсивными параметрами. **Экстенсивные** параметры системы — такие параметры, значения которых для всей системы равны сумме параметров для частей системы (например, объем). Значения **интенсивных** параметров не зависят от возможности деления системы на части (например, температура, давление). **Фаза** — это часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела при условии, что во всех точках при равновесии и отсутствии внешнего поля любой интенсивный параметр имеет одно и то же значение (Добычин и др., 1986).

Правило фаз Гиббса позволяет определить, какие минералы в системе устойчивы в состоянии равновесия при данном составе почвенных растворов.

В соответствии с этим правилом:

$$F = C + 2 - P - N \quad (7.1)$$

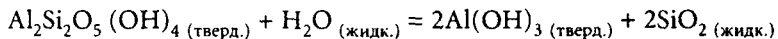
при постоянных температуре и давлении это уравнение сокращается до

$$F = C - P - N \quad (7.2)$$

где F — число независимых переменных, информация о которых необходима для термодинамического описания системы, C — минимальное число компонентов во всех фазах системы, P — число макроскопически гомогенных фаз в системе, N — число независимых друг от друга реакций, протекающих в системе. Независимые реакции — это реакции, которые не могут быть получены путем линейной комбинации других реакций, протекающих в системе.

Ниже приведен пример расчета числа независимых переменных с

использованием правила фаз (Rai, Kittrick, 1989) для реакции растворения каолинита с образованием гиббсита в твердой фазе и SiO_2 в растворе:



Для этой реакции число компонентов в системе $C = 4$ (каолинит, вода, гиббсит в твердой фазе, SiO_2 в растворе), $P = 3$ (гиббсит, каолинит и раствор) и $N = 1$ (протекает одна реакция). Следовательно, при фиксированных значениях давления и температуры:

$$F = 4 - 3 - 1 = 0$$

Если число степеней свободы равно 0, это значит, что химические потенциалы всех четырех компонентов в условиях равновесия будут иметь фиксированные значения, т. е. концентрация SiO_2 в растворе будет постоянна при постоянных давлении и температуре в системе.

Понятия энтальпии, энтропии и свободной энергии. Любая химическая реакция сопровождается переносом энергии. Часть этой энергии переносится от реагентов к продуктам реакции, часть — поступает в окружающую среду. Значительная часть реакций в природе происходит самопроизвольно, и их направление зависит от соотношения двух противоположно направленных процессов. Первый процесс — это самопроизвольное превращение потенциальной энергии в работу и теплоту, которую определяют как **энтальпию**. Вторым процесс — это самопроизвольное увеличение разупорядоченности системы, которое характеризуется величиной **энтропии**.

В условиях равновесия при постоянных температуре T и давлении P для любого минерала энтальпия (ΔH) отражает минимальную величину энергии, которая необходима для поддержания кристаллической структуры минерала, т. е. минимальную величину энергии связей внутри структуры, и представляет собой сумму энтальпий всех компонентов, входящих в эту структуру. Энтальпия отдельных компонентов в наиболее устойчивом состоянии в стандартных условиях принимается равной нулю. Значительная часть унаследованных от породы минералов в современных почвах сформировалась при значительно более высоких температурах и давлении, чем те, которые сейчас имеют место на земной поверхности, и их ΔH отражает минимальную энергию связи в кристаллах для условий высоких T и P . Образование вторичных продуктов по исходным минералам в процессе выветривания сопровождается снижением величины ΔH и повышением энтропии ΔS (Karathanasis, 2002).

Суммарный эффект изменения энтальпии и энтропии выражается в изменении свободной энергии системы (ΔG):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.3.)$$

При температурах, имеющих место на земной поверхности, направление химических реакций определяется в большей мере изменением энтальпии ΔH , чем величиной ΔS , а при высоких температурах — изменением энтропии. Таким образом, изменение энтальпии и энтропии являются основными движущими силами химических реакций.

Самопроизвольно совершаются только те реакции, для которых $\Delta G < 0$, т. е. снижение энтальпии не компенсируется увеличением энтропии. С приближением к состоянию равновесия изменение энтропии и энтальпии становятся соизмеримыми, и $\Delta G \rightarrow 0$. В состоянии равновесия $\Delta G = 0$, скорости прямой и обратной реакции равны друг другу, и система не способна совершать какую-либо работу без дополнительного поступления энергии извне.

Не существует методов измерения абсолютных величин энтальпии и свободной энергии системы. Поэтому для каждого вещества выбирают некоторое состояние, которое считают стандартным, и им пользуются при оценке изменения энтропии и свободной энергии системы. Для удобства считают, что вещество находится в стандартном состоянии при $T = 25^\circ\text{C}$ (298,15 K) и $P = 0,101\text{ MPa}$ (1 атм.).

Изменение стандартной свободной энергии химической реакции (ΔG°) представляет собой разность между суммой стандартных свободных энергий образования продуктов реакции в стандартном состоянии и суммой стандартных свободных энергий образования реагентов в стандартном состоянии

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^\circ_{\text{образования продуктов реакции}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{образования реагентов}} \quad (7.4)$$

На основании уравнения (7.3):

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = (\sum \Delta H^\circ_{\text{образования продуктов реакции}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{образования реагентов}}) - T(\sum \Delta S^\circ_{\text{образования продуктов реакции}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{образования реагентов}}) \quad (7.5)$$

Изменение стандартной свободной энергии реакции связано с константой равновесия известным соотношением:

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = -RT \ln K_{\text{равн.}} \quad (7.6)$$

где R — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(градус Кельвина·моль), T — стандартная температура (298°K), $K_{\text{равн.}}$ — константа равновесия. Если выразить $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$ в килоджоулях/моль, получаем выражение для константы равновесия:

$$\log K_{\text{равн.}} = (-\Delta G^\circ_{\text{реакции}})/5,708 \quad (7.7)$$

Поскольку многие реакции в природных средах далеки от условий равновесия и происходят не при стандартных условиях T и P , реальное изменение стандартной свободной энергии $\Delta G_{\text{реакции}}$ правильнее записать как:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta G^\circ_{\text{реакции}} + RT \ln Q \quad (7.8)$$

где Q — реально существующее произведение активностей ионов в данном растворе. После подстановки уравнения (7.7) в (7.8) получаем:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = -RT \ln K + RT \ln Q \text{ или } \Delta G_{\text{реакции}} = RT \ln \frac{Q}{K_{\text{равн.}}} \quad (7.9)$$

В условиях равновесия $\Delta G_{\text{реакции}} = 0$, и уравнение (7.8) сокращается до:

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = RT \ln Q, \text{ причем численные значения } Q \text{ и } K_{\text{равн.}} \text{ совпадают.}$$

Когда $Q/K_{\text{равн.}} > 1$, $\Delta G_{\text{реакции}} > 0$, и реакция самопроизвольно не может протекать слева направо, т. к. раствор пересыщен по отношению к продукту реакции. При $Q/K_{\text{равн.}} < 1$, $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$, и реакция самопроизвольно протекает слева направо, т. к. раствор недонасыщен по отношению к продуктам реакции. Величину $Q/K_{\text{равн.}}$ в численной и или логарифмической форме называют **индексом насыщенности**.

Величины ΔG° , ΔH° и ΔS° образования для большинства минералов и продуктов их растворения, а также величины констант равновесия для многих протекающих в природе реакций можно найти в соответствующих справочниках и руководствах (Гаррелс, Крайст, 1968, Булах, 1974, Lindsay, 1979 и др.) и базах данных (Wagman et al, 1982, цит. по Karathanasis, 2002).

Принципы термодинамического описания окислительно-восстановительных процессов. Многие происходящие в природе реакции сопровождаются изменением степени окисленности ряда химических элементов, т. е. переносом электронов. Непосредственно измеряемым показателем, который характеризует окислительно-восстановительное состояние системы, является окислительно-восстановительный потенциал E_h , который представляет собой выраженную в милливольт-

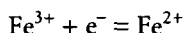
тах разность потенциалов между платиновым электродом и стандартным водородным электродом в растворе. Активность электронов, выраженная в единицах pe^- , связана с величиной Eh следующим соотношением:

$$pe^- = (F)(Eh)/2,303RT \quad (7.10)$$

где F — константа Фарадея, равная $96,42$ кДж/(вольт·г), R — газовая постоянная ($8,314 \cdot 10^{-3}$ кДж/градус К·моль), T — абсолютная температура, $2,303$ — коэффициент пересчета натуральных логарифмов в десятичные. При 25°C :

$$pe^- = 16,9Eh \text{ (вольт)} \text{ или } pe^- = 0,0169Eh \text{ (милливольт)} \quad (7.11)$$

Активность электронов можно рассматривать как активность любого другого реагента или продукта реакции. Ниже дан пример термодинамических расчетов для реакции восстановления Fe (Karathanasis, 2002):



$$K_{\text{равн.}} = (Fe^{2+})/[(Fe^{3+})(e^-)] = 10^{13,04}$$

(выражения в круглых скобках соответствуют активностям компонентов)

$$\log K_{\text{равн}} = \log (Fe^{2+}) - \log (Fe^{3+}) + pe^- = 13,04$$

$$pe^- = 13,04 - \log[(Fe^{2+})/(Fe^{3+})]$$

Это значит, что при данном значении окислительно-восстановительного потенциала отношение $(Fe^{2+})/(Fe^{3+})$ в растворе будет постоянным и что при величине этого отношения, равной 1, $pe^- = 13,04$.

В окислительно-восстановительных реакциях изменение стандартной свободной энергии связано с окислительно-восстановительным потенциалом следующей зависимостью для стандартных условий:

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = -nFE^\circ, \quad (7.12)$$

Для реально протекающих реакций:

$$Eh = E^\circ - (RT/nF)\ln Q \quad (7.13)$$

где n — число молей электронов, участвующих в реакции, F — константа Фарадея, E° — потенциал стандартного электрода.

7.3. Пример построения диаграмм термодинамической устойчивости минералов

Представим себе систему, в которой одновременно происходят следующие реакции с участием кварца, аморфной SiO_2 , гиббсита, каолинита и воды (Karathanasis, 2002):

1. $\text{SiO}_{2(\text{кварц})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0 (\text{раствор})$
2. $\text{SiO}_{2(\text{аморфн.})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0 (\text{раствор})$
3. $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{гиббсит})} + 3\text{H}^+ = \text{Al}_3^+ (\text{раствор}) + 3\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}_3^+ (\text{раствор}) + 2\text{H}_4\text{SiO}_4^0 (\text{раствор}) + \text{H}_2\text{O}$

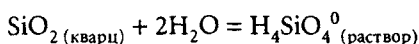
Таблица 7.1

Значения ΔG° для некоторых компонентов системы
в кДж/моль (по Sadiq, Lindsay, 1979, цит. по Rai, Kittrick, 1989,
для $\text{SiO}_{2\text{ аморфной}}$ — по Karathanasis, 2002)

H_2O (жидкость)	SiO_2 (кварц)	SiO_2 (аморфн.)	H_4SiO_4^0 (раствор)	Al^{3+} (раствор)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (каолинит)
-237,1	-856,9	-849,5	-1308,3	-490,8	-1156,3	-3789,6

Пользуясь приведенными в табл. 7.1 величинами стандартных свободных энергий образования реагентов и продуктов реакции, рассчитываем для каждой из реакций величины изменения стандартной свободной энергии по уравнению (7.4) и $\log K$ по уравнению (7.7).

1. Для реакции



$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = (-1308,3 \text{ кДж/моль}) - (-856,9 \text{ кДж/моль}) -$$

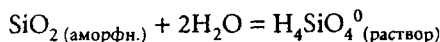
$$-2(-237,1 \text{ кДж/моль}) = 22,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\log K = -(22,8)/(5,708) = -4,00;$$

Предполагая, что активности кварца в твердой фазе и воды равны 1, пишем уравнение для константы реакции (в круглых скобках — активности компонентов):

$$K = (\text{H}_4\text{SiO}_4^0); \log K = \log (\text{H}_4\text{SiO}_4^0) = (-4,0) \quad (7.14)$$

2. Для реакции



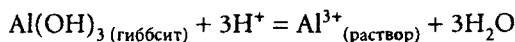
$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = (-1308,3 \text{ кДж/моль}) - (-849,5 \text{ кДж/моль}) - 2(-237,1 \text{ кДж/моль}) = (15,4) \text{ кДж/моль};$$

$$\log K = -(15,4)/(5,708) = (-2,70)$$

Предполагая, что активности аморфной SiO_2 в твердой фазе и воды равны 1, пишем уравнение для константы реакции (в круглых скобках — активности компонентов):

$$K = (\text{H}_4\text{SiO}_4^0); \log K = \log (\text{H}_4\text{SiO}_4^0) = (-2,70) \quad (7.15)$$

3. Для реакции



$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = (-490,8 \text{ кДж/моль}) + 3(-237,1 \text{ кДж/моль}) - (-1156,3 \text{ кДж/моль}) = -45,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\log K = -(-45,8)/(5,708) = (+8,04)$$

Предполагая, что активности гиббсита в твердой фазе и воды равны 1, пишем уравнение для константы реакции (в круглых скобках — активности компонентов):

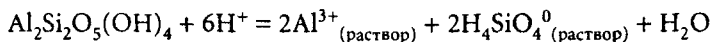
$$(\text{Al}^{3+})/(\text{H}^+)^3 = K;$$

$$\log (\text{Al}^{3+}) - 3\log (\text{H}^+) = \log K = 8,04;$$

делим на 3 правую и левую части уравнения, и после перестановки получаем:

$$\text{pH} + 1/3 \log (\text{Al}^{3+}) = 2,68. \quad (7.16)$$

4. Для реакции:



$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = 2(-490,8 \text{ кДж/моль}) + 2(-1308,3 \text{ кДж/моль}) + (-237,1) - (-3789,6 \text{ кДж/моль}) = -45,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{Log } K = -(-45,7)/(5,708) = (+8,00).$$

Предполагая, что активности каолинита в твердой фазе и воды равны 1, пишем уравнение для константы реакции (в круглых скобках — активности компонентов):

$$K = [(Al^{3+})^2(H_4SiO_4)^2]/(H^+)^6;$$

$$2\log(Al^{3+}) + 2\log(H_4SiO_4^0) + 6pH = \log K = (+8,00);$$

делим на 6 правую и левую части уравнения, и после перестановки получаем:

$$pH + \frac{1}{3}\log(Al^{3+}) = -\frac{1}{3}\log(H_4SiO_4) + 1,33. \quad (7.17)$$

Уравнения (7.14), (7.15), (7.16) и (7.17) можно представить себе как уравнения прямых и нанести их на график, построенный в координатах: по ординате — $(pH + \frac{1}{3}\log(Al^{3+}))$, по абсциссе — $\log(H_4SiO_4)$. Такой график представлен на рис. 7.1. Прямые линии на графике соответствуют растворимости кварца, аморфной SiO_2 , гиббсита и каолинита в состоянии равновесия в системе твердая фаза-раствор при стандартных условиях. Поскольку в кристаллических решетках кварца и аморфной SiO_2 алюминий отсутствует, растворимость этих минералов не зависит от активности иона Al^{3+} в растворе и изображена прямыми, параллельными оси ординат. Растворимость гиббсита не зависит от активности $(H_4SiO_4^0)$, т. к. Si не входит в кристаллическую решетку гиббсита, поэтому соответствующая прямая параллельна оси абсцисс.

Из графика следует, что при величине $\log(H_4SiO_4^0) < (-4)$ реакция растворения кварца пойдет слева направо, т. к. раствор будет недонасыщен по кварцу, а при величине $\log(H_4SiO_4^0) > (-4)$ — справа налево, т. к. раствор будет пересыщен по кварцу. При величине $\log(H_4SiO_4^0) = (-4)$ скорости прямой и обратной реакции равны, и в системе установится состояние равновесия.

Точка пересечения прямых, соответствующих растворимости кварца, гиббсита и каолинита, отвечает состоянию равновесия в системе твердая фаза—раствор по всем трем компонентам. При одновременном соблюдении условий $(pH + \frac{1}{3}\log(Al^{3+})) > 2,68$ и $\log(H_4SiO_4) > (-4,00)$ наиболее устойчивым компонентом является каолинит.

При построении диаграмм растворимости следует принимать во внимание, что справочные данные величин констант реакций приводятся, как правило, для стандартных условий — т. е. для $T = 298^\circ K$ ($25^\circ C$) и $P = 0,101$ МПа (1 атм.). При использовании этих диаграмм для описания реальных почвенных систем величины констант и свободных энергий образования компонентов и продуктов реакций необходимо пересчитывать с учетом реальных значений температуры и давления, что следует из уравнения (7.6).

7.4. Пример оценки термодинамической устойчивости минералов при известном составе почвенного раствора

На рис. 7.2., взятом из работы Каратанасиса (Karathanasis, 2002), приведена диаграмма растворимости некоторых широко распространенных минералов, построенная в тех же координатах, что и график 7.1. Дополнительно к каолиниту, кварцу, аморфной SiO_2 и гиббситу, на эту диаграмму нанесены еще три прямые, соответствующие состоянию равновесия в системе твердая фаза—раствор для монтмориллонита и двух почвенных хлоритов, образованных по вермикулиту и монтмориллониту. Уравнения этих прямых были получены путем таких же термодинамических расчетов, как и уравнения прямых на графике 7.1, но для каолинита было взято другое значение константы равновесия реакции. Это связано с ранее установленными отличиями почвенного каолинита от стандартного образца, данные для которого были использованы при построении графика на рис. 7.1.

На график нанесены точки, соответствующие реальным величинам ($\text{pH} + \frac{1}{3} \log (\text{Al}^{3+})$) и $\log (\text{H}_4\text{SiO}_4^0)$ в почвенных растворах, полученных из почв, отнесенных по американской классификации к одному таксону — юдалтам (приблизительный аналог красноземов и желтоземов в отечественной классификации). Почвы развиты в разных

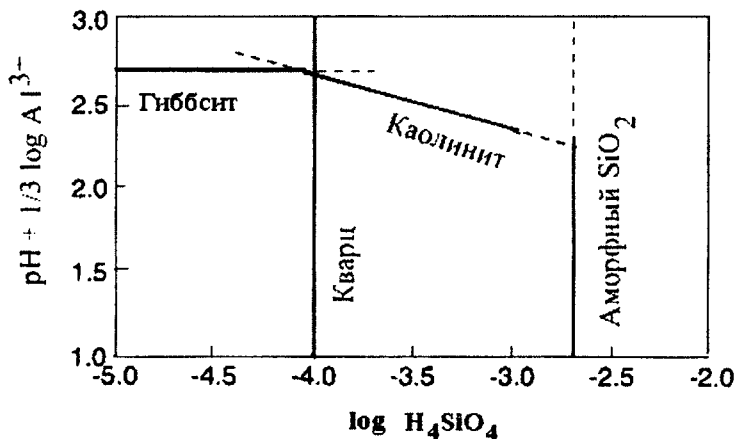


Рис. 7.1. Диаграмма растворимости кварца, аморфного SiO_2 , гиббсита и каолинита, построенная в координатах $(\text{pH} + \frac{1}{3} \log \text{Al}^{3+})$ и $\log \text{H}_4\text{SiO}_4^0$. (Составлено по Karathanasis, 2002)

географических регионах на различных почвообразующих породах и поэтому имеют разный состав глинистых минералов. Почвенные растворы получали методом центрифугирования, в них определяли pH и концентрацию элементов, после чего рассчитывали активности частиц (Al^{3+}) и (H_4SiO_4^0) по программе GEOCHEM.

Из графика следует, что при одном и том же значении активности (H_4SiO_4^0) с увеличением ($\text{pH} + 1/3 \log (\text{Al}^{3+})$) термодинамически устойчивыми становятся последовательно гиббсит, почвенный хлорит, образованный по вермикулиту, каолинит, почвенный хлорит, образованный по монтмориллониту, монтмориллонит. При постоянном значении в растворе ($\text{pH} + 1/3 \log (\text{Al}^{3+})$), превышающем растворимость гиббсита, по мере возрастания активности (H_4SiO_4^0) термодинамически устойчивыми последовательно становятся почвенный хлорит, образованный по вермикулиту, каолинит, кварц, почвенный хлорит, образованный по монтмориллониту, монтмориллонит, аморфная SiO_2 .

Из рис. 7.2 видно, что в целом точки, соответствующие составу почвенного раствора из почв порядка алтисолов каолинитового и монтмориллонитового состава находятся вблизи прямых растворимости именно этих минералов. Это значит, что процессы осаждения каолинита и монтмориллонита в почвах соответствующего состава контролируют уровень активности частиц (Al^{3+}) и (H_4SiO_4^0) в растворе. Вместе с тем, большая часть экспериментальных точек, хотя и находится вблизи прямых растворимости минералов, не попадает точно на теоретически рассчитанные прямые. Это может быть связано с влиянием ряда факторов — отсутствием равновесия в системе твердая фаза почвы — раствор в момент получения раствора, отсутствием точной информации о константах для отдельных почвенных компонентов, неполной информацией о составе почвенного раствора. Возможно также, что в некоторых случаях уровень активности этих частиц в растворе контролируется реакцией осаждения-растворения почвенных хлоритов, которые присутствуют в составе твердой фазы большинства исследованных образцов, хотя и не являются преобладающим компонентом тонкодисперсных фракций.

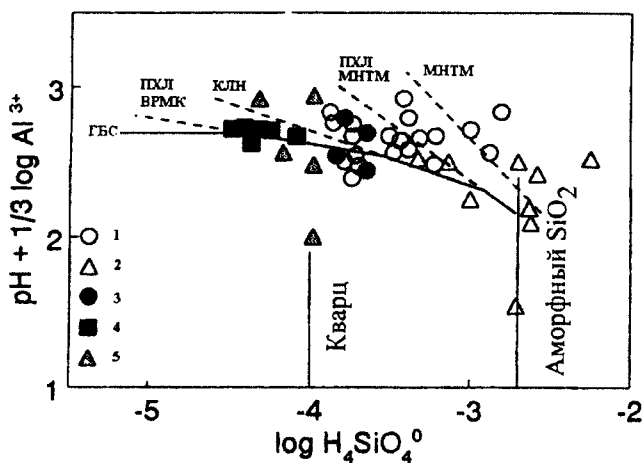


Рис. 7.2. Диаграмма растворимости кварца, аморфного SiO_2 , гиббсита (ГБС), каолинита (КЛН), монтмориллонита (МНТМ), почвенного хлорита, образованного по вермикулиту (ПХЛ ВРМК) и почвенного хлорита, образованного по монтмориллониту (ПХЛ МНТМ), построенная в координатах $(\text{pH} + \frac{1}{3} \log \text{Al}^{3+})$ и $\log \text{H}_4\text{SiO}_4^0$. Значки на диаграмме соответствуют экспериментально определенным значениям активностей ионов в растворах из почв разного минералогического состава: 1 — состав кварц-каолинитовый; 2 — состав монтмориллонитовый; 3 — состав смешанный; 4 — состав каолинитовый; 5 — состав каолинитовый (Составлено по Karathanasis, 2002)

- Абрамова М. М. Материалы к характеристике подзолистых и дерново-подзолистых почв. В сб. «Микроорганизмы и органическое вещество почв». М.: Изд. АН СССР, 1961. С. 209–260.
- Айдинян Р. Х. Извлечение ила из почв. М., 1960.
- Александровский А. Л. Эволюция почв Восточной Европы на границе между лесом и степью. В кн. «Естественная и антропогенная эволюция почв», Пушкино, 1988. С. 82–94.
- Александровский А. Л. Эволюция почв Восточно-Европейской равнины в голоцене. М.: Наука, 1983. 150 с.
- Алексеев В. Е. Минералогия почвообразования в степной и лесостепной зонах Молдовы. Диагностика, параметры, факторы, процессы. Кишинев, 1999. 240 с.
- Алексеев В. Е., Шурыгина Е. А. Содержание и распределение кварца в профилях черноземов Молдавии. Почвоведение. 1971. № 4. С. 16–22.
- Ахтырцев Б. П. Лесные почвы ЦЧО. В кн. «Лес и почва». Красноярск: Красноярское кн. изд-во, 1968. С. 167–174.
- Ахтырцев Б. П., Вальков В. Ф. Сравнительная характеристика серых лесных почв Северо-западного Кавказа и Среднерусской возвышенности. Почвоведение. 1975. № 2. С. 5–14.
- Ахтырцев Б. П., Щетинина А. С. Изменение серых лесных почв Среднерусской лесостепи в процессе сельскохозяйственного освоения. Саранск: Изд. Мордовского университета, 1969. 164 с.
- Барбер С. А. Биологическая доступность питательных веществ в почве. М.: Агропромиздат, 1988. 376 с.
- Белоусова Н. И. Формы миграции вещества в горных почвах и ландшафтах северной тайги. В кн. Типологические аспекты изучения поведения вещества в геосистемах. Иркутск: Наука, 1973. С. 82–91.
- Белоусова Н. И., Соколова Т. А., Тяпкина Н. А. Профильная дифференциация глинистых минералов в подзолистых альфегумусовых почвах на гранитах. Почвоведение. 1973. № 11. С. 116–133.
- Берг Л. Г., Николаев А. В., Роде Е. Я. Термография. М.: Изд-во АН СССР, 1944. 176 с.
- Беркгаут В. В., Верба М. Н. Выветривание силикатов в почвах и миграция кремния в речных и подземных водах гумидных областей. Почвоведение. 1987. № 1. С. 88–97.
- Борзенко С. Г., Дронова Т. Я., Колесников А. В., Соколова Т. А., Толпешта И. И., Сиземская М. Л. Химико-минералогическая характеристика солончакового солонца и лугово-каштановой почвы. Вестник МГУ. Серия 17. Почвоведение. 2003. № 3. С. 3–8.

- Бреслер Э., Макнил Б. Л., Картер Д. Л. Солончаки и солонцы. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 296 с.
- Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. Ленинград: Недра, Ленинградское отделение, 1974. 182 с.
- Бызова Е. В. Сравнительное химико-минералогическое изучение подзолистых почв, подбуров и буроземов (на примере почв Сихотэ-Алинского заповедника). Автореферат диссерт. канд. биол. наук. М., 1988. 20 с.
- Бызова Е. В., Соколова Т. А., Синани Т. И. Аморфные и слабоокристаллизованные компоненты тонких фракций почв юга Дальнего Востока. Почвоведение. 1989. № 8. С. 72–84.
- Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д. Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов. Успехи химии, 1977. Т. XLVI. Вып. 8. С. 1488–1511.
- Водяницкий Ю. Н., Добровольский В. В. Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. М., 1998. 217 с.
- Воробьева Л. А. Химический анализ почв. М.: Изд. МГУ, 1998. 272 с.
- Воронин А. Д. Основы физики почв. М.: Изд. МГУ, 1986. 245 с.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 370 с.
- Гедройц К. К. Избранные сочинения. Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв. М.: Сельхозгиз, 1955. Т. 1. 559 с.
- Гедройц К. К. Осолодение почв. Изд. Носовской сельскохозяйственной опытной станции. Вып. 44. 1926. С. 1–48.
- Гедройц К. К. Почвенный поглощающий комплекс и почвенные поглощенные катионы как основа генетической почвенной классификации. М.: Наука, 1975. 637 с.
- Геннадиев А. Н., Соколова Т. А. Направление и скорость глинообразования в некоторых почвах Приэльбрусья. Почвоведение. 1977. № 6. С. 121–130.
- Георгиевский А. В. К вопросу о подзоле. Материалы по изучению русских почв. Вып. 4. СПб., 1888. С. 1–48.
- Герасимов И. П. Глеевые псевдоподзолы центральной Европы и образование двучленных покровных наносов. Изв. АН СССР. Сер. географ., 1959. № 3. С. 20–30.
- Герасимов И. П. Почвы центральной Европы и связанные с ними вопросы физической географии. М.: Изд. АН СССР, 1960. 143 с.
- Герасимова М. И., Губин С. В., Шоба С. А. Микроморфология почв природных зон СССР. Пушкино, 1992. 215 с.
- Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М.: Недра, 1966. Т. 1, 2.
- Гинзбург И. И. О стадийном выветривании слюд и хлоритов. В кн. «Минералогия и петрография». М.: Изд. АН СССР, 1954.
- Гинзбург И. И., Беляцкий В. В., Матвеева Л. А., Нужденковская Т. С. Разложение минералов органическими кислотами. Сб. «Экспериментальное исследование по разложению минералов органическими кислотами» М.: Наука, 1968. С. 18–65.
- Глазовская М. А., Лебедев Н. П., Геннадиев А. Н. Опыт анализа генетического профиля сильноподзолистой почвы на покровном суглинке. В кн. «Геохимические и почвенные аспекты в изучении ландшафтов». М.: Изд. МГУ, 1975. С. 5–25.
- Глинка К. Д. Деградация и подзолистый процесс. Почвоведение. 1924. № 3–4. С. 29–39.
- Глинка К. Д. Почвоведение. М.–Л.: Сельхозгиз, 1931. 612 с.

- Гоголев А. И. Морфологический и сравнительно-географический анализ почв с глинисто-дифференцированным профилем. Автореф. диссерт. канд. с.-х. наук. М., 1986. 24 с.
- Гоголев А. И., Дронова Т. Я., Соколова Т. А., Таргульян В. О. Процессы преобразования глинистого материала в почвах с глинисто-дифференцированным профилем разных природных зон. Почвоведение. 1996. № 11. С. 1367–1375.
- Горбунов Н. И. Минералогия и физическая химия почв. М.: Наука, 1978. 293 с.
- Горбунов Н. И., Прусинкевич З., Градусов Б. П. Образование глинистых минералов в подзолистых почвах на песчаных породах разного возраста. Почвоведение. 1963. № 8. С. 48–57.
- Градобоев Н. Д., Семендяева Н. В., Зубарева Р. Д. Минералогический состав солонцов Омской области. Тр. Омского СХИ им. Кирова. 1970. Т. 87. С. 19–30.
- Градусов Б. П. География и генезис каолиновых минералов в почвообразующих породах и в почвах. Сб. Проблемы почвоведения. М.: Наука, 1982. С. 176–178.
- Градусов Б. П. Зависимость между значениями d/n базальных рефлексов и содержанием слюистых пакетов в смешанослойных образованиях слюда-сметитового типа. Литология и полезные ископаемые. 1971. № 6. С. 152–155.
- Градусов Б. П. Минералы со смешанослойной структурой в почвах. М.: Наука, 1976. 128 с.
- Градусов Б. П. Об изменении слоистых силикатов в кислых таежных почвах. Почвоведение. 1972. № 11. С. 101–113.
- Градусов Б. П. Смешанослойные минералы и генезис почв подзолистого типа. Научн. докл. высш. школы. Биологич. науки. 1970. № 3. С. 114–120.
- Градусов Б. П., Счастлива Л. С., Чижикина Н. П. Глинистые минералы серых лесных почв лесной зоны и лесостепи. Тр. Петергофского биол. ин-та. Л.: Изд. Ленингр. ун-та, 1974. Т. 23. С. 181–203.
- Градусов Б. П., Чижикина Н. П. Структурно-генетические группы смектитового компонента почвы. В: Проблемы почвоведения. М.: Наука, 1978. С. 265–271.
- Грати В. П. Лесные почвы Молдавии и их рациональное использование. Кишинев: Изд. Штиинца, 1977. 136 с.
- Грати В. П. Природа текстурной дифференциации лесных почв Молдавии. Почвоведение. 1975. № 8. С. 15–19.
- Григорьева Е. Е. Минералы группы почвенных хлоритов в почвах Нечерноземной зоны и их влияние на почвенные свойства. Автореферат диссертации на соискание кандидата биологических наук. М., 1984.
- Григорьева Е. Е., Соколова Т. А., Сорина В. Б., Сиани Т. И. Минералы группы почвенных хлоритов в подзолистых почвах. Почвоведение. 1986. № 2. С. 94–104.
- Дементьева Т. Г. Химико-минералогические особенности почв солонцового комплекса пустынно-степного Заволжья. Почвоведение. 1975. № 4. С. 98–112.
- Дмитриев Е. А. Математическая статистика в почвоведении. М.: МГУ, 1995. 320 с.
- Добровольский Г. В., Шоба С. А. Растровая электронная микроскопия почв. М.: Изд. МГУ, 1978. 142 с.
- Добровольский Г. В., Урусева И. С. География почв. М.: Изд. МГУ, 2004. 458 с.
- Добычин Д. П., Каданер Л. И., Серпинский В. В., Буркат Т. М., Ганелина Е. Ш., Лобов Б. И. Физическая и коллоидная химия. М.: Просвещение, 1986. 464 с.
- Докучаев В. В. К учению о зонах природы. Соч. М.–Л.: Изд. АН СССР, 1951. Т. 6.

- Докучаев В. В. О подзоле. Тр. Вольного Экономического Общества. Т. 17. Вып. 2. 1880. С. 142–150.
- Дриц В. А., Коссовская А. Г. Геокристаллохимия пороодообразующих диоктаэдрических смектитов. Литология и полезные ископаемые. 1980. № 1. С. 84–114.
- Дриц В. А., Сахаров Б. А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.
- Дьяконов Ю. С. О прямой расшифровке рентгенограмм смешанослойных минералов при помощи методов преобразования Фурье. Рентгенография минерального сырья. М., 1962. Вып. 1. С. 97–107.
- Елькина Д. М., Чижикова Н. П. Глинистые минералы песчаных почв Мещерской низменности. Наун. докл. высш. школы. Биологические науки. 1974. № 10. С. 120–127.
- Забоева И. В. Почвы и земельные ресурсы Коми АССР. Сыктывкар: Коми кн. изд-во, 1975. 344 с.
- Завалишин А. А. К вопросу о генезисе почв заповедника «Тульские засеки». Л.: Наука, 1973а. С. 60–78.
- Завалишин А. А. О соотношении процессов выноса и накопления в оподзоленных почвах лесостепи. Л.: Наука, 1973б. С. 12–60.
- Зайдельман Ф. Р. Подзоло- и глееобразование. М.: Наука, 1974. 204 с.
- Зайдельман Ф. Р. Процесс глееобразования и его роль в формировании почв. М.: Изд. МГУ, 1998. 300 с.
- Зайдельман Ф. Р., Соколова Т. А., Нарокова Р. П. Изменение содержания, химического и минералогического состава илистой фракции трех почвообразующих пород под влиянием оглеения в условиях модельного опыта. Вестник МГУ. Серия 17. Почвоведение. 1978. №1. С. 46–53.
- Зонн С. В. Железо в почвах (генетические и географические аспекты). М.: Наука, 1982. 207 с.
- Зонн С. В. О процессах подзоло- и псевдоподзолообразования и проявление последнего в почвах СССР. Почвоведение. 1969. №3. С. 3–11.
- Зонн С. В., Травлев А. П. Алюминий. Роль в почвообразовании и влияние на растения. Днепропетровск: Изд. ДГУ, 1992. 224 с.
- Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. С. 399.
- Караваева Н. А., Соколова Т. А., Целищева Л. К. Почвообразовательные процессы и эволюция гидрогенных почв подтайги — южной тайги Западной Сибири. В сб. «Процессы почвообразования и эволюция почв». М.: Наука, 1985. С. 139–202.
- Кауричев И. С., Ноздрунова Е. М. Общие черты генезиса почв временного избыточного увлажнения. В кн. «Новое в теории оподзаливания и осолодения почв». М.: Наука, 1964. С. 45–61.
- Кирышин В. И., Овчаренко М. М., Кончиц В. А., Черников В. А. Минералогический состав почв черноземно-солонцового комплекса Северного Казахстана. Сб. «Вопросы генезиса, мелиорации и охраны почв Северного Казахстана». 1972. С. 27–54.
- Кирышин А. В., Соколова Т. А., Дронова Т. Я. Минералогический состав тонкодисперсных фракций подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почв на

- двучленных отложениях Центрального Лесного Заповедника. Почвоведение. 2002. № 11. С. 1359–1370.
- Классификация почв России. М., 2000. 236 с.
- Ковда В. А. Солончаки и солонцы. М.– Л.: Изд. АН СССР, 1937. 246 с.
- Козлова О. Н., Дронова Т. Я., Соколова Т. А. О буферных реакциях при взаимодействии тонкодисперсных фракций подзолистых почв с кислыми осадками. Почвоведение. 1999. № 6. С. 721–726.
- Корнблум Э. А. Гидрохимические условия образования почв солонцовых комплексов и солодей. Почвоведение. 1981. № 6. С. 5–15.
- Корнблум Э. А. Прогноз изменений глинистых минералов почв сухих и пустынных степей СССР при длительной культуре риса. «Проблемы почвоведения». М.: Наука, 1978. С. 279–284.
- Корнблум Э. А., Дементьева Т. Г. Химико-минералогические особенности лиманных солодей сухостепного Заволжья. Почвоведение. 1976. № 8. С. 107–121.
- Корнблум Э. А., Дементьева Т. Г., Дронова Т. Я. Аллофанонды и судьба магнийсодержащих минералов в почвах солонцового комплекса и солодях пустынно-степного Заволжья. Почвоведение. 1977. № 6. С. 106–120.
- Корнблум Э. А., Дементьева Т. Г., Зырин Н. Г., Бирин А. Г. Изменение глинистых минералов при образовании южного и слитого черноземов, лиманной солоди и солонца. Почвоведение. 1972. № 1. С. 107–114.
- Корнблум Э. А., Дементьева Т. Г., Зырин Н. Г., Бирин А. Г. Некоторые особенности процессов передвижения и преобразования глинистых минералов при образовании южного и слитого черноземов, лиманной солоди и солонца. Почвоведение. 1972. № 5. С. 107–120.
- Корягина И. В., Соколова Т. А. Изучение почвенных хлоритов с применением различных вытяжек. Вестник МГУ. Серия 17. Почвоведение. 1978. № 3. С. 47–58.
- Кремер А. М. Микростроение сильноподзолистой почвы и передвижение глинистых суспензий. Почвоведение. 1969. № 6. С. 28–36.
- Кринари Г. А. О возможности использования ориентированных препаратов для регистрации небазальных отражений в тонкодисперсных слоистых силикатах. Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975. С. 132–138.
- Крыщенко В. С., Вигутова А. Я., Рязанова Э. Ф. Изменение минеральной части предкавказских террасовых черноземов при орошении. Почвоведение. 1991. № 8. С. 90–99.
- Куйбышева И. П. Влияние содержания и состава тонкодисперсных фракций на калийное состояние серых лесных почв. Автореферат диссерт. канд. биол. наук. М., 1985. 25 с.
- Лебедев В. И. Некоторые кристаллохимические закономерности образования глинистых минералов в свете системы ионно-атомных радиусов. Вестник ЛГУ. Серия Геология. 1972. № 6. С. 28–36.
- Лебедева И. И., Семина Е. В. Почвы Центрально-Европейской и Средне-Сибирской лесостепи. М.: Колос, 1974. 231 с.
- Макеев А. О., Беркгаут В. В. Выветривание силикатов как источник минерального питания растений (на примере почв с текстурно-дифференцированным профилем Коми АССР). Почвоведение. 1989. № 2. С. 35–44.

- Мартынов В. П., Соколова Т. А. Почвенные хлориты как один из факторов гидролитической кислотности. Вестник МГУ. Серия 17. Почвоведение. № 2. С. 55–59.
- Матвеева Л. А., Соколова Е. И., Рождественская З. С. Экспериментальное изучение выноса Al в зоне гипергенеза. М.: Наука, 1975. 167 с.
- Мера О. П., Джексон М. Л. Удаление окислов железа из почв и глин при помощи дитионит-лимоиной системы с буферным раствором карбоната натрия. Кора выветривания. Вып. 5. М.: Изд. АН СССР, 1963. С. 389–398.
- Минералы. Том 4. М.: Наука, 1992. 600 с.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957.
- Морякова Л. А., Травникова Л. С. Характеристика высокодисперсной части некоторых солонцов Воронежской области. Тр. Почвенного Института им. Докучаева М., 1972. С. 127–132.
- Никитин Е. Д., Градусов Б. П. Глинистые минералы в почвах таежно-лесных ландшафтов Западной Сибири. Вестник МГУ. Сер. 17. Почвоведение. 1977. № 4. С. 38–47.
- Николаева Т. И. Высокодисперсные минералы и калийное состояние черноземов и каштановых почв Восточной Сибири (на примере почв Бурятской АССР). Автореф. канд. биол. наук. М.: Изд. МГУ, 1988. 25 с.
- Орлов Д. С. Химия почв. М.: Изд. МГУ, 1992. 400 с.
- Павленко И. А. Лесостепные почвы нагорных дубрав правобережья р. Ворсклы и их происхождение. Тр. Почвеного ин-та им. Докучаева. 1955. Т. 16. С. 191–287.
- Пилюян Г. О., Вальдшихина Е. П. Термический анализ минералов из группы каолинита и галлуазита. В кн. Термоаналитические исследования в современной минералогии. М.: Наука, 1970. С. 131–206.
- Половицкий И. Я., Володин В. М. Минералогический состав высокодисперсной части почв Северного Казахстана. Труды ЦСХИ. Т. 8. Вып. 3. Целиноград, 1970. С. 3–43.
- Пономарева В. В. Теория подзолообразовательного процесса. М.–Л., 1964. 378 с.
- Порай-Кошиц М. Л. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. II. М.: Изд. МГУ, 1960. 632 с.
- Приходько В. Е. Орошаемые степные почвы: функционирование, экология, продуктивность. М.: Интеллект, 1996. 180 с.
- Приходько В. Е., Соколова Т. А., Дронова Т. Я. Влияние орошения на глинистые минералы черноземов Поволжья. Вестник МГУ. Серия 17. Почвоведение. 1998. № 3. С. 3–8.
- Прокошев В. В., Дерюгин И. П. Калий и калийные удобрения (Практическое руководство). М., 2000. 184 с.
- Пушкарковский Д. Ю. Рентгенография минералов. М.: Геоинформмарк, 2000. 296 с.
- Пчелкин В. У. Почвенный калий и калийные удобрения. М.: Колос, 1966. 336 с.
- Рентгеновские методы исследования и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965. 600 с.
- Рентгенография основных типов породообразующих минералов. Л.: Недра, Ленинградское отделение, 1983. 359 с.
- Решетина Т. В. Агрофизическая характеристика почв подовых понижений в подзоне

- распространения южных черноземов как возможных объектов орошения. Автореферат диссерт. канд. биол. наук. М., 1992. 24 с.
- Роде А. А. Подзолообразовательный процесс. М.—Л.: Изд. АН СССР, 1937. 454 с.
- Роде А. А., Польский М. Н. Почвы Джаныбекского стационара. Тр. Почвенного Института им. В. В. Докучаева. Т. LVI. М.: Изд. АН СССР, 214 с.
- Роде А. А., Ярилова Е. А., Рашевская И. М. Генетические особенности профиля лиманной солоди. В кн. «Новое в теории оподзоливания и осолодения почв». М.: Наука, 1964. С. 62–95.
- Родин Л. Е., Базилевич Н. И. Динамика органического вещества и биологический круговорот в основных типах растительности. М.—Л.: Наука, 1965. 252 с.
- Романенков В. А. Изменение почвенного поглощающего комплекса солончаковых солонцов Северного Прикаспия под влиянием мелиорации (на примере почв Джаныбекского стационара). Автореферат диссерт. канд биол. наук. М., 1991. 25 с.
- Романенков В. А., Тесленко Л. Н. Гранулометрический состав и состав глинистых минералов в целинных и мелиорированных солончаковых солонцах Северного Прикаспия. Научные доклады высшей школы. Биол. науки. 1989. № 12. С. 87–92.
- Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Ленинград, Недра, Ленинградское отделение, 1975.
- Рябцев П. М., Седлухо А. П., Тихонов С. А. Изменение химико-минералогического состава дерново-палево-подзолистых почв при окультуривании. Сб. Научных Трудов Белорусской Сельскохозяйственной Академии. 1976. Т. 19. С. 11–20.
- Сизов А. П., Соколова Т. А., Дронова Т. Я. Состав и кристаллохимические особенности глинистых минералов в черноземах Ставрополя, развитых на разных материнских породах. Вестник МГУ. Серия Почвоведение. 1989. № 1. С. 21–26.
- Симонов Г. А. Методика определения кварца на дериватографе. Почвоведение. 1977. № 11. С. 134–141.
- Симонов Г. А. Состояние и эволюция минеральной массы почв. СПб.: Наука, 1993. 202 с.
- Скрябина Э. Е., Подымов Б. П. Влияние орошения на состав органо-минерального ила в черноземе обыкновенном тяжелосуглинистом. В кн. «Бонитировка, генезис и химия почв Молдавии» Кишинев: Штиинца. С. 60–69.
- Слобода А. В. Гумус и органо-минеральные коллоиды почв северо-востока Европейской части СССР. Автореф. диссерт. канд. с. х. наук. Сыктывкар, 1972. 24 с.
- Соколов И. А. Гипотеза происхождения плащеобразных покровных отложений и текстурно-дифференцированных почв ледниковых и перигляциальных ранин. В кн. «Успехи почвоведения». М.: Наука, 1986. С. 129–135.
- Соколов И. А., Макеев А. О., Турсина Т. В., Верба М. П., Ковалев Н. Г., Кулинская Е. В. К проблеме генезиса почв с текстурно-дифференцированным профилем. Почвоведение. 1983. № 5. С. 129–143.
- Соколова Т. А. Глинистые минералы в почвах гумидных областей СССР. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1985. 252 с.
- Соколова Т. А., Дронова Т. Я. О диагностике и механизме процесса оглинивания в некоторых типах почв. Почвоведение. 1983. № 7. С. 16–25.
- Соколова Т. А., Дронова Т. Я., Толпешта И. И., Иванова С. Е. Взаимодействие лесных суглинистых подзолистых почв с модельными кислыми осадками и кислотнo-основная буферность подзолистых почв. М.: Изд. МГУ, 2001. 208 с.

- Соколова Т. А., Исаенко М. А., Носов В. В., Прокошев В. В. Влияние длительного внесения калийных удобрений на катионный обмен калий-кальций в дерново-подзолистых почвах разного гранулометрического и минералогического состава. *Агрохимия*. 1999. № 4. С. 5–13.
- Соколова Т. А., Кузнецова Е. Г., Арчегова И. Б. Состав глинистых минералов тундровых кислых глеевых почв. *Почвоведение*. 1977. № 11. С. 105–115.
- Соколова Т. А., Кулагина Е. К., Павлов В. А., Царевский В. В. Опыт комплексного изучения почвенных карбонатов. В кн. *Современные физические и химические методы исследования почв*. М.: Изд. МГУ, 1987. С. 171–194.
- Соколова Т. А., Мотузова Г. В., Малинина М. С., Обуховская Т. Д. Химические основы буферности почв. М.: Изд. МГУ, 1991. 108 с.
- Соколова Т. А., Соляник Г. М. Минералогический состав илистых фракций черноземов Краснодарского края и некоторые вопросы количественного определения глинистых минералов. *Вестник МГУ. Серия 17. Почвоведение*. 1984. №1. С. 21–29.
- Соколова Т. А., Таргульян В. О. Разрушение и передвижение глинистого материала в дерново-подзолистой почве. В кн. *«Проблемы почвоведения»*. М.: Наука, 1978. С. 272–279
- Соколова Т. А., Шоба С. А., Бганцов В. Н., Чернова Г. Н. Преобразование минеральной массы в подзолистых почвах на озерно-ледниковых глинах. *Почвоведение*. 1983. №1. С. 101–112.
- Структура, функционирование и эволюция биогеоценозов Барабы. Новосибирск, 1974. 305 с.
- Талызина И. В., Соколова Т. А., Кулакова Н. Ю., Сапанов М. К. Химико-минералогическая характеристика и некоторые показатели калийного состояния черноземовидной почвы и лиманной солоди. *Почвоведение*. 1994. № 9. С. 61–67.
- Таргульян В. О. Выветривание и почвообразование в холодных гумидных областях. М.: Наука, 1971. 267 с.
- Таргульян В. О., Вишневская И. В. Передвижение пылеватых и илистых частиц в профиле дерново-подзолистых почв. В кн. *«Геохимические и почвенные аспекты в изучении ландшафтов»*. М.: Изд. МГУ, 1975. С. 26–42.
- Таргульян В. О., Соколова Т. А. Почва как биокосная природная система: «реактор», «память» и регулятор биосферных взаимодействий. *Почвоведение*. 1996. № 1. С. 34–47.
- Таргульян В. О., Соколова Т. А., Куликов А. В. и др. Организация, состав и генезис дерново-палево-подзолистой почвы на покровном суглинке. Аналитическое исследование. 1974. 110 с.
- Таргульян В. О., Фокин А. Д., Соколова Т. А., Шоба С. А. Экспериментальные исследования педогенеза: возможности, ограничения, перспективы. *Почвоведение*. 1989. № 1. С. 15–23.
- Толпешта И. И., Алексеев В. Е., Арапу К. Г., Соколова Т. А. Химико-минералогическая характеристика подфракций ила черноземов Молдовы. *Вестник МГУ. Серия 17. Почвоведение*. 1994. №2. С. 63–74.
- Тонконогов В. Д. Глинисто-дифференцированные почвы Европейской России. М., 1999. 156 с.
- Тонконогов В. Д., Беркгаут В. В. Опыт применения массовых аналитических данных

- в изучении генезиса текстурно-дифференцированных почв европейской части СССР. Почвоведение. 1984. № 9. С. 108–116.
- Травникова Л. С. О строении и структуре основного компонента глинистого материала содовых солонцов. Доклады Академии наук СССР. 1976. Т. 226. № 6. С. 1425–1428.
- Травникова Л. С., Самойлова Е. М. Минералогический состав луговых почв Тамбовской области. В кн. «Почвы и продуктивность растительных сообществ». 1974. Т. 2. С. 204–227.
- Тюльпанов В. И., Цховребов В. С. Энергетика и основные причины слитизации черноземов при орошении. В кн. «Орошаемые черноземы и их использование». Новочеркасск, 1990. С. 18–27.
- Тюрин И. В. О биологическом накоплении кремнекислоты в почвах. Проблемы советского почвоведения. М.–Л.: Изд. АН СССР, 1937.
- Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
- Федорова Н. М., Ярилова Е. А. Гидротермический режим и морфология суглинистых почвогрунтов средней тайги Западной Сибири. Почвоведение. 1972. № 7. С. 79–88.
- Фиापшев Б. Х., Шацева С. Х. Влияние многолетнего орошения на состав и свойства карбонатных (обыкновенных) черноземов Восточного Предкавказья. Тез. докл. 5-го Делегатского Съезда ВОП. Т. 6. Минск, 1977. С. 136–137.
- Физико-химические методы исследования почв. М.: Изд. МГУ, 1980. 380 с.
- Филатова И. С., Горбунов Н. И. Химико-минералогический состав и свойства темно-серых лесных почв. Почвоведение. 1974. № 5. С. 11–121.
- Фокин А. Д. Радиоиндикаторные исследования переноса железа и фосфора в подзолистой тяжелосуглинистой почве. Почвоведение. 1976. № 6. С. 66–76.
- Химическое загрязнение почв и их охрана. Словарь-справочник. М.: Агропромиздат, 1991. 305 с.
- Хитров Н. Б. Физико-химические условия развития солонцового процесса в почвах. Почвоведение. 1995. № 3. С. 298–307.
- Черноземы СССР. 1974. Ч. 1.
- Чижикова Н. П. Вопросы генетической интерпретации данных минералогического состава илистых фракций почв. Проблемы почвоведения. М.: Наука, 1981. С. 184–188.
- Чижикова Н. П. Изменение минералогического состава илистых фракций и их подвижности в дерново-подзолистых почвах под влиянием внесения удобрений. В сб. «Минералогический состав и микростроение почв в решении вопросов их генезиса и плодородия». Научн. Тр. Почвенного Института им. Докучаева. М., 1990. С. 16–29.
- Чижикова Н. П. Преобразование минералогического состава почв в процессе агрогенеза. Автореф. дис. докт. с. х. наук. М., 1991а. 48 с.
- Чижикова Н. П. Изменение минералогического состава черноземов типичных при орошении. Почвоведение. 1991 б. № 2. С. 65–81.
- Чижикова Н. П. Минералогический состав илистых фракций черноземов. В кн. «Черноземы СССР». М.: Колос, 1974. С. 173–187.
- Чижикова Н. П., Градусов Б. П. Влияние орошения на химико-минералогический со-

- став высокодисперсной части черноземов Барабы. Бюлл. Почвенного Ин-та им. Докучаева. Вып. 5. М., 1972. С. 117–125.
- Чижикова Н. П., Градусов Б. П., Травникова Л. С. Особенности профилей глинистого материала почв Барабинской лесостепи в связи с их эволюцией. Научн. докл. высшей школы. Биологические науки. 1973. № 8. С. 99–105.
- Чижикова Н. П., Дайнеко Е. К. Распределение глинистых минералов во фракции < 0,001 мм по профилю черноземов Ямской степи. Почвоведение. 1978. № 2. С. 78–88.
- Шаймухаметов М. Ш., Воронина К. А. Методика фракционирования органо-глинистых комплексов почв с помощью лабораторных центрифуг. Почвоведение. 1972. № 8. С. 134–138.
- Шлыков В. Г. Рентгеновские исследования грунтов. М.: Изд. МГУ, 1991. 184 с.
- Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1984. 404 с.
- Ярков С. П. Почвы лесотундровой зоны. М.: Изд. АН СССР, 1961. 318 с.
- Alexiades C. A., Jackson M. L. Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. Proceed. 14-th conf. on clays and clay minerals. Pergamon Press, London, 1966
- Allan R. J., Brown J., Rieger S. Poorly Drained Soils with Permafrost in Interior Alaska. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1969 v 33 N5 p. 599–605.
- Allen B. L., Hajek B. F. Mineral Occurrence in Soil Environments. In: Dixon J. B., Weed S. B. (Ed) Minerals in Soil Environments. Madison Wisconsin USA 1989 p. 199–278.
- Anderson D. M., Hoekstra P. Migration of Interlamellar Water during Freezing and Thawing of Wyoming Bentonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1965 v 29 N5 p. 498–504.
- Anderson H. A., Berrow M. L., Farmer V. C. A reassessment of podzol formation processes. J. Soil Sci. 1982 v. 33 p. 125–136.
- Bain D. C. The weathering of ferruginous chlorite in a podzol from Argillshire, Scotland. Geoderma 1977 v 17 N3 p. 193–208.
- Barnhisel R. I., Bertsch P. M. Chlorites and Hydroxy-Interlayered Vermiculite and Smectite. In: Dixon J. B., Weed S. B. (Ed) Minerals in Soil Environments. Madison Wisconsin USA 1989 p. 729–788.
- Barnhisel R. I., Rich C. I. Preferential hydroxyaluminum interlayering in montmorillonite and vermiculite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1966 v 30 N1 p. 35–39.
- Bar-On P., Shainberg J. Hydrolysis and decomposition of Na-montmorillonite in distilled water. Soil Science 1970 v 109 N4 p. 241–246.
- Barshad I., Kishk F. M. Factors, affecting potassium-fixation and cation-exchange capacity of soil vermiculite clays. Clays and Clay Minerals. 1970, v 18, p 127–137.
- Bascomb C. L. Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic carbon in soils of various groups. J. Soil Sci. 1968 v. 19 N2 p. 251–268.
- Basset W. A. Role of Hydroxyl Orientation in Mica Alteration. Bull. Geol. Soc. Amer. 1960 v 71 N 4 p. 449–456.
- Bertch P. M., Parker D. R. Aqueous polynuclear aluminum species. In: G. Sposito (Ed.) The Environmental Chemistry of Aluminum. CRC/Lewis Publ., Boca Raton, Florida, USA, 1996, p. 517–550.
- Bigham J. M., Fitzpatrick R. W., Schultze D. G. Iron oxides. In: Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) Soil Mineralogy with Environmental Application. Madison, Wisconsin, USA, 2002 p. 323–366.

- Biscaye P. E. Mineralogy and sedimentation of the deep-sea sediment fine fraction in the Atlantic Ocean. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1965 v. 76 N7 p. 803–832.
- Bloom P. R. The kinetics of gibbsite dissolution in nitric acid. *Soil Sci. Soc. Amer. Journ.* 1983 v. 47 N 1 p. 164–168.
- Blum W. Bildung secundärer Al(Fe) chlorite. *Zeitschrift Pflanzenernährung, Bodenkunde*, 1976, H. 1, S. 107–125.
- Blumel W. D. Waldboden Versauerung. G. R. 1986. B. 38. Heft 6. S. 312–317.
- Brahya V., Delvaux B. Cation exchange resin and test vermiculite to study soil processes in situ in a toposequence of Luvisol and Cambisol on loess. *Europ. Journ. of Soil Science* 2001 v 52 N3 p 397–408.
- Brydon J. E., Turner R. C. The nature of Kenya vermiculite and its aluminum hydroxide complexes. *Clays and Clay Minerals*, 1972, v 20 N 1, p. 1–11.
- Buurman P., Van Reeuwijk L. P. Proto-imogolite and the process of podzol formation: a critical note. *J. Soil Sci.* 1984 v. 35 p. 447–452.
- Campbell I. B. A weathering sequence of basaltic soils near Dunedin, New Zealand. *New Zealand Journal of Science* v 14, 1971 p. 907–924.
- Carstean D. D. Formation of hydroxy Al and Fe-interlayers in montmorillonite and vermiculite: influence of particle size and temperature. *Clays and Clay Minerals*, 1968, v 16 N 3, p. 231–238.
- Chizhikova N. P. Clay minerals in soddy-podzolic soils of Russia and the problem of acidification. 16-th World Congress of Soil Science. France, Montpellier, 1998, v. 1, p. 458.
- Clark J. S. Aluminum and iron fixation in relation to exchangeable hydrogen in soils. *Soil Science* 1964 v 98 N 5 p. 302–306.
- Coen G. M., Arnold R. M. Clay Mineral Genesis in some New-York Spodosols. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1972 v36 N 2 p. 342–350.
- Conry M. J. Some brown podzolic soils in the west and south-west of Ireland. *Proc. Irish Acad.*, 1972 v 72 p. 359–402.
- Deng Y., Dixon J. B. Soil Organic Matter and Organic-Mineral Interaction. In: Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) *Soil Mineralogy with Environmental Application*. Madison, Wisconsin, USA, 2002 p. 69–115.
- Diest A. Factors, Affecting the Availability of Potassium in Soils. In «Potassium Research — Review and Trends». 1979, p. 75–97.
- Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) *Soil Mineralogy with Environmental Application*. Madison, Wisconsin, USA, 2002–866 p.
- Dixon J. B., Weed S. B. (Ed) *Minerals in Soil Environments*. Madison Wisconsin USA 1989 —1244 p.
- Dong H., Peacor D. R., Murphy S. F. TEM study of progressive alteration of igneous biotite to kaolinite through a weathered soil profile. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1998 v 62 N 11 p. 1881–1887.
- Drees L. R., Wilding I. p., Smeck N. E., Senkayi A. L. Silica in Soils. Quartz and Disordered Silica Polymorphs. In: Dixon J. B., Weed S. B. (Ed) *Minerals in Soil Environments*. Madison Wisconsin USA 1989 p. 913–974.
- Duchaufour Ph. Lessivage et podzolisation. *Rev. forestiere franc.* 1951, №10,—76 p.
- Easterwood G. W., Street J. J., Harris W. G., Weibfen P. W., Robitaille H. A. Plant-Induced Neogenesis from the Mineral Component of a Simulated Lunar Soil. *Geoderma* 1991 v. 48 p. 107–112.

- Espiau P., Pedro G. Experimental studies of the ferrololysis process production of exchange acidity and demonstration of the catalytic role of clay minerals. *Science du Sol* 1986 N1 p. 43–44.
- Farmer V. C. Significance of the presence of allophane and imogolite in podzol Bs horizons for podzolization mechanism: a review. *Soil Sci. Plant Nutr.* 1982 v. 28 N4 p. 571–578.
- Farmer V. C., Frazer A. R. Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy. *Goechim. Cosmochim. Acta* 1973 v. 37 N 9 p. 1417–1420.
- Farmer V. C., Frazer A. R., Tait J. M. Chemical and colloidal stability of sols in Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2 - H_2O system: their role in podzolization. *Journ. Soil Science* 1982 v. 33 N 4 p. 737–742.
- Farmer V. C., Lumsdon D. G. Interactions of fulvic acid with aluminum and a proto-imogolite sol: the contribution of E-horizon eluates to podzolization. *Europ. Journ. Soil Sci.* 2001 v. 52 p. 177–188.
- Fischer W. R. Einfluss von Frieren und Tauen auf Glimmer und Orthoclas. *Zeitschrift Pflanzenern. Bodenkunde* 1972 H. 1–2 S. 37–40.
- Frink C. R. Characterization of aluminum interlayers in soil clays. *Soil Sci Soc Amer. Proc.* 1965 v 29 N 4 p. 379–383.
- Giems J. A Swelling Clay Mineral of a Vermiculite-Smectite Type in the Weathering Horizon of Podzols. *Clay Minerals Bull.* 1962 v 5 N28 p. 183–193.
- Giems J. Studies on clay minerals and clay mineral formation in soil profiles in Scandinavia. *Medd. Norske Skogforsksvesen* 1967 v 21 N 4 p. 305–415.
- Gilkes R. J., Young R. C. Artificial Weathering of Oxidized Biotite: I Potassium Removal by Sodium Chloride and Sodium TPB Solution. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal* 1973 v 37 N 1 p. 25–28.
- Gilkes R. J., Young R. C. Artificial Weathering of Oxidized Biotite: III. Potassium Uptake by Subterranean Clover. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal* 1974 v 38 N 1 p. 41–43.
- Gupta G. C., Malic W. U. Fixation of hydroxy-aluminum by montmorillonite. *The American Mineralogist* 1969 v 54, N 11–12, p 1635–1634.
- Harder H. Illite Mineral Synthesis at Surface Temperatures. *Chem. Geol.* 1974 N 4 p. 241–253.
- Harder H. Synthese von eisen halligen Tonmineralen bei niedrigen Temperaturen. *Naturwissenschaften* 1973 N 11 p. 517.
- Harris W. G., Hollien K. A., Yuan T. L., Bates S. R., Acree W. A. Nonexchangeable Potassium Associated with Hydroxy-Interlayered Vermiculite from Coastal Plain Soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal* 1988, v 52 p. 1486–1492.
- Harsh J., Chorover J., Nizeyimana E. Allophane and Imogolite. In: Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) *Soil Mineralogy with Environmental Application*. Madison, Wisconsin, USA, 2002 p. 291–322.
- Hashimoto I, Jackson M. L. Rapid dissolution of allophane and kaolinite after dehydration. *Int. Ser. Min. Earth* 1960, v. 5 N1, p. 102–113.
- Hillier S. Erosion, Sedimentation and Sedimentary Origin of Clays. In: Velde B. (Ed.) *Origin and Mineralogy of Clays*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1995 p. 162–219.
- Huang P. M., Wang M. K., Kampe N, Schultze D. G. Aluminum Hydroxides. In: Dixon J. B.,

- Schulze D. G. (Ed.) Soil Mineralogy with Environmental Application. Madison, Wisconsin, USA, 2002 p. 261–290.
- Inoue A. Formation of Clay Minerals in Hydrothermal Environments. In: Velde B. (Ed.) Origin and Mineralogy of Clays. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1995 —335 p.
- Ismail F. T. Role of ferrous iron oxidation in the alteration of biotite and its effect on the type of clay minerals formed in soils of arid and humid regions. The Mineralogist 1969 v. 54 N 9–10 p. 1460–1466.
- Jackson M. L. Aluminum bonding in soils: a unifying principle in soil science. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1963 v. 27 N1, p. 1–10.
- Jackson M. L. Clay transformation in soil Genesis during the Quaternary. Soil Science. 1965 v. 99 N 1, p. 15–22.
- Jackson M. L. Weathering of primary and secondary minerals in soils. In: 9-th International Congress of Soil Science Transactions, v. 4 Adelaide 1968 p. 281–292.
- JCPDS Mineral Powder Diffraction File Databook: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pa, 1993,—781 pp.
- Kaizer K., Zech W. Soil Dissolved Organic Matter Sorption as Influenced by Organic and Sesquioxide Coatings and Sorbed Sulfate. . Soil Sci. Soc. Amer. Journ. 1998 v 62 N 1 p. 129–136.
- Kamil J., Shainberg J. Hydrolysis of sodium montmorillonite in sodium chloride solutions. Soil Science 1970 v. 106 p. 193–199.
- Kapoor B. S. The formation of 2:1–2:2 intergrade clays in some Norwegian podzols. Clay Minerals 1973 v. 10 N10 p. 79–86.
- Kapoor B. S. Weathering of micaceous clay in Norwegian podzols. Clay Minerals 1972 v. 10 N 4 p. 383–394.
- Karathanasis A. D. Mineral Equilibria in Environmental Soil System. In: Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) Soil Mineralogy with Environmental Application. Madison, Wisconsin, USA, 2002 p. 109–152.
- Karathanasis A. D., Harris W. G. Quantitative thermal analysis of soil minerals. In: Amonette J. E., Zelazny L. W. Quantitative methods in soil mineralogy. Misc. Publication of SSSA Madison WI. 1994. P. 360–411.
- Kidder G., Reed L. W. Swelling characteristics of hydroxy-aluminum interlayered clays. Clays and Clay Minerals 1972 v. 20 N1 p. 13–20.
- Kim Y. K., Gurney E. L., Hatfield J. D. 1983. Fixation Kinetics in Potassium-Aluminum-Orthophosphate Systems. Soil Sci. Soc. Amer. Journ. v 47 N 3 p. 448–454.
- Kirkland D. L., Hajek B. F. Formula derivation of Al-interlayered vermiculite in selected soil clays. Soil Science 1972 v 114 N4 p. 317–322.
- Kittrick J. A. Solubility measurement of phases in three illites. Clays and Clay Minerals 1984 v. 32 N2 p. 115–124.
- Kohut C. K., Warren C., J. Chlorites. In: Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) Soil Mineralogy with Environmental Application. Madison, Wisconsin, USA, 2002 p. 531–553.
- Kwong K. F. Ng Kee, Huang P. M. Influence of citric acid on the hydrolytic reactions of aluminum. Soil Sci. Soc. Amer. Journal 1977 v 41 N4 p. 692–697.
- La Iglesia A., Galan E. Halloysite-kaolinite transformation at room temperature. Clays and Clay Minerals 1975 v 23 p. 109–113.

- Lasaga A., Kirkpatrick R. J. (Eds.) Kinetics of Geochemical Processes. Mineralogical Society of America, 1981.
- Laverdier M. R., Weaver R. M. Charge Characteristics of Spodic Horizons. Soil Sci. Soc. Amer. Journal 1977 v 41 N3 p. 505–511.
- Lindsay W. L. Chemical Equilibria in Soils. New-York, Chichester, Brisbane, Toronto, John Wiley and Sons, 1979 —449 p.
- Lofts S., Woof C., Tipping E., Clarke N., Mulder J. Modelling pH buffering and aluminium solubility in European forest soils. European Journal of Soil Science 2001 v. 52 p. 189–204.
- Loughnan F. C. Chemical weathering of silicate minerals. Kensington, Australia. 1969.
- Luciuk G. M., Huang P. M. Effect of monosilic acid on hydrolytic reactions of aluminum. Soil Sci. Soc. Amer. Journal 1974 v 38 N2 p. 235–244.
- Lundström U. S., van Breemen N., Bain D. The podzolization process. A review. Geoderma 2000 v 94 p. 91–107 (a).
- Lundström U. S., van Breemen N., Bain D., van Hees P. A. W., Giesler R., Gustaffson J. P., Ilvesnirni H., Karlton E., Melkerud P. A., Olsson M., Riise G., Wahlberg O., Bergelin A., Bishop K., Finlay R., Jongmans A. g., Magnusson T., Mannerkoski H., Nordgren A., Nyberg L., Starr M., Tau Strand L. Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Northern Countries. Geoderma 2000 v 94 p. 335–353 (b).
- Makumbi L., Herbillon A. J. Vermiculitization experimentale d'une chlorite. Bull. Groupe franc. Argiles 1972 v. 24 p. 153–164.
- Malcolm R. L., Nettleton W. D., Mc Cracken R. J. Pedogenic Formation of Montmorillonite from a 2:1–2: 2 Intergrade Clay Minerals. Clays and Clay Minerals 1969, v 16 N6 p. 405–414.
- Malla P. B. Vermiculites. In: Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) Soil Mineralogy with Environmental Application. Madison, Wisconsin, USA, 2002 p 501–529.
- Mc Ewan D. M. c. Fourier transform methods. II. Calculation of diffraction effects for different types of interstratification. Kolloid Zeitschrift v. 156 1958 p. 61–67.
- McKeague J. A., Macdougall J. I., Miles N. M. Micromorphological, physical chemical and mineralogical properties of the catena of soils from Prince Edward Island in relation to their classification and genesis. Can. J. Soil Sci. 1973 v. 53 N 3 p. 70–96.
- Meunier A. Hydrothermal Alteration by Veins. In: Velde B. (Ed.) Origin and Mineralogy of Clays. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1995 p. 247–268.
- Mockma D. L., Jackson M. L., Syers J. K. Mineralogy of a chronosequence of soils from greywacke and mica-shist in West Land, New Zealand. N. Z. Journ Sci. 1973 v. 16 p. 796
- Moore D. M., Reynolds R. C. Jr. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford — New York, 1997.
- Niederbrudde E. A. Umwandlungen von Dreischichtsilicaten unter K-Abgabe und K-Aufnahme. Zeit. Pflanzenernär. Bodenkunde 1976 H. 1s. 57–71.
- Niederbrudde E. A., Ruhlicke G. Umwandlungen von Al-Cloriten durch Kalkung. Zeit. Pflanzenern. Bodenk., Band 144, Heft 2, 1981, s. 127–135.
- Nielsen J. D., Moberg J. P. 1984. The Influence of K-Depletion on Mineralogical Changes in Pedons from Two Field Experiments and in Soils from Four Pot Experiments. Acta Agric. Scandinav. v. 34 p. 391–399.
- Norrish K. Swelling of montmorillonite. Nature 1954 v 173 N4.

- Norrish K., Raussel-Colom J. A. Effect of freezing on the swelling of clay minerals. *Clay Minerals Bull.* 1962 N1 p. 9–16.
- Norrish K., Raussel-Colom J. A. Low-angle X-ray diffraction studies of the swelling montmorillonite and vermiculite. *Clays and Clay Minerals* 1963 v 12 N1.
- Pa Ho Hsu Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides. In: Dixon J. B., Weed S. B. (Ed) *Minerals in Soil Environments*. Madison Wisconsin USA 1989 p. 331–378.
- Parfitt R. L., Henmi T. Method for estimating the amount of allophane in soil clays formed from basalt and volcanic ash and in podzolized soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 1982 v. 28 p. 183–190.
- Parfitt R. L., Kimble J. M. Conditions for formation of allophane in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal* 1989 v. 53 N 5 p. 971–977.
- Parfitt R. L., Webb T. H. Allophane in some South Island yellow-brown shallow and stony soils and high country and upland yellow-brown earth. *New Zeal. J. Sci.* 1984 v. 27 N1 p. 37–40.
- Polzer W. L., Hem J. D., Gabe H. J. Formation of crystalline hydrous aluminosilicates in aqueous solutions at room temperature. *Geol. Survey Res. Paper* 1967 v. 575-B, p. 128–132 Powder diffraction file. Search Manual. (Fink method). JCPDS. USA. 1973. p. 1402.
- Rai D., Kittrick J. A. Mineral Equilibria and the Soil System. In: Dixon J. B., Weed S. B. (Ed) *Minerals in Soil Environments*. Madison Wisconsin USA 1989 p. 161–198.
- Raisanen Marja Liisa. The significance of clays in controlling the mobility of Al in acidic podzols. 16-th World Congress of Soil Science. France, Montpellier, 1998, v. 1, p. 460.
- Rampazzo N. Blum W. E. H. Changes in Chemistry and Mineralogy of forest Soils. *Water, Air and Soil Pollution*. 1992. V. 61. p. 209–220.
- Ranger J., Dambrine E., Robert M., Righi D., Felix C. Study of current soil-forming processes using bags of vermiculite and resins placed within soil horizons. *Geoderma* 1991 v 48 p. 335–350.
- Ranger J., Nus C. The effect of spruce (*Picea abies* carst.) on soil development: an analytical and experimental approach. *European Journal of Soil Science* 1994 v 45 N 2 p 193–204.
- Razzaghe-Karimi M., Robert M. Alteration des micas et géochimie de l'aluminium: rôle de configuration de la molécule organique sur l'aptitude à la complexation. *C. R. Acad. Sci. Paris* 1975 v 280 Serie D p. 2645–2648.
- Reid-Soukup D. A., Ulery A. L. Smectites. In: Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) *Soil Mineralogy with Environmental Application*. Madison, Wisconsin, USA, 2002 p 467–499.
- Reynolds R. C. The effect of particle size on apparent lattice spacings. *Acta Cryst.* 1968 v. 24 Serie A, p. 319–324.
- Rhoades J. D., Coleman N. T. Interstratification in vermiculite and biotite produced by potassium sorption. I. Evaluation by simple X-ray diffraction patterns inspection. *Soil Sci Soc. Amer. Proc.* 1967 v. 31, N3, p. 366–372.
- Rich C. I. Hydroxy Interlayers in Expandable Layer Silicates. *Clays and Clay Minerals* 1968 v 16 № 1, p 15–30.
- Righi D., Meunier A. Origin of Clays by Rock Weathering. In: Velde B. (Ed.) *Origin and Mineralogy of Clays*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1995 p. 43–157.
- Ringasamy P., Krishna Murty G. S. R., Sarma V. A. K. Isomorphous substitution of iron for aluminum in some soil kaolinites. *Clays and Clay Minerals* 1975 v 23 N 3. p. 211–214.
- Robert M., Razzaghe-Karimi M. Mise en évidence de deux types d'évolution minéralogique

- des micas trioctaédriques en présence d'acides organiques hydrosolubles. C. R. Acad. Sci. Paris, 1975, v 280 Serie D p. 2175–2178.
- Ross G. J., Kodama H. Experimental alteration of chlorite into a regularly interstratified chlorite-vermiculite by chemical oxidation. *Clays and Clay Minerals* 1976, v 24 p. 183–190.
- Ross G. J., Turner R. C. Effect of different anions on the crystallization of aluminum hydroxide in partially neutralized aqueous aluminum salt systems. *Soil Sci. Soc. of Amer. Proc.*, 1971, v. 35 N3 p. 389–393.
- Saigusa M., Shoji S., Kato T. Origin and nature of halloysite in ando soils from Towada tephra, Japan. *Geoderma* 1978 v. 20 N 2 p. 115–129.
- Sakurai K., Huang P. M. 1998 Intercalation of Hydroxy-Aluminosilicate and Hydroxy-Aluminum in Montmorillonite and Resultant Physicochemical Properties. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal* v 62 362–368.
- Sawhney B. L. Interstratification in Layer Silicates. In: Dixon J. B., Weed S. B. (Ed) *Minerals in Soil Environments*. Madison Wisconsin USA 1989 p. 789–828.
- Sawhney B. L., Frink C. R. Potentiometric titration of acid montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1966 v 30 N 1 p. 181–184.
- Sawhney B. L. Aluminum interlayers in layer silicates. Effect of OH/Al ratio of Al solution, time of reaction and type of structure. *Clays and Clay Minerals* 1968 v. 16 N2, p. 157–162.
- Sawhney B. L. Aluminum interlayers in soil clay minerals, montmorillonite and vermiculite. *Nature* (London) 1958 p1595–1596.
- Sawhney B. L. Aluminum interlayers in soil clay minerals, montmorillonite and vermiculite: Laboratory synthesis. *Nature* (London) 1960 p 261–362.
- Sawhney B. L. Regularity in interstratification as affected by charge density in layer silicates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1974 v. 38 N5 p. 795–799.
- Schultze D. G. An Introduction to Soil Mineralogy. In: In: Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) *Soil Mineralogy with Environmental Application*. Madison, Wisconsin, USA, 2002 p1–35.
- Schwertmann U., Taylor R. M. Iron Oxides. In: Dixon J. B., Weed S. B. (Ed) *Minerals in Soil Environments*. Madison Wisconsin USA 1989 p. 379–438.
- Shaviv A., Mattigod S. V., Pratt P. F. Joseph H. Potassium Exchange in Five Southern California Soils with High Potassium Fixation. *Soil Sci. Soc. Amer. Journ.* 1985, v 49 N 5 p. 1128–1133.
- Shoji S., Fujiwara Y. Active aluminum and iron in the humus horizon of Andosols from Northeastern Japan: their forms, properties and significance in clay weathering. *Soil Science* 1984 v. 137 N4 p. 216–226.
- Simonson M., Berggren D. Aluminium solubility related to secondary phases in upper B horizon with spodic characteristics. *European Journal of Soil Science* 1998 v. 49 p. 317–326.
- Singer A. Palygorskite and Sepiolite. In: In: Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) *Soil Mineralogy with Environmental Application*. Madison, Wisconsin, USA, 2002 p. 555–583.
- Singer A., Huang P. M. Adsorption of humic acid by palygorskite and sepiolite. *Clay Miner.* 1989 v 24 p. 561–564.
- Singh S. S., Brydon J. E. Activity of aluminum hydroxy sulphate and the stability of hydroxy aluminum interlayers in montmorillonite. *Can. J. Soil Sci.* 1970, v 50 N 6 p. 137–140.

- Smiley R. W. Rhizosphere pH as Influenced by Plants, Soils and Nitrogen Fertilizers. *Soil Sci Soc. Amer. Proc.* 1974 v. 38 N 5 p. 795–799.
- Sposito G. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press 1989 — 277p.
- Springop G. Blocking the release of potassium from clay interlayers by small concentrations of NH_4^+ and Cs^+ . *European Journal of Soil Science* 1999 v. 50 N 4 p. 665–674.
- Stumm W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. John Wiley & Sons, Inc. New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore 1992 — 428 p.
- Talibudeen O., Goulding K. W. T. 1983. Apparent charge heterogeneity in kaolins in relation to their 2:1 phyllosilicates content. *Clays and Clay Minerals* v. 31, N 2, p. 137–142.
- Tamm O. Method for the estimation of the inorganic compounds of the gel complex in soils. *Medd. Statens. Skogsforskningsanstalt* 1922 v 19 p. 387–404.
- Tamura T. 1972. Sorption phenomena significant in radioactive-waste disposal. Cook T. D. (ed.) *Underground waste management and environmental implications*. Proc. of Symp. Houston. TX. 1971. Memoir. no18. Am. Assoc. Petrol. Geol., Tulsa, OK p. 318–330.
- Thacker D. I., Rutherford G. K., Van Loon G. W. The effects of simulated acid precipitation in the surface horizons of two eastern Canadian forest podzol soil. *Can. J. For. Res.* 1987. V. 17. N9. p. 1138–1143.
- Thompson M. L., Ukrainczuk L. Micas. In: Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) *Soil Mineralogy with Environmental Application*. Madison, Wisconsin, USA, 2002 p. 431–466.
- Tice K. R., Graham R. C., Wood H. B. Transformation of 2:1 phyllosilicates in 41-year-old soils under oak and pine. *Geoderma* 1996 v. 70 p. 49–62.
- Tributh H., Boguslavski E., Lieres A., Steffens D., Mengel K. 1987. Effect of Potassium Removal by Crops on Transformation of Illitic Clay Minerals. *Soil Science* v. 143 N 6 p. 404–409.
- Ugolini F. C., Dalgren R. A. A new theory on podzolization and synthesis of imogolite/allophane. *Trans. 13 Congr. Int. Soc. Soil Sci. Hamburg* 13–20 August 1986. v. 3 p. 1306–1307.
- Ulrich B. Acid load internal processes and by acid deposition. *Trans. 13 Congr. Int. Soc. Soil Sci. Hamburg*, 13–20 Aug., 1986, Hamburg, 1987, V. 5. p. 77–84.
- Ulrich B., Mayer R., Khanna P. K. Chemical changes due to acid precipitation in a loess-derived soil in Central Europe. *Soil Science* 1980 v. 130 N 4 p. 193–199.
- Van Breemen N., Wielemaker W. G. Buffer intensities and equilibrium pH of minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Amer.* 1974, v. 38 N1 55–60.
- Van der Salm C., Westerveld J. W., Verstraten J. M. Release rates of Al from inorganic and organic compounds in sandy podzol, during laboratory experiments. *Geoderma*. 96 (2000) 173–198.
- Van Hees P. A. W., Lundstrom U. S., Giesler R. Low-molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution — composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. *Geoderma* 2000 v. 94 N 1–2 p. 173–200.
- Veith J. A., Jackson M. L. Iron oxidation and reduction effects on structural hydroxyl and layer charge in aqueous suspensions of micaceous vermiculite. *Clays and Clay Minerals* 1974 v. 22 N 4 p. 345–363.
- Violante A., Huang P. M. Influence of inorganic and organic ligands on the formation of aluminum hydroxides and oxyhydroxides. *Clays and Clay Minerals* 1985 v. 33 N 3 p. 181–192.

- Wada K., Kakuto Y. A new intergradient vermiculite-kaolin mineral in 2 : 1 to 1 : 1 transformation. Sci. Geol. Mem., Strasbourg, 1983, v 73 p 123–131.
- Wada K., Kakuto Y., Fukuhara K. «Chloritized» Vermiculite and Smectite in some inceptisols and Spodosols. Soil Sci. Plant Nutrit. 1987 v 33 № 3 p 317–326.
- Wada K., Matsue N., Kakuto Y. Questions and Hypotheses about the Identities of «Chloritized» 2 : 1 Layer Silicates. Trans. 13 Congr. Int. Soc. Soil Sci., Hamburg, 13–20 Aug. 1986, v 4, p 1494–1495.
- Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Schumm R. H., Halow S. M., Bailey S. M., Churney K. L., Nuttal R. L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. J. Phys. Chem. Ref. Data. v 11, Suppl. 2, 1982.
- Wang C., Kodama H. Pedogenic imogolite in sandy brunisols of eastern Ontario. Can J. Soil Sci. 1986 v. 66 N1 p. 135–142.
- Weaver C. E. The effect and geological significance of potassium «fixation» by expandable clay minerals derived from muscovite, biotite, chlorite and volcanic material. The American Mineralogist, 1958, vol. 43, N 9–10, p. 839–861.
- Yoshinaga N., Nakai M., Minagawa T., Henmi T. Formation of imogolite and allophane in shattered sandstone underlying brown forest soil. Soil Sci. Plant Nutr. 1984 v. 30 N4 p. 555–567.

Соколова Т. А., Дронова Т. Я., Толпешта И. И.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ В ПОЧВАХ

Учебное пособие

Формат 60×84/16. Печ. л. 21. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Заказ № 9. Тираж 500 экз.

ИИП «Гриф и К», г. Тула, ул. Октябрьская, 81-а.