

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения
Российской академии наук
Обособленное подразделение федерального государственного бюджетного
учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Пушкинский научный центр биологических исследований Российской академии
наук»

На правах рукописи

Малышев Владислав Владимирович

**МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ПОЧВ СТЕПЕЙ
ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ РАВНИНЫ И ИХ СВЯЗЬ С
КЛИМАТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ**

Специальность: 1.5.19 Почвоведение

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель
Доктор биологических наук
Член-корреспондент РАН Алексеев Андрей Олегович

Пушино – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Геохимия и минералогический состав соединений железа в почвах степной зоны Восточно-Европейской равнины (литературный обзор)	15
1.1 Железо в степных почвах и его геохимическое поведение	15
1.2. Основные оксиды и гидроксиды железа в степных почвах и механизмы их образования.....	24
1.3 Методы изучения почвенных оксидов и гидроксидов железа	34
1.3.1 Химическая экстракция	35
1.3.2. Мессбауэровская спектроскопия	36
1.3.3 Магнитные методы	41
1.3.4 Рентгенодифрактометрический метод	43
ГЛАВА 2 Объекты и методы исследований	44
2.1 Объекты исследования	44
2.1.2 Климатические параметры территории исследования.....	46
2.2 Методы исследования.....	49
2.2.1 Полевые исследования	49
2.2.2 Химико-аналитические методы	50
2.2.3 Методы обработки данных.....	52
2.3 Обоснование выделения почвенных групп на основе их физико-химических свойств	55
ГЛАВА 3. Особенности минерального состава соединений железа и их распределения в степных почвах Восточно-Европейской равнины.....	62
3.1 Поведение соединений железа в профиле степных почв.....	62
3.2 Связь магнитной восприимчивости с климатическими параметрами	67
3.3 Поведение соединений железа в гранулометрических фракциях степных почв	73
3.4 Сравнение методов определения несиликатных форм железа.....	87
Заключение по главе 3	90

ГЛАВА 4. Изучение неоднородности почвенного покрова степи с помощью магнитной восприимчивости	92
4.1 Площадное поверхностное картографирование степных почв с использованием магнитной восприимчивости	92
4.2 Оценка антропогенной нагрузки по картограммам магнитной восприимчивости.....	100
4.3 Изменение магнитной восприимчивости на площадках в различных позициях ландшафта	102
Заключение по главе 4	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
ВЫВОДЫ	108
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	110
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	128
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	133

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. В степных почвах железо играет важную роль в большинстве элементарных почвенных процессов: оксидогенезе, гумусонакоплении, осолонцевании, иллювировании, химическом выветривании и т.д. (Зонн, 1982; Бабанин и др., 1995; Иванов, 2003; Водяницкий, 2010; Алексеев, Алексеева, 2012), которые определяются комплексом почвенно-климатических условий (Алексеев и др, 1988, 2003, 2019, 2020; Maher et al., 2002, 2003; Alekseeva et al., 2007; Maхbauer et al., 2016). В этой связи исследование реакции соединений железа и направленности почвенных процессов в градиенте современного климата позволит получить качественные и количественные маркеры возможных геоэкологических изменений степных и полуаридных регионов. Для детализации роли соединений железа в процессах почвообразования степей Восточно-Европейской равнины необходимо провести оценку их пространственного и профильного распределения, учесть климатические границы формирования минералов железа и оценить факторы (например, климат, литология, рельеф), способные повлиять на варьирование содержания и форм железосодержащих минералов.

Степные почвы Восточно-Европейской равнины по большей части сформированы на позднеплейстоценовых лёссовидных суглинках (Сергеев и др., 1986; Astakhov et al., 2021), важнейшей характеристикой которых является их достаточно однородный гранулометрический состав. Благодаря этому становится возможным выделить роль климатического фактора при оценке применимости соединений железа в качестве индикаторов климатических изменений. Кроме того, для более детального изучения процессов формирования и трансформации соединений железа в почвах данного региона необходимо выполнить исследования на разных уровнях – от почвенного профиля до отдельных гранулометрических фракций. Это позволит выявить минеральные фазы, унаследованные от почвообразующей породы, а также те, которые сформировались в результате почвообразования. Оценка пространственного варьирования соединений железа,

обусловленная неоднородностью почвенного покрова степной зоны, возможна с применением поверхностного почвенного зондирования, например, площадной съемки магнитной восприимчивости (Вадюнина, Смирнов, 1978; Водяницкий, 1979, Zawadzki et al., 2015; Kruglov, Menshov, 2019), отражающей интегральную характеристику соединений железа в почвах.

Степень разработанности проблемы исследования. При изучении черноземов и каштановых почв с помощью химических вытяжек Зонном (1982) было отмечено, что в условиях высокого термического режима и низкой увлажненности возможен переход одних форм железа в другие. Бабанин с соавторами (1995) с помощью методов магнитной минералогии показал, что профиль магнитной восприимчивости связан с наличием магнетита и маггемита. Ряд исследований с применением комплекса методов (химические вытяжки, магнитная минералогия, микробиология), проведенных А.О. Алексеевым с соавторами (Алексеев и др., 1998; Алексеева и др., 1988; Алексеев и др., 2003; Алексеев, Алексеева, 2012), продемонстрировали связь содержания ферримагнитных минералов с биоклиматическими условиями почвообразования в степной зоне. В частности, изучение почв геохимически сопряженных ландшафтов выявило зависимость состояния соединений железа в почвах от ландшафтно-климатических условий (Алексеева и др., 1988). Была установлена ведущая роль диссимилиаторных железоредукторов в образовании супердисперсного биогенного магнетита. С новообразованием магнетита авторы связали формирование профиля магнитной восприимчивости и намагниченности степных почв. Однако сезонная динамика процессов оксидогенеза и их связь с неоднородностью почвенного покрова степной зоны остаются недостаточно изученными.

В исследованиях, посвященных минералогии соединений железа степных почв (Бабанин и др., 1995; Алексеев и др., 2003; Maher, 2003; Иванов, 2003; Водяницкий, 2010; Алексеев, Алексеева, 2012), основное внимание уделялось формированию ферримагнитных минералов, таких как магнетит и маггемит. Несмотря на их незначительное содержание (не более 0,03% от общего количества железа), именно с новообразованием этих минералов связывают высокую

магнитную восприимчивость гумусовых горизонтов автоморфных почв (Alekseeva et al., 2007). В то же время вклад других железосодержащих минералов, таких как гематит и гетит, которые составляют значительную долю минералов железа в степных почвах, в формирование профиля магнитной восприимчивости не учитывается.

Целью диссертационного исследования является выявление закономерностей формирования и распределения соединений железа в степных и полупустынных почвах Восточно-Европейской равнины в связи с процессами почвообразования и градиентом климатических параметров.

В задачи исследования входило:

1. Провести анализ минералогического состава соединений железа, изменения их валентного состояния и содержания минеральных форм в степных и полупустынных почвах.
2. Дать характеристику соединений железа в гранулометрических фракциях степных почв (<2, 2-5, 5-10, 10-50, 50-250, >250 мкм), изучив распределение валового содержания Fe, магнитной восприимчивости и минералогии соединений железа.
3. Сравнить эффективность методов определения несиликатного железа в почвах с помощью химической вытяжки Мера-Джексона и мессбауэровской спектроскопии.
4. Выявить взаимосвязь между изменением климатических параметров и процессами преобразования железосодержащих минералов в степных и полупустынных почвах Восточно-Европейской равнины.
5. С использованием сравнительного анализа распределения магнитной восприимчивости по площади и профилю определить степень варьирования соединений железа в верхнем слое степных почв.

Объектами исследования были почвы степной и полупустынной зоны Восточно-Европейской равнины: черноземы ($n = 40$), каштановые ($n = 15$), солонцы ($n = 7$), бурые полупустынные ($n = 7$). **Предметом исследования**

являются минералогия и геохимические свойства соединений железа почв степной и полупустынной зоны Восточно-Европейской равнины.

Научная новизна. В рамках данной диссертации впервые проведен детальный анализ соединений железа в гранулометрических фракциях черноземов, каштановых и бурых полупустынных почв. Показана возможность использования коэффициента геохимического масс баланса ($\tau_{j,w}$) для определения поведения химических элементов в профиле степных почв Восточно-Европейской равнины. В результате исследования обоснована возможность применения: 1) отношения минералов железа в илистой фракции почв (гетит/(гематит+гетит)) и прироста удельной магнитной восприимчивости в слое 0-100 см как показателей для реконструкции климатических параметров в степных почвах; 2) карт магнитной восприимчивости для определения неоднородности почвенного покрова в степной зоне.

Теоретическая и практическая значимость исследования заключается в расширении и углублении знаний о поведении соединений железа в почвах степной и полупустынной зоны Восточно-Европейской равнины. Комплексное изучение состава, распределения, преобразований и поведения соединений железа в черноземах, каштановых и бурых полупустынных почвах позволяет выявить характерные для степной зоны механизмы мобилизации и фиксации этого элемента. Полученные корреляции магнитной восприимчивости с климатическими параметрами для различных зон могут быть использованы в проведении палеоклиматических реконструкций в палеопочвах, широко представленных на территории степной зоны Восточно-Европейской равнины. Отношение гетит/(гематит+гетит) в илистой фракции коррелирует с современным среднегодовым количеством осадков, что также делает его перспективным коэффициентом для использования в реконструкции палеоклимата.

В диссертационной работе показана эффективность применения картограмм магнитной восприимчивости на малых площадках для определения почвенной неоднородности, что вносит вклад в развитие методов почвенной геофизики и позволяет более точно оценивать пространственную вариабельность почвенных

свойств. Предложенный в диссертации комплекс поверхностных и профильных измерений магнитной восприимчивости может быть использован для исследования почвенных неоднородностей, вызванных антропогенными и естественными факторами, что может быть полезно при изучении загрязненных почв и археологических памятников.

Методология диссертационного исследования. Для изучения соединений железа в почвах помимо стандартных почвенных физико-химических методов был применен комплексный инструментальный подход. Определение общего содержания железа выполняли методом рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр Bruker Jaguar S6), фазы и состояния соединений железа определяли с помощью мессбауэровской спектроскопии (спектрометр MS 1104Em), в качестве магнитной характеристики почв использовали удельную магнитную восприимчивость (Kappabridge KLY-2). Илстую фракцию почв (<2 мкм) выделяли методом отмучивания с разделением остатка на фракции различного гранулометрического размера (2-5, 5-10, 10-50, 50-250, >250 мкм). Для определения общего содержания железа в гранулометрических фракциях разработана методика измерения валового химического состава с использованием рентгенофлуоресцентного анализа (Bruker Jaguar S6), которая позволяет анализировать образцы с низкой массой (до 200 мг) без их разрушения.

Для решения задачи по оценке варьирования соединений железа в верхних горизонтах степных почв были проведены полевые измерения объемной магнитной восприимчивости ($n = 121$) с шагом 1 м на площадках 10 м² с помощью прибора КТ-20 с датчиком 3F-32. Площадки закладывались в разных типах степных почв (чернозем обыкновенный, чернозем южный, светло-каштановая почва) и в пределах катены на светло-каштановых почвах, которые имели различное положение в ландшафте (элювиальное, трансэлювиальное и трансэлювиально-аккумулятивное).

Положения, выносимые на защиту

1. В процессе выветривания силикатных минералов крупно-пылеватых фракций степных почв происходит частичный вынос железа из их структуры, что

приводит к образованию супердисперсных форм оксидов и гидроксидов железа с их последующим накоплением в илистой фракции.

2. Отношение гетит/(гематит+гетит) в илистой фракции верхних горизонтов степных почв коррелирует со средним годовым количеством осадков, что делает возможным использование этого параметра для палеореконструкции атмосферной увлажненности в аридных регионах.

3. Средневзвешенный прирост удельной магнитной восприимчивости в слое 0-100 см степных почв значимо коррелирует с среднегодовым количеством осадков, индексом аридности Де Мартона, индексом дефицита влаги и увлажненности, что делает его более перспективным показателем при проведении палеоклиматических реконструкций.

Организация исследований. Диссертационная работа выполнена на базе Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН в отделе геохимии и физико-химии почв, лаборатории геохимии и минералогии почв.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в экспедиционных работах, где самостоятельно проводил отбор образцов, закладывал почвенные площадки и измерял магнитную восприимчивость. Автором освоены методы рентгенофлуоресцентной и мессбауэровской спектроскопии, проведены физико-химические анализы, сделана статистическая обработка аналитических данных. На основе полученного материала подготовлена диссертация и автореферат, результаты исследований опубликованы в российских и зарубежных журналах.

Степень достоверности и апробация работы. Всего было отобрано 69 профилей степных и полупустынных почв и проанализировано 652 образца почв и пород. Гранулометрические фракции выделены и проанализированы из 18 профилей почв (200 образцов). Материалы, представленные в диссертационной работе и основные положения, изложенные в ней, были доложены и обсуждены на заседании ученого совета Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, а также на 9 научных российских и международных научно-практических конференциях: V конференция молодых ученых «Почвоведение:

Горизонты будущего» (Москва, 2021), VII международный симпозиум «Биокосные взаимодействия в природных и антропогенных системах» (Санкт-Петербург, 2022), Седьмой всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых» (Новосибирск, 2022), Международная научная конференция XXVI Докучаевские молодежные чтения «Матрица почвоведения» (Санкт-Петербург, 2023), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, 2023), 26-я Международная Пушкинская школа-конференция молодых ученых «Биология-наука 21 века» (Пушино, 2023), XIII Международная биогеохимическая школа-конференция, посвященная 160-летию со дня рождения Владимира Ивановича Вернадского (Пушино, 2023), IX Всероссийский съезд общества почвоведов им. В.В. Докучаева (Казань, 2024), Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 120-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР В.А. Ковды (Пушино, 2024).

По теме диссертации опубликованы 7 научных работ в рецензируемых журналах, из них 7 работ в журналах, входящих в системы цитирования WOS, Scopus и RSCI. Личный вклад автора в публикации по теме диссертации в работе [1] составил 0,71 печатных листа (п.л.) из 1,42 п.л., в работе [2] 0,77 п.л. из 1,54 п.л., в работе [3] 0,51 п.л. из 1,53 п.л., в работе [4] 0,28 п.л. из 1,96 п.л., в работе [5] 0,49 п.л. из 1,46 п.л., в работе [6] 0,45 п.л. из 2,68 п.л., в работе [7] 0,15 п.л. из 0,75 п.л. Данные, представленные в диссертационной работе, внесены в три официально зарегистрированные базы данных.

Диссертация включает введение, обзор литературы, описание объектов и методов исследования, обсуждение экспериментальных результатов, выводы, приложение и список литературы. Материалы диссертации изложены на 136 страницах, она содержит 11 таблиц и 41 рисунок. Список литературы включает 180 наименований, в том числе 114 англоязычных.

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору биологических наук, члену корреспонденту РАН Андрею Олеговичу Алексееву за помощь и поддержку в научной деятельности и написании диссертационной работы. Благодарю всех сотрудников лаборатории геохимии и

минералогии почв ИФХиБПП РАН за помощь в организации исследований, а также за создание дружелюбной и продуктивной атмосферы. Выражаю слова благодарности д.г.-м.н. Т. В. Алексеевой за научные консультации по результатам работы и помощь в проведении экспериментов. Отдельные слова благодарности автор выражает П. И. Калинину, В. Н. Пинскому, А. Ю. Овчинникову, М. В. Ельцову, А. С. Бухонову за неоценимую помощь в проведении полевых работ. Хотелось бы выразить признательность д.б.н. О. И. Худякову, который интересовался результатами и поднимал многие вопросы, затронутые в диссертации.

Список публикаций по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, РИНЦ

1. **Малышев В.В.,** Алексеев А.О. Соединения железа в степных почвах Восточно-Европейской равнины, связь с почвенными процессами и палеоклиматические аспекты // *Почвоведение*. 2024. № 9. С. 1207-1221. EDN: WMBOYG. DOI: 10.31857/S0032180X24090048 – ИФ РИНЦ: 2,437 (общий объем – 1,42 п.л./личный вклад – 0,71 п.л.).

[**Malyshev V.V.,** Alekseev A.O. Iron compounds in steppe soils of the East-European plain: association with soil processes, paleoclimatic aspects. *Eurasian Soil Science*. 2024. Vol. 57. № 9. pp. 1461–1473. EDN: NRPPQV. DOI: 10.1134/S1064229324601070 – SJR: 0,475 (Q2) (общий объем – 1,58 п.л./личный вклад – 0,79 п.л.)].

2. **Малышев В.В.,** Алексеев А.О. Сравнение площадных и профильных показателей магнитной восприимчивости степных почв Восточно-Европейской равнины // *Почвоведение*. 2023. № 7. С. 843-852. EDN: VPDTAR. DOI: 10.31857/s0032180x22601591 – ИФ РИНЦ: 2,437 (общий объем – 1,54 п.л./личный вклад – 0,77 п.л.).

[**Malyshev V.V.,** Alekseev A.O. Comparison of areal and profile distribution of magnetic susceptibility in steppe soils of the Russian plain. *Eurasian Soil Science*. 2023. Vol. 56.

№. 7. pp. 902-910. EDN: EQXJIN. DOI: 10.1134/S1064229323600562 – SJR: 0,475 (Q2) (общий объем – 0,85 п.л./личный вклад – 0,45 п.л.).

3. Alekseev A.O., Shary P.A., **Malyshev V.V.** Magnetic susceptibility of soils as an ambiguous climate proxy for paleoclimate reconstructions. *Quaternary International*. 2023. Vol. 661. pp. 10-21. EDN: UUKSIF. DOI: 10.1016/j.quaint.2023.04.002 – SJR: 0,682 (Q2) (общий объем – 1,53 п.л./личный вклад – 0,51 п.л.).

4. Kalinin P.I., Kudrevatykh I.Y., **Malyshev V.V.**, Pilguy L.S., Buhonov A.V., Mitenko G.V., Alekseev, A.O. Chemical weathering in semi-arid soils of the Russian plain. *Catena*. 2021. Vol. 206: 105554. EDN: XIRRRP. DOI: 10.1016/j.catena.2021.105554 – SJR: 1,684 (Q1) (общий объем – 1,96 п.л./личный вклад – 0,28 п.л.).

5. Алексеев А.О., **Малышев В.В.**, Алексеева Т.В. Минералогия и геохимия гранулометрических фракций как инструмент изучения преобразований твердой фазы почв. *Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение*. 2025. № 1. С. 50-58. EDN: VYAYOA. ИФ РИНЦ: 0,333 (общий объем – 1,46 п.л./личный вклад – 0,49 п.л.).

6. Kalinin P.I., Kudrevatykh I.Y., Panin P.G., Mitenko G.V., **Malyshev V.V.**, Alekseev A.O. A model of loess formation and atmospheric circulation regimes in the Azov region during the Middle and Late Pleistocene. *Quaternary Science Reviews*. 2025. Vol. 349: 109135. EDN: QVARYR. DOI: 10.1016/j.quascirev.2024.109135 – SJR: 1,334 (Q1) (общий объем – 2,68 п.л./личный вклад – 0,45 п.л.).

7. Alekseev A.O., Kalinin P.I., **Malyshev V.V.**, Mitenko G.V., Alekseeva T.V. Inorganic carbon: an important component in the global carbon cycle of steppe soils. *Biology Bulletin*. 2024. Vol. 51 (3). pp. 395-404. EDN: CQANEX. DOI: 0.1134/S1062359024613053 – SJR: 0,193 (общий объем – 0,75 п.л./личный вклад – 0,15 п.л.).

Тезисы

1. **Малышев В.В.** Оценка состояния соединений железа почв степей Русской равнины в различных климатических условиях. Тезисы докладов V конференции

молодых ученых почвенного института им. В.В. Докучаева Почвоведение: Горизонты будущего, посвященная 175-летию со дня рождения В.В. Докучаева. Москва, 2021, 21-24 сентября. С. 106-107.

2. **Малышев В.В.** Изменение свойств почв степей под влиянием климатических факторов. Материалы седьмого Всероссийского молодежного научного форума «Наука будущего - наука молодых». Новосибирск, 2022, 23-26 августа. С. 157.

3. **Malyshev V.V., Alekseev A.O.** Behavior of iron compounds in fractions of various granulometric sizes in steppe soils. Biogenic-abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems. Saint-Petersburg, 2022, 26-29 September. С. 44-45.

4. **Малышев В.В.,** Алексеев А.О., Калинин П.И., Горячев И.О. Использование площадной магнитной восприимчивости для изучения неоднородностей почвенного покрова степи и археологических памятников. Материалы 26-й Международной Пущинской школы-конференции молодых ученых «БИОЛОГИЯ-НАУКА 21 ВЕКА». Пущино, 2023, 10-13 апреля. С. 327-328.

5. **Малышев В.В.,** Калинин П.И., Алексеев А.О. Применение геофизических методов для определения неоднородностей почвенного покрова степи. Материалы Международной научной конференции XXVI Докучаевские молодежные чтения «Матрица почвоведения». Под ред. Б.Ф. Апарина. СПб., 2023. С. 62-63.

6. **Малышев В.В.** Изучение неоднородностей почвенного покрова степи Восточно-Европейской равнины с помощью площадной магнитной восприимчивости. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2023» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2023. ISBN 978-5-317-06952-0.

7. **Малышев В.В.,** Митенко Г.В., Кудреватых И.Ю., Алексеев А.О. Биогеохимические факторы трансформации соединений железа в степных почвах Восточно-Европейской равнины. Материалы XIII Международной биогеохимической школы-конференции, посвященной 160-летию со дня рождения Владимира Ивановича Вернадского. Пущино, 2023, 25-28 сентября. С. 84-86.

8. **Малышев В.В.**, Алексеева Т.В., Алексеев А.О. Особенности минерального состава соединений железа и их распределения в степных почвах Восточно-Европейской равнины. Тезисы докладов IX съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева. Казань, 2024, 12-16 августа. С. 812-813.
9. **Малышев В.В.**, Алексеева Т.В., Алексеев А.О. Распределение железа по гранулометрическим фракциям степных почв Восточно-Европейской равнины. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР В.А. Ковды. Пущино, 2024, 25-27 ноября. С. 79-81.

Полный список опубликованных работ имеется на странице в ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/workers/689591413/>

ГЛАВА 1. Геохимия и минералогический состав соединений железа в почвах степной зоны Восточно-Европейской равнины (литературный обзор)

1.1 Железо в степных почвах и его геохимическое поведение

Железо в степных почвах занимает заметное место в списке самых распространенных элементов, следуя непосредственно за кремнием, кислородом и алюминием. Важными факторами, которые определяют геохимическое поведение железа в почвах, являются: широкая распространенность, подвижность (обусловленная его чувствительностью к изменению валентного состояния), способность формировать разной степени стабильности соединения как в двухвалентном, так и в трехвалентном состоянии, большинство из которых обладают значительной химической активностью (Schwertmann, Fitzpatrick, 1992).

Накопление и миграция соединений железа в профиле степных почв зависит от почвенно-климатических условий, рельефа, почвообразующих пород, а также от биогеохимических процессов. Количество влаги и сезонное увлажнение являются важными параметрами, регулирующими скорость выветривания железа. В условиях гумидного климата подвижность железа повышается в результате образования восстановленных форм, тогда как в аридных регионах оно накапливается по большей части в окисленных формах (Schwertmann, Taylor, 1988). В аридных и полуаридных условиях в периоды повышенного увлажнения или в пониженных участках рельефа, где происходит накопление влаги, может наблюдаться восстановление до Fe^{2+} с последующей его миграцией в профиле почвы. Пониженные элементы рельефа, такие как балки и ложбины, способствуют аккумуляции железа за счет концентрации поверхностного стока и выноса железа из элювиальных позиций (Kämpf, Schwertmann, 1983; Алексеев и др., 1988). Интенсивный поверхностный сток на склонах приводит к перераспределению железа и его накоплению в нижележащих участках, формируя более выраженные горизонты с высоким содержанием железа (Зонн, 1982). Присутствие железосодержащих минералов (как силикатных, так и несиликатных) в

почвообразующих породах обуславливает содержание и формы соединений железа в почвенном профиле. Степные почвы Восточно-Европейской равнины преимущественно сформированы на позднеплейстоценовых лёссовидных суглинках (Сергеев и др., 1986; Astakhov et al., 2021), характеризующихся относительно однородным гранулометрическим и, соответственно, минеральным составом. В связи с этим при анализе гранулометрической обусловленности формирования, трансформации и миграции соединений железа в степных почвах данного региона представляется возможным определить является ли путь формирования оксидов и гидроксидов железа унаследованным от почвообразующих пород или обусловленным процессами почвообразования.

Накопление соединений железа в гумусово-аккумулятивном горизонте степных почв может быть обусловлено не только внутрипочвенными процессами, но и внешним поступлением минералов железа. Основными источниками привноса являются: атмосферные выпадения, эрозионные процессы и техногенное загрязнение. Минералы железа могут попадать в почву с атмосферными осадками и аэрозолями, переносимыми на большие расстояния в результате пыльных бурь, вулканической деятельности и космического пылевого осаждения (Duce, Tindale, 1991; Иванов, 2003; Mahowald et al., 2009). Космическое пылевое осаждение приводит к поступлению на поверхность Земли железосодержащих микрометеоритов и частиц кометного происхождения (Бабанин и др., 1995). Соединения железа, привнесенные в ходе техногенного загрязнения, характерны для городских почв и для районов с активной промышленной деятельностью (Водяницкий, 2013). По данным В.Ф. Бабанина (1995) величина интенсивности выпадения сильномагнитных сферических частиц атмосферного происхождения, которые представлены в основном шарообразными формами магнетита, на поверхность Земли составляет около $2-4 \cdot 10^6$ тонн/год. Если принять, что площадь степной зоны России составляет 180 млн. га, то величина выпадений на 1 га будет составлять примерно 39-78 г/га. Исследования А.О. Алексеева (2012) указывают на то, что доля сферических частиц магнетита космического происхождения в

степных почвах автоморфных ландшафтов в несколько раз ниже, чем новообразованных форм магнетита в ходе почвообразования.

В отличие от большинства других распространенных элементов, железо имеет в своем высокоспиновом состоянии преимущественно два валентных состояния, которые могут переходить из одного в другое путем окисления или восстановления. В двухвалентном состоянии (Fe^{2+}) железо в основном присутствует в первичных и глинистых минералах. Окисление до трехвалентной формы (Fe^{3+}) приводит к важным изменениям в педогенетических процессах (Torrent, Cabedo, 1986; Adriano, 2001; Stucki et al., 2002), приводящих к образованию ряда соединений, где Fe координируется с водой и гидроксидными группами (Stumm, Furrer, 1987; Cornell, Giovanoli, Schneider, 1989; Sposito, 1989). Существует мнение (Николаева, Еремина, 2001), что в степных почвах окислительная обстановка приводит к тому, что железо в них является малоподвижным и достаточно устойчивым элементом, находясь в основном в трехвалентной форме – наиболее термодинамически стабильной. Исследования, основанные на применении комплекса физических методов показали, что действие биогенных и климатических факторов приводит к тому, что в каштановых почвах и черноземах относительно почвообразующей породы увеличиваются магнитные показатели почв и снижается содержание Fe^{2+} , что является отражением повышенного выветривания силикатов (Maher et al., 2003; Алексеев и др., 2003; Алексеев, Алексеева, 2012).

Исследования, связанные с валентными состояниями железа, могут быть полезными при изучении геологической истории железосодержащих минералов (выветривании, изменения давления и температуры), а также при изучении компонентов, ответственных за цвет почвы. Двухвалентное железо обычно окрашивает минералы в зеленый цвет, а трехвалентное – в желтый, коричневый или красный. Почвы, содержащие гематит, в основном имеют оттенки от 5 YR до 10 R по шкале Манселла, тогда как гетитосодержащие почвы без гематита имеют оттенки от 7.5 YR до 2.5 Y. Оранжевые цвета с оттенком 7.5 YR и значением ~ 6 часто обусловлены лепидокрокитом. Однако эти специфические для минералов

цвета также несколько различаются в зависимости от концентрации, размера кристаллов, степени цементации и, возможно, изоморфного замещения (Schwertmann, Taylor, 1989; Schwertmann, 1993; Vandenberghe, De Grave, 2013).

В степных почвах железо играет важную роль в большинстве элементарных почвенных процессов, включая оксидогенез, гумусонакопление, химическое выветривание, осолонцевание, иллювирование и оглеение (Зонн, 1982; Бабанин и др., 1995; Иванов, 2003; Водяницкий, 2010; Алексеев, Алексеева, 2012). При осолонцевании и иллювировании соединения железа мигрируют в почвенном профиле в составе илистой фракции с последующей аккумуляцией в солонцовом и иллювиальном горизонтах. Оглеение преимущественно характерно для черноземных тяжелосуглинистых почв и происходит в условиях избыточного увлажнения (например, в западинах и поймах). В этих условиях Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} , что приводит к обесцвечиванию почвы и формированию глеевых пятен.

В условиях избыточного увлажнения создаётся анаэробная среда, в которой железо участвует в микробных окислительно-восстановительных реакциях, выступая в качестве акцептора электронов (Lovley et al., 2004). Отдельная роль железа отводится как важному микроэлементу для большинства известных микроорганизмов и растений. Для них доступность железа в степной зоне может быть ограничена растворимостью и медленной кинетикой растворения железосодержащих минеральных фаз, особенно в нейтральных или щелочных средах pH, таких как карбонатные почвы (Kraemer, 2004). Для подобных условий характерна высокая потребность в Fe, а его низкая доступность в почвах приводит к конкуренции между растениями и другими живыми организмами (Colombo, 2014). Доступность железа в почве является одним из определяющих факторов, влияющим на рост растений и развитие почвенных микроорганизмов. Было подсчитано, что в аэрированных условиях, при значениях $\text{pH} > 7$ общая концентрация неорганических соединений железа в почвенном растворе составляет около 10^{-10} М (Boukhalfa, Crumbliss, 2002), то есть в 10^4 - 10^5 раз ниже, чем требуется для оптимального роста растений (Römheld, Marschner, 1986).

В возделываемых почвах (аэробные условия) Fe в основном окисляется и выпадает в осадок в виде оксидов железа с низкой доступностью для растений. Для того, чтобы повысить доступность железа корни растений выделяют экссудаты, специфические органические соединения, образующие комплексные соединения с Fe, например фотосидерофоры и органические кислоты (Colombo et al., 2014). Высокая потребность железа в почве вместе с его низкой доступностью приводит к конкуренции между растениями и другими живыми организмами, которая особенно сильна в щелочных почвах. В подобных условиях бактерии и многие злаковые растения в ответ на дефицит Fe разработали различные стратегии растворения Fe путем повышения кислотности почвы и образования хелатных соединений, ведь чем ниже pH почвенного раствора, тем выше доступность растворимого железа (Robin et al., 2008). Хелатные соединения высвобождаются в виде простых низкомолекулярных органических кислот и многих других сложных молекул. Хелаты железа способствуют перемещению соединений железа к корням растений, но они не усваиваются в значительной степени и не повышают активность Fe^{3+} или Fe^{2+} в объемном почвенном растворе (Lindsay, Schwab, 1982).

Исследования Л. Н. Александровой (1954), И. В. Тюрина (1965) и И. С. Кауричева (1965) показали, что фульвокислоты играют ключевую роль в процессах мобилизации и перемещения соединений железа и алюминия. Железо способно образовывать с фульвокислотами легко мигрирующие в почвенном профиле подвижные хелатные комплексы. Установлено, что 1 г углерода в составе фульвокислот может связывать до нескольких сотен миллиграммов железа в форме таких соединений, обеспечивая их перемещение на значительные расстояния (Лукашев, 1967). Вместе с тем, в силу низкого содержания фульвокислот в степных почвах, их участие в миграции железа оказывается ограниченным.

Поскольку геохимия железа тесно связана с физическими, химическими и биологическими процессами, происходящими в почве (Carrillo-Gonzalez et al., 2006), факторы, связанные с этими процессами, могут существенно повлиять на относительное присутствие различных форм железа и, в свою очередь, на доступность железа как важного микроэлемента для организмов (микроорганизмов

и растений). Так, например, одним из факторов, который может повлиять на доступность соединений железа в почвах является глобальное изменение климата, которое может привести к образованию труднорастворимых форм железа (Moreno-Jimenez, 2019).

Преобразования соединений железа происходят в результате сложного процесса выветривания, обусловленного растворением, гидролизом, окислением, гидратацией, восстановлением и осаждением (Зонн, 1982). Относимые же к ним хеллатизация, восстановление, осаждение – почвенно-биогеохимические процессы, совершающиеся при участии органического вещества, продуцируемого растениями (Башкин, Касимов, 2004). Выделение соединений железа при выветривании почвенных минералов является очень медленным процессом, регулируемым pH и концентрацией O_2 , а также феноменом растворения–осаждения (Lindsay, 1988; Mengel, 1994). После мобилизации в процессах выветривания судьба Fe^{2+} в значительной степени зависит как от окислительно-восстановительных потенциала (Eh), так и от pH почвенной среды. Окислительно-восстановительный потенциал— мера способности химического вещества присоединять электроны (восстанавливаться). Окислительно-восстановительный потенциал выражают в милливольтках (мВ). Восстановление железа наступает при Eh от +100 до +400 мВ. pH почвы всегда обратно пропорционален Eh, который является результатом взаимодействия многих биогеохимических процессов в почве (Yang et al., 2021). В частности, в более кислых условиях Fe^{2+} имеет более медленную скорость окисления, в то время как в щелочных условиях Fe^{2+} более быструю. При кислом pH Fe^{2+} может сохраняться даже в кислородных условиях (Cornell, Schwertmann, 2003). При нейтральном или щелочном pH Fe^{2+} стабилен только в бескислородной среде и окисляется до минералов Fe^{3+} с молекулярным кислородом.

Нейтральные условия pH способствуют выпадению в осадок плохо упорядоченных минералов Fe (ферригидрит), тогда как восстановительные и кислотные условия способствуют мобилизации минералов Fe. Гетит и гематит характеризуются высокой стабильностью (более низкой растворимостью) в

наиболее обычных почвенных условиях Eh–pH. При определенном значении pH оксиды Fe (гематит) и гидроксиды (гетит) обеспечивают одинаковую концентрацию Fe в растворе, в то время как ферригидрит только при гораздо более низком Eh. Однако, несмотря на его более низкую стабильность, метастабильные формы, такие как ферригидрит, часто встречаются в более молодых почвах, характеризующих неравновесное состояние окружающей среды, такое как холодный климат и кислые почвы (Schwertmann, 1988). Небольшие количества минералов Fe также могут быть обнаружены в восстановительных условиях в кислой почве в виде пирита (FeS_2), а в щелочной почве в виде сидерита (FeCO_3). В аэробных условиях и при значениях pH от 5 до 8 двухвалентное железо, выделяющееся из первичных минералов или вторичных силикатов почвы, легко окисляется. В бескислородных условиях Fe^{3+} легко восстанавливается либо в результате неорганических химических реакций, либо в результате микробных процессов

Бактерии могут снижать уровень Fe^{3+} как прямо, так и косвенно (Fortin, Langley, 2005). В первом случае ферментативное восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , напротив, увеличивает энергию, во втором случае изменение условий pH и Eh может способствовать солюбилизации железа при низком pH и/или его осаждению в щелочных условиях. Солюбилизация железа почвенных минералов – это медленный процесс, регулируемый значением pH и феноменом растворения-осаждения как кристаллических, так и слабо упорядоченных минералов-гидроксидов железа (Mengel, 1994; Lindsay, Schwab, 1982).

При отсутствии кислорода оксиды Fe^{3+} могут использоваться в качестве концевых акцепторов электронов во время дыхания микроорганизмов (Lovley et al., 2004). В этом процессе, называемом ферментативным восстановлением Fe (Lovley, 1991), микроорганизмы вместе с окислением водорода и органического углерода восстанавливают Fe^{3+} . Разные виды бактерий, восстанавливающие железо, могут изымать Fe^{3+} из широкого спектра оксидов железа и глинистых минералов (Uroz et al., 2022).

Для оценки устойчивости железосодержащих минералов и их вовлечённости в биогеохимические процессы широко применяются диаграммы стабильности в системе Eh–pH, а также трехмерные графические модели, учитывающие влияние парциального давления CO₂ или H₂S (рисунок 1), предложенные в классических работах (Garrels, Christ, 1968). Эти подходы позволяют наглядно продемонстрировать, в каких условиях те или иные минеральные формы железа находятся в равновесии с окружающей средой.

Согласно анализу диаграмм растворимости, соединения трехвалентного железа (Fe³⁺), например, его гидроксиды, характеризуются низкой растворимостью и склонны к осаждению при pH от 2.3 до 3.4. Напротив, двухвалентные формы железа (Fe²⁺), включая его гидроксиды, могут сохраняться в растворе до уровня pH порядка 5.8–7.8. Диапазон pH 5.0–8.0 при значениях Eh от 0.3 до 0.5 В (рисунок 1) соответствует устойчивости гематита, что объясняет его широкое распространение в условиях близких к типичным для природных вод, находящихся в контакте с атмосферой. Другие железистые соединения, например, ферригидрит, имеют существенно более узкие поля устойчивости. Благодаря кристаллической структуре и широкой области стабильности гематит проявляет повышенную устойчивость к воздействию микроорганизмов (Lovley et al., 2004; Bonneville et al., 2009).

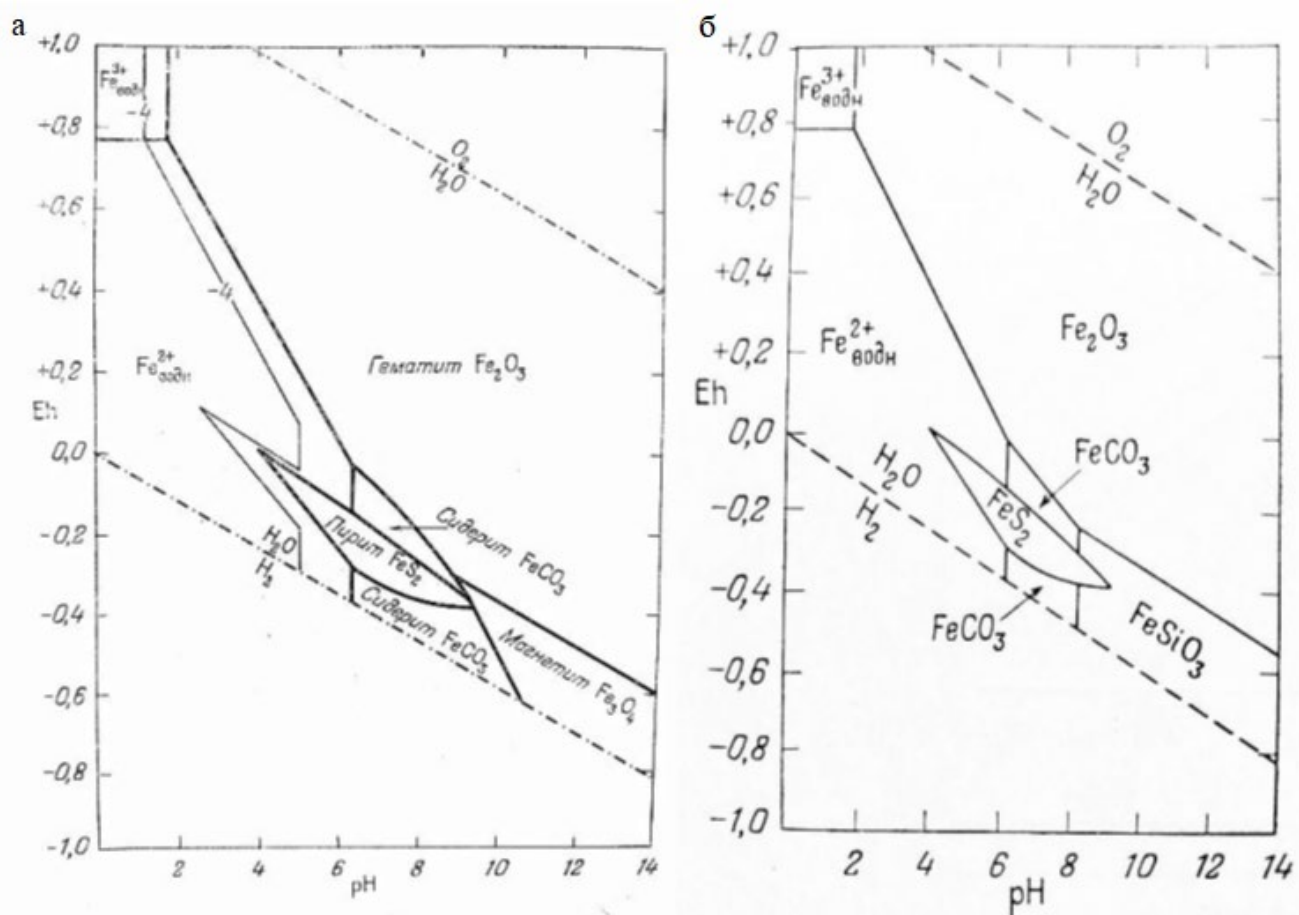


Рисунок 1. Сравнительная характеристика стабильности минералов железа в водной системе (25 °С, 1 атм): (а) без учета влияния кремнезема; (б) с учетом насыщения раствора аморфным кремнеземом; расчеты проведены при фиксированной активности форм серы (10^{-6}) и давлении CO_2 10^{-9} (по Garrels, Christ, 1968; Заварзина, 2023).

Анализ устойчивости других соединений железа (рисунок 1а) показывает, что сидерит не может сосуществовать в равновесии с современными атмосферными условиями (Заварзина, 2023). Его формирование возможно либо при повышенном парциальном давлении CO_2 , либо в щелочной среде с доминированием гидрокарбонат- и карбонат-ионов. При его окислении может образовываться магнетит – более стабильный оксид с расширенным полем устойчивости. Введение сероводорода в систему смещает равновесие в сторону

образования сульфидов – пирита и пирротина, пересекающихся по полям устойчивости с магнетитом и сидеритом. Однако присутствие диоксида кремния приводит к нестабильности магнетита, исключая его формирование в кремнеземсодержащих системах (Garrels, Christ, 1968; рисунок 1б).

Как отмечает Д.Г. Заварзина (2023), данные модели показывают, что в щелочной и восстановительной среде возможно сосуществование как окисленных (гематит, магнетит), так и восстановленных (сидерит, пирит, пирротин и железистые силикаты) форм железа. Границы устойчивости этих соединений чувствительны к содержанию ионов карбонатов, сульфидов и кремнезема, что требует уточнения расчетов при моделировании конкретных природных и лабораторных условий. Таким образом, щелочные восстановительные условия следует рассматривать как зону метастабильного равновесия большинства железосодержащих минералов, требующую индивидуальных термодинамических расчетов для оценки химических процессов в данной среде.

1.2. Основные оксиды и гидроксиды железа в степных почвах и механизмы их образования

Для степных почв Русской равнины было показано, что в них могут находиться следующие оксиды и гидроксиды железа: магнетит (Fe_3O_4), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$), лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$), ферригидрит ($\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ или $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Иванов, 2003; Maher et al., 2003; Водяницкий, 2010; Алексеев, Алексеева, 2012). По своей природе они могут быть образованы в ходе почвообразования, унаследованными от почвообразующей породы, а также появляться в результате техногенного загрязнения и космических выпадений. Основными параметрами, которые позволяют определить происхождение минералов железа являются: форма и размер кристаллов, магнитные характеристики и приуроченность к гранулометрическим фракциям.

Магнетит (Fe_3O_4) отличается от других распространенных оксидов железа тем, что содержит как двухвалентное, так и трехвалентное железо. Педогенное образование магнетита в степных почвах связывают с диссимиляторной жизнедеятельностью бактерий железоредукторов, таких как *Geobacter metallireducens* (Заварзина и др., 2003; Заварзина, 2023). Формирование магнетита в почве возможно при наличии ионов Fe^{2+} в исходной среде. В условиях умеренно засушливого климата и преобладания окислительного режима, характерных для степных почв, Fe^{2+} может локально накапливаться в микрizonaх. Это становится возможным в периоды кратковременного повышения влажности за счет восстановления железа, опосредованного активностью железоредуцирующих микроорганизмов, с последующим медленным окислением (Алексеев, 2010). Такие микроорганизмы способны участвовать в образовании тонкодисперсного магнетита как побочного продукта распада органического вещества и восстановления слабоокристаллизованных оксидов трехвалентного железа (Lovley, 1990). А.О. Алексеевым (2012) было обнаружено присутствие железоредукторов в гумусово-аккумулятивных горизонтах каштановых почв Волгоградской области и черноземов обыкновенных Ставропольского края, их численность достигала 10^4 и 10^5 клеток/г соответственно. Мелкодисперсный магнетит, вырабатываемый бактериями, может самопроизвольно окислиться и привести к образованию маггемита (Vandenberghe, De Grave, 2013).

Маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) имеет ту же кристаллическую структуру, что и магнетит, но его химический состав подобен гематиту (Bigham et al., 2002). Его составное название было сформулировано, чтобы отразить эти свойства. Установлено, что почвенные маггемиты содержат до 30 г/кг Fe^{2+} (Taylor, Schwertmann, 1974a), что указывает на то, что они являются катионодефицитными магнетитами с формулой $\text{Fe}_{3-x}[\text{O}]_x\text{O}_4$, которые были образованы в ходе неполного окисления. В связи с этим многие исследователи, изучающие лессовые и палеопочвенные толщи, используют маггемит в качестве хорошего индикатора засушливой окислительной среды (Chen et al., 2005; Liu et al., 2010). Еще одним из возможных путей образования маггемита, но маловероятным для почв степей, является его формирование в результате

дегидратации гетита или лепидокрокита в присутствии органического вещества при высокой температуре (Taylor, Schwertmann, 1974b; Chen et al., 2005). Такие условия создаются при выгорании растительного покрова при лесных или кустарниковых пожарах (Ketterings et al., 2000), а последующая педотурбация может вызвать перемещение пирогенного маггемита на глубину 1 м и более (Anand, Gilkes, 1987).

Для магнетита и маггемита предложено большое число методов количественной оценки их связи со среднегодовыми осадками, при которых формировалась почва (Maher, Thompson, 1995; Geiss et al., 2008, Balsam et al., 2011, Orgeira et al., 2011, Hyland et al., 2015). В основном исследования были сосредоточены на вариациях магнетита/маггемита в почвах лессового происхождения, сформировавшихся в ограниченном диапазоне среднегодового количества осадков (~ 200–1000 мм/год) (Maxbauer et al., 2016). Содержание магнетита и маггемита в степных почвах составляет, как правило, не более 0.03 % от общего количества железа, что наряду с мелким размером их частиц (<0.03 мкм) может говорить о их происхождении в ходе педогенеза (Alekseeva et al., 2007). Несмотря на маленькое содержание, именно с новообразованием этих минералов связывают повышенную магнитную восприимчивость гумусово-аккумулятивных горизонтов автоморфных почв, что, в свою очередь, определяется отношением данных минералов к группе ферримagnetитов. Однако следует учитывать и другие оксиды, и гидроксиды железа, которые более важны с точки зрения количества и могут вносить вклад в значения магнитной восприимчивости.

Гетит и гематит, являются парными оксидами железа, они широко распространены в почвах и отложениях на Земле, их особенностью является чувствительность к изменениям климата и окружающей среды (Cornell, Schwertmann, 2003; Jiang et al., 2021). Педогенный гематит распространен в засушливых и полувлажных регионах, во влажных и муссонных тропиках, а также в почвах, развитых в средиземноморском климате и в других местах умеренной зоны, где локальные почвенные условия (например, сухие, пористые, высококарбонатные исходные материалы) способствуют его образованию (Bigham

et al., 2002). Нехватка воды и высокая температура способствуют превращению ферригидрита ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ($\alpha\text{-FeOOH}$) в гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) — форму железа, более стойкую и менее подвижную в почвах (Чухров и др., 1975; Schwertmann, 1985). Поэтому предполагается, что ферригидрит является необходимым предшественником образования гематита по твердофазному механизму, который до конца не изучен. Превращению ферригидрита в гематит явно способствуют нейтральные значения pH (Schwertmann, Murad, 1983), повышенная температура (Johnston, Lewis, 1983) и низкая активность воды (Torrent et al., 1982). Но ферригидрит не всегда трансформируется именно в гематит, образуется и гетит. В отличие от гематита образование гетита из ферригидрита как в кислой, так и в щелочной среде включает растворение ферригидрита с последующим осаждением гетита из раствора.

Гетит, безусловно, является наиболее часто встречающимся железосодержащим соединением в почвах, отложениях и глинах, и поэтому он интенсивно изучается в течение последних сорока лет. В почвах гетит образуется через раствор в результате выветривания силикатов Fe^{2+} , в меньшей степени сульфидов, карбонатов, оксидов и т.д., (Schwertmann, Taylor, 1989), что приводит к формированию его в плохо кристаллическую форму. Новообразованный гетит обладает низкой растворимостью и является наиболее стабильным оксигидроксидом железа в природе (Liu et al., 2014).

Ферригидрит шире распространен в лесных почвах Русской равнины, чем в степных (Водяницкий, 2016). Это связано с тем, что он метастабилен и его присутствие в почвах степной зоны возможно в виде промежуточной фазы для образования гематита и/или гетита. Ферригидрит в чистом виде распространен в поверхностных средах, где воды, богатые Fe^{2+} , подвергаются быстрому окислению в присутствии органических соединений (Childs, 1992). Ферригидрит также был обнаружен в подзолах, где Fe, Al и Si мигрировали в виде растворимых органических комплексов из кислых поверхностных горизонтов в нижележащие слои, образуя либо тонкие, затвердевшие полосы (плацентарные горизонты), либо более рассеянные сподические (Cornell, Schwertmann, 2003).

Лепидокрокит является редким минералом для почв степной зоны. По данным Ю.Н. Водяницкого (2003) его распространенность в подобных условиях составляет 3-5 %. Это, видимо, связано с дефицитом Fe^{2+} в степных почвах, а также с высокой активностью железоокисляющих бактерий, которые способствуют синтезу ферригидрита и фероксигита, но не лепидокрокита. Чаще всего лепидокрокит обнаруживают в переувлажнённых почвах и в их оглеенных горизонтах (Fitzpatrick et al., 1985). Так, Алексеевым с Алексеевой (2000) на примере двух почвенных комплексов, находящихся в различных климатических условиях (Ставропольский край и Колымская низменность) было показано, что для формирования лепидокрокита необходим тяжелый гранулометрический состав, обеспечивающий гидроморфные условия за счет плохого дренажа. Ключевым фактором является наличие ярко выраженных окислительно-восстановительных условий при pH, близком к нейтральному, в сочетании с высоким содержанием органического вещества. Такие параметры среды способствуют частичному высвобождению ионов Fe^{2+} из кристаллической решетки железосодержащих силикатных минералов (Алексеев, Алексеева, 2000), что способствует образованию лепидокрокита при контрастном редокс потенциале.

Общая схема формирования перечисленных выше оксидов железа на основе лабораторных исследований (Schwertmann, Cornell, 1991; Bigham et al., 2002) представлена на рисунке 2.

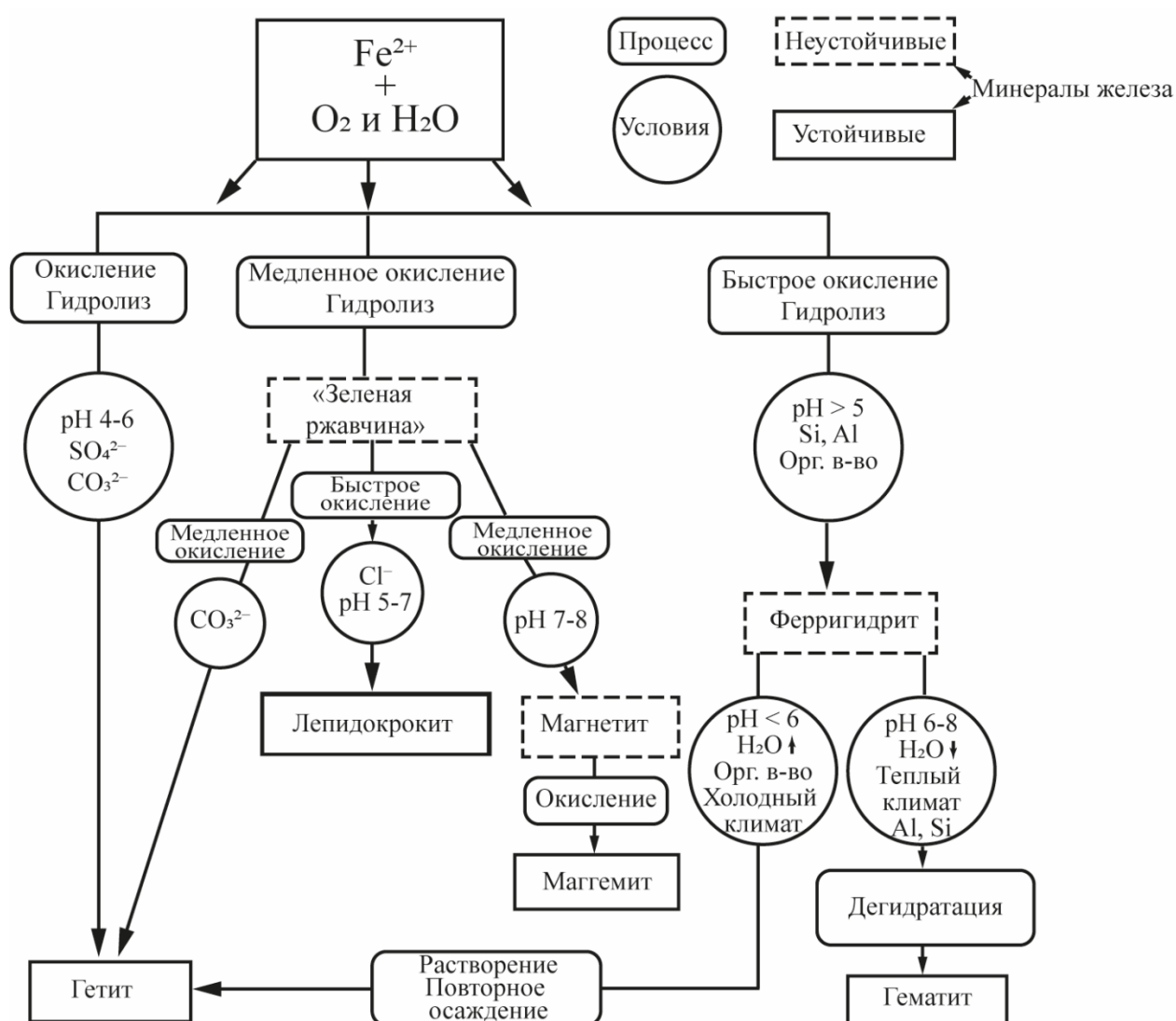


Рисунок 2. Пути образования и превращения оксидов железа в результате окисления Fe^{2+} (Schwertmann, Cornell, 1991; Bigham et al., 2002).

В ее основе лежит предположение, что в таких системах как почва и осадочные отложения большинство вторичных оксидов Fe образуется в результате окисления и гидролиза растворенного Fe^{2+} ; следовательно, те эксперименты по синтезу, в которых поддерживаются условия окружающей среды и в качестве источников Fe используются растворимые соли Fe^{2+} , вероятно, наиболее приближены к естественным условиям.

Во всех случаях скорость окисления является важным фактором, который зависит от множества других параметров, включая pH, окислительно-восстановительный потенциал, растворенный O_2 , биологическую активность, растворимые противоионы, наличие сульфатов, хлоридов, карбонатов и силикатов.

Большинство оксидов Fe легко получают окислением растворов $FeCl_2$. Медленное окисление при $pH < 5$, по-видимому, способствует прямому образованию гетита путем полимеризации низкомолекулярных частиц типа $Fe(OH)_x^{3-x}$. При pH, близком к нейтральному, образование гетита происходит посредством конкурентной реакции с лепидокрокитом, которая включает осаждение либо растворимых комплексов «зеленой ржавчины», либо твердой «зеленой ржавчины» в качестве фаз-предшественников (Schwertmann, Fechter, 1994). «Зеленая ржавчина» (или «green rust») представляет собой нестабильные соединения, содержащие смесь двухвалентного и трехвалентного железа. Считается, что она играет центральную роль в окислительно-восстановительном цикле железа в водной и наземной среде (Chaves, 2005). В связи с его быстрой окисляемостью обнаружить его в естественной среде удастся только в почвах, сформированных в восстановительных условиях с применением чувствительных методов, а именно мессбауэровской спектроскопии (Feder et al., 2005), рентгеновской спектроскопии поглощения на границе Fe-K (Refait et al., 2001) или с применением этих двух методов вместе с химической экстракцией цитрат-бикарбонатом в кинетическом режиме (Feder et al., 2018).

Формированию гетита через «green rust» сильно способствует присутствие карбоната (Carlson, Schwertmann, 1990), что позволяет предположить, что карбонат препятствует объединению ребер двойных цепей $FeO_3(OH)_6$, необходимых для образования структуры лепидокрокита. Растворимый алюминий также ингибирует образование лепидокрокита в пользу гетита, образуя замещенные алюминием виды «зеленой ржавчины», которые, по-видимому, окисляются медленнее (Taylor, Schwertmann, 1978). В отсутствие карбоната и Al при pH 5–7 хлорид не только способствует образованию лепидокрокита, но и улучшает его кристалличность

(Taylor, 1984). При несколько более высоких значениях pH (7–8) и в присутствии небольших количеств Fe^{3+} медленное окисление «зеленой ржавчины» дает маггемит, вероятно, через магнетит (Taylor, Schwertmann, 1974b). Быстрое окисление растворов FeCl_2 обычно дает ферригидрит, особенно при наличии растворимого Si, препятствующего зарождению лепидокрокита (Karim, 1984). Ферригидрит метастабилен и в конечном итоге трансформируется в гетит и/или гематит. Превращению ферригидрита в гематит явно способствуют нейтральные значения pH (Schwertmann, Murad, 1983), повышенная температура (Johnston, Lewis, 1983) и низкая активность воды (Torrent et al., 1982). В отличие от гематита образование гетита из ферригидрита как в кислой, так и в щелочной среде включает растворение ферригидрита с последующим осаждением гетита из раствора. Следовательно, любые условия или агенты, замедляющие растворение ферригидрита, в конечном итоге должны благоприятствовать гематиту, а не гетиту.

Подробная схема путей формирования оксидов железа при степном почвообразовании представлена на рисунке 3. Данная схема была составлена А.О. Алексеевым (2010, 2012) на основе обширного эмпирического материала, собранного с использованием передовых инструментальных методов минералогического и магнитного анализа, а также с помощью данных микробиологических исследований. Схема является дополненной по Швертману (1989) и основана на том, что образование и стабильность различных минералов железа зависят от (почвенно-) климатических условий, таких как содержание влаги в почве, окислительно-восстановительный потенциал (Eh), pH, присутствие органических лигандов, температуры почвы и сезонных колебаний этих параметров. Продолжительные засушливые условия, сопровождающиеся повышенной скоростью окислительных процессов и снижением уровня увлажнения, создают благоприятные условия для накопления наиболее окисленных форм железа, таких как гематит и гетит (Алексеев, 2010). Формирование гетита преимущественно связано с интенсивным окислением в сочетании с высоким содержанием органического вещества и кислой реакцией среды (pH 4–6). В то же время формирование гематита обусловлено более

высокими температурами, пониженной влажностью и щелочными значениями pH (Алексеев и др., 2020).

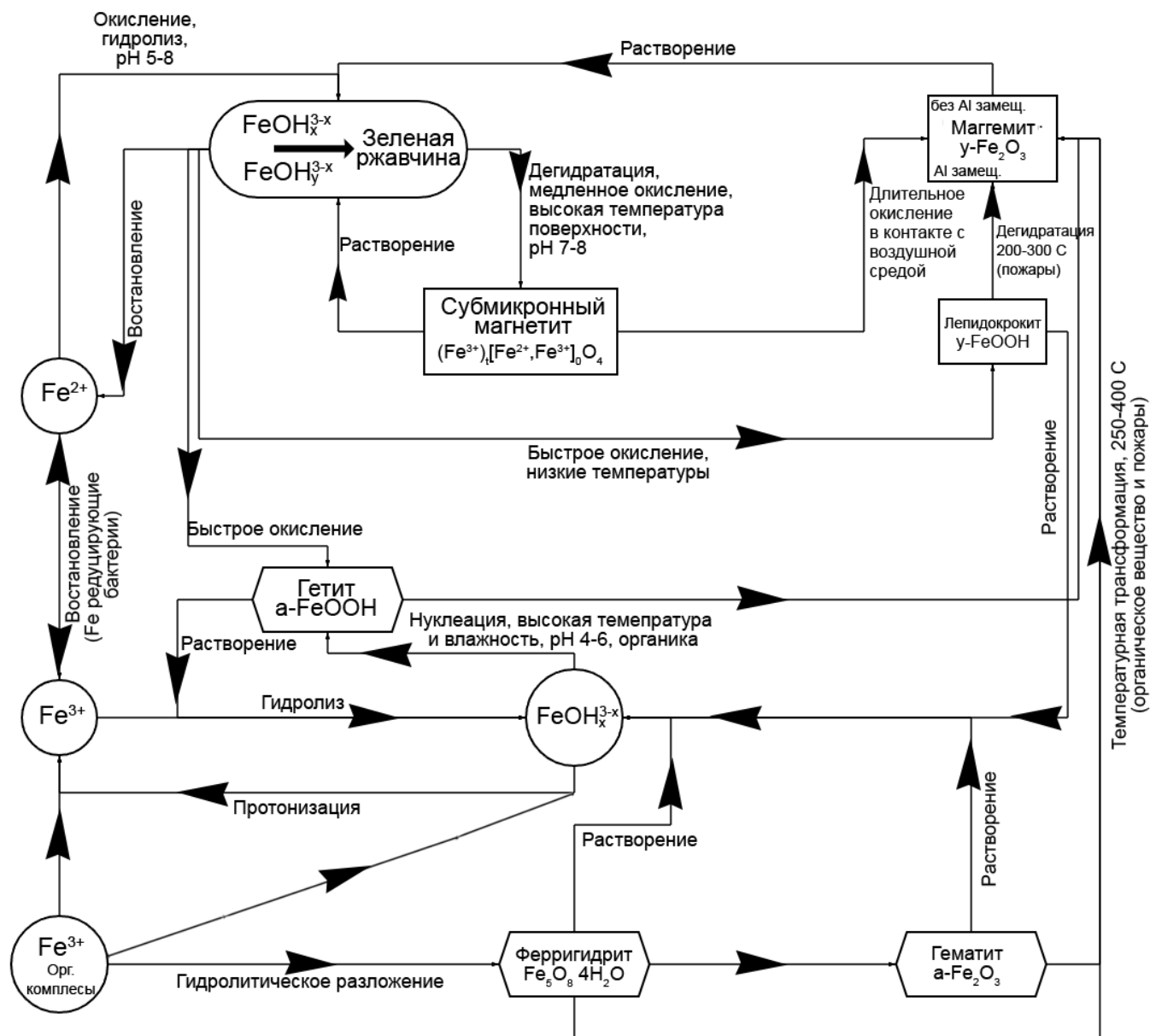


Рисунок 3. Схема, иллюстрирующая процессы формирования оксидов и гидроксидов железа в условиях степных почв, представленная в работе А.О. Алексеева (2012).

Совокупность минералов железа и их отношения в почвах и отложениях могут быть чувствительными климатическими индикаторами изменений количества и сезонного распределения осадков. Одним из таких индикаторов

может быть отношение гетита к гематиту (далее Gt/Hm), которое основано на том, что в ходе педогенеза образование гематита конкурирует с образованием гетита: гематит преимущественно образуется в среде с более низкой относительной влажностью почвы, тогда как образованию гетита способствует более высокая относительная влажность почвы (Cornell, Schwertmann 2003; Long et al., 2016). Следовательно, массовые отношения педогенного Gt/Hm в первую очередь контролируются обусловленной климатом влажностью почвы, а не интенсивностью педогенеза (Torrent et al., 1982; Cornell, Schwertmann, 2003; Long et al., 2016), которая связана с продолжительностью почвообразования (Таргульян, Красильников, 2007). Это означает, что использование соотношения педогенного Gt/Hm исключают влияние продолжительности педогенеза (Balsam et al., 2004), что было основной проблемой при применении различных педогенных и химических показателей выветривания для определения прошлых изменений климата и окружающей среды при изучении палеопочв (Kong et al., 2020). Установленные количественные зависимости между содержанием гематита и гетита в почвах и величиной среднегодового количества осадков позволяют использовать их для палеоклиматических реконструкций в диапазоне до 3000 мм/год (Long, Balsam, 2011; Hyland et al., 2015), что значительно превышает предел применения аналогичных реконструкций с участием магнетита и маггемита, ограничивающийся около 1000 мм/год (Алексеев, 2010; Алексеев, Алексеева, 2012). В силу высокой чувствительности к условиям увлажнения показатель соотношения количества гематита и гетита активно используется при анализе экологических и климатических изменений (Bugle et al., 2014; Lepre, Olsen, 2021; Long et al., 2016).

1.3 Методы изучения почвенных оксидов и гидроксидов железа

Для изучения соединений железа, а также идентификации присутствующих в образце минералов железа, определения их морфологии и химического состава обычно используют стандартные методы: рентгеновская и электронная дифракция, химическая экстракция, оптическая и электронная микроскопия, магнитные методы. Большинство из этих методов не способны точно отразить количественное содержание присутствующих в образце минеральных фаз, в особенности в почвах с содержанием железа $\sim 4\%$. При определении количественного отношения антиферромагнитных минералов, например гематита и гетита, часто возникают сложности. Спектроскопия диффузного отражения позволяет определить относительное содержание гематита и гетита, но это возможно сделать при определенных условиях и доминировании оксидов железа (Torrent, Barrón, 2002; Meng et al., 2023), как например в ферраллитных почвах.

Для определения содержания гематита и гетита в почвах активно используются магнитные методы, в частности изучение намагниченности насыщения в магнитных полях до 4 Т. Остаточная намагниченность в магнитном поле выше 300 мТ (HIRM) отражает присутствие в образце высококоэрцитивных минералов (гематита + гетит), но при их количественном определении возникают ошибки, из-за сложности перевода используемых значений в абсолютные концентрации (Hao et al., 2009; Roberts et al., 2020). Содержание гетита и гематита в почве часто ниже пределов обнаружения рентгенодифрактометрического метода (Jiang et al., 2021), а их выделение в составе магнитных фракций из почв, с целью дальнейшего анализа, затрудняется антиферромагнитными свойствами данных минералов. Таким образом при изучении минеральных фаз железа очень важен выбор наиболее показательных методов, отражающих как общее содержание соединений железа, так и их валентные состояния, формы соединений железа и минеральную обусловленность. Далее будет рассмотрено описание наиболее

распространенных химических и физических методов, применяемых для изучения соединений железа в почвах.

1.3.1 Химическая экстракция

С.В. Зонн (1982) провел полное описание использования методов химической экстракции для определения форм соединений железа, включая их возможности и практическое применение в почвоведении, в то время как Л.А. Воробьева (1998) описала их с точки зрения химии почв.

Различные формы железа, выделяемые при помощи химических экстракционных методик, условно подразделяются на несколько категорий. К силикатному железу относят ту его часть, которая остается после вычитания фракции, извлекаемой из общего (валового) содержания дитионит-цитратной вытяжкой по методике Мэра–Джексона. Несиликатное железо, в свою очередь, делят на следующие формы: сильноокристаллизованные (определяются по разности между содержанием железа, полученным по методу Мэра–Джексона, и количеством, экстрагированным по Тамму); слабоокристаллизованные (разность между экстрагированным по Баскомбу и по Тамму); аморфные неорганические соединения (разность между железом по Тамму и тем, что выделяется пирофосфатом калия); и органически-связанные аморфные формы, извлекаемые непосредственно пирофосфатной вытяжкой.

Несмотря на то, что доля аморфных соединений железа в почвах невелика – как правило, не превышает нескольких процентов от общего содержания Fe – их экологическая роль значительна, особенно в контексте миграции железа. Подобные соединения преимущественно формируются в анаэробных условиях в результате разрушения кристаллических железистых фаз, и они хорошо растворимы в оксалатах (вытяжка Тамма). Совместно с водорастворимыми и обменными формами их часто классифицируют как «подвижное железо» (Зонн, 1982). Ключевыми агентами, участвующими в мобилизации таких форм, являются гумусовые вещества, в особенности фульвокислоты.

Следует заметить, что используемая классификация химически экстрагируемых форм соединений железа не соответствует их физическому состоянию (Белозерский и др., 1978; Бабанин и др., 1995; Иванов, 2003; Водяницкий, 2010). Например, А.В. Иванов (2003), сравнивая результаты ЯГРС (ядерный гамма-резонанс спектроскопия) образцов темно-каштановой почвы до и после обработки реактивом Мера-Джексона, пришел к выводу, что вместе с оксидами железа растворяются и другие Fe^{3+} содержащие соединения, причем в некоторых случаях их растворение происходит даже интенсивнее, чем железистых. В.Ф. Бабанин (2017) с соавторами, при сравнении физических и химических методов изучения железа в почвах, отметил, что с точки зрения группового подхода вытяжка Мера-Джексона отражает реакцию железосодержащих соединений на изменение окислительно-восстановительных условий, а вытяжка Тамма – комплексообразовательные свойства соединений железа, содержащихся в образце, а вытяжки с использованием минеральных кислот – реакцию почвенного образца на изменение кислотности среды. Таким образом, действие химических вытяжек целесообразно контролировать методами минералогического анализа, например с применением мессбауэровской спектроскопии, позволяющей получить более полную картину о состоянии соединений железа в почвах (Stucki et al., 1985; Murad, 2010).

1.3.2. Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС) находит широкое применение в почвоведении при изучении соединений железа, входящих в состав силикатов, оксидов и гидроксидов железа. Этот метод используется для определения характеристик железистых новообразований, анализа состава почвообразующих пород и минералов, исследования органо-железных комплексов, а также поверхностных свойств тонкодисперсных минералов (Murad, 1988; Бабанин и др., 1995). Кроме того, мессбауэровская спектроскопия применяется при построении

моделей почвенных систем, содержащих железо, и часто используется как независимый способ оценки эффективности селективных химических вытяжек.

Мессбауэровская спектроскопия (МС) является ценным методом для изучения почвенных компонентов и, в частности, для определения характеристик оксидов и гидроксидов железа, в том числе для плохо кристаллизованных. Эта особенность приводит в первую очередь к понижению температуры магнитного перехода, дающего дублет при температурах, которые обычно ожидаются секстетом. Поэтому для характеристики соединений железа в почвах измерения проводят при различных температурах (Марфунин, 1975; Murad, 1988; Бабанин и др., 1995). По практическим соображениям мессбауэровские спектры обычно накапливаются при двух конкретных температурах – комнатной температуре и температуре жидкого азота (~ 80 K), из которых уже можно получить ценные результаты. Более дорогостоящие низкотемпературные измерения до 4 K с использованием гелия или трудоемкое детальное температурное сканирование спектров необходимы только в тех случаях, когда можно ожидать важную дополнительную информацию.

В 1995 году В.Ф. Бабаниным была предложена схема, отражающая различные состояния соединений железа и основанная на комплексе физико-химических характеристик, таких как тип магнитного порядка, валентное состояние и координация ионов, фазовый состав, степень дисперсности и другие параметры (рисунок 4). Классификационная схема широко используется для интерпретации данных мессбауэровской спектроскопии и позволяет судить о состоянии железа в почвенном материале, включая информацию о размерах магнитных частиц.

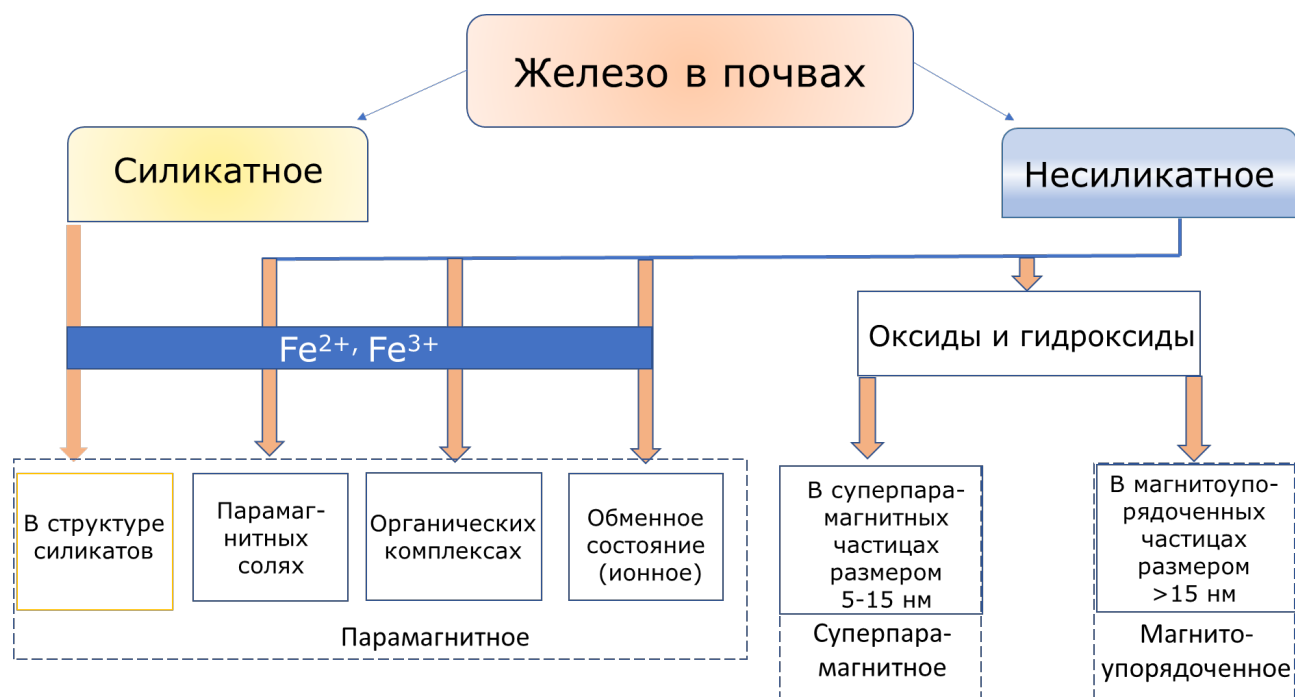


Рисунок 4. Схема состояний почвенного железа, определяемого физическими методами (Бабанин и др., 1995).

Согласно схеме (рисунок 4), при использовании физических методов можно выделить три характерных состояния железа в почвах: парамагнитное, суперпарамагнитное и магнитоупорядоченное.

Парамагнитное состояние характеризуется отсутствием спонтанной намагниченности и проявляется в случае, если ионы железа входят в состав диамагнитных алюмосиликатных матриц, железоорганических соединений, компонентов гумуса, а также в виде обменных форм на поверхности дисперсных частиц или в составе парамагнитных солей. Также эти свойства проявляют ионы Fe, которые образуют димеры, полимерные сетки или кластеры. Магнитная восприимчивость всех этих соединений не содержит ферромагнитную составляющую. После прокаливания вещества в парамагнитном состоянии на мессбауэровских спектрах фиксируется секстет или суперпозиция секстетов.

Суперпарамагнитное состояние характерно для ионов железа, входящих в состав мелких кристаллитов с размером частиц 5-15 нм. Оксиды и гидроокисиды, содержащие железо в данном состоянии, можно отнести к мелкодисперсным минералам, которые могут находиться в илистых фракциях или конкрециях.

Мессбауэровская съемка веществ в таком состоянии при комнатной температуре дает дублет, который в условиях понижения температуры до жидкого азота превращается в секстет или суперпозицию секстетов.

Магнитоупорядоченное состояние характерно для ионов железа, которые входят в состав крупных кристаллов (> 15 нм) минералов. Это состояние железа может быть представлено такими соединениями как гетит, гематит, маггемит, магнетит, лепидокрокит и их изоморфными аналогами. Мессбауэровские спектры таких соединений уже при комнатной температуре дают секстет или суперпозицию секстетов.

В процессе модельной расшифровки спектров особое внимание уделяется таким параметрам, как интенсивность и ширина линий поглощения, значение изомерного сдвига (δ), величина квадрупольного расщепления (Δ), а также эффективное внутреннее магнитное поле ($H_{\text{эфф}}$), отражающее магнитную среду на ядре железа. Изомерный сдвиг (δ) представляет собой сдвиг центра тяжести спектра от нулевой скорости и дается относительно либо источника, либо какого-либо стандартного материала – в случае ^{57}Fe , обычно металлического железа. Квадрупольное расщепление (Δ) – это разделение двух линий дублета ^{57}Fe . Как изомерный сдвиг, так и квадрупольное расщепление обычно даются через скорость источника в миллиметрах в секунду. Построение модельного спектра необходимо для количественного и качественного определения фазового состава железосодержащих соединений в образце, позволяя идентифицировать их валентное состояние, размер кристаллов, тип кристаллической решетки, степень упорядоченности. Одним из ключевых этапов при интерпретации мессбауэровских спектров является проверка адекватности построенной модели. Это достигается путем сопоставления теоретической кривой спектра с экспериментальными данными, при этом используется минимизация суммы квадратов разностей между рассчитанными и измеренными значениями (χ^2 -критерий).

МС в почвоведении применяется для получения характеристик, которые важны для определения степени окисления атомов железа в минералах, поскольку большинство методов не способны различать Fe^{2+} и Fe^{3+} . Химические анализы

часто приводят к ненадежным результатам из-за окислительных или восстановительных побочных эффектов (Бабанин и др., 1995; Murad, 2010). Среди сверхтонких параметров изомерный сдвиг очень чувствителен к валентности и позволяет легко различать валентные состояния железа в минералах. Fe^{3+} обычно показывает небольшой изомерный сдвиг относительно δ_{Fe} в диапазоне 0,3–0,6 мм/с, тогда как Fe^{2+} охватывает диапазон 0,7–1,2 мм/с.

У соединений железа, относящихся к группе ферромагнитных, ферримагнитных и антиферромагнитных (в том числе (гидро)оксидов), наблюдается расщепление ядерных уровней изотопа ^{57}Fe . Это явление связано с наличием сильного внутреннего магнитного поля в структуре кристаллов. Степень расщепления напрямую зависит от величины эффективного магнитного поля ($H_{\text{эфф}}$), которое, как правило, выражается в килоэрстедах или теслах (1 Тл = 10 кЭ) (Марфунин, 1975). Значения $H_{\text{эфф}}$ представляют собой важный диагностический параметр, позволяющий различать оксиды железа по их характерной магнитной организации и внутреннему полю на железных ядрах.

Кроме того, значение $H_{\text{эфф}}$ зависит от различных факторов, включая присутствие изоморфных примесей и размера частиц оксидов железа. А.О. Алексеевым (1988, 2003) в результате исследований методом МС валовых образцов, илистых фракций, а также магнитных экстрактов степных почв (черноземы, каштановые и бурые полупустынные), были получены значения $H_{\text{эфф}}$ для оксидов и гидроксидов железа. Так, $H_{\text{эфф}}$ при комнатной температуре для магнетита равен 458 и 488 кЭ, для маггемита 505 кЭ, для гематита 495 и 519 кЭ. Для гетита значение $H_{\text{эфф}}$ при температуре жидкого азота равняется 450 кЭ.

Таким образом, мессбауэровская спектроскопия позволяет проследить выветривание первичных компонентов и образование вторичных минералов в процессе генезиса почвы, если они отличаются от первичных минералов по своим электронным или магнитным свойствам. В связи со своей высокой информативностью метод МС приобретает все большее значение при исследовании оксидов железа в почвах, позволяя не только идентифицировать их, но и оценивать количественные параметры. Однако при изучении

органоминеральных соединений, содержащих железо, возникают трудности, связанные с разграничением сигналов от органических и неорганических парамагнитных форм, что существенно усложняет интерпретацию спектров (Murad, 2011).

1.3.3 Магнитные методы

Для изучения оксидов и гидроксидов железа в почвах применяется широкий спектр магнитных методов, включая измерение магнитной восприимчивости, остаточной и насыщенной намагниченности, температуры Кюри, коэрцитивных характеристик, параметров переменного магнитного поля, а также высокочастотной и низкочастотной магнитной восприимчивости. Эти параметры позволяют оценивать концентрацию, тип и магнитные свойства железосодержащих минералов, а также особенности их пространственного и профильного распределения (Алексеев, Алексеева, 2012). Магнитная восприимчивость является распространенным стандартным физическим показателем, применяемым для характеристики почвообразовательных процессов. Он широко используется в генетическом почвоведении (Бабанин и др., 1995; Вадюнина, Смирнов, 1978; Pringle et al., 2015; Ramos et al., 2021), экологии (Водяницкий, Шоба, 2015), палеопочвоведении (Демкин и др. 1989; Alekseeva et al., 2007; Алексеев, Алексеева 2012). Востребованность показателя магнитной восприимчивости обусловлена простотой определения и доказанной связью с физическими, химическими и минералогическими характеристиками почв (Cervi et al., 2019; Siqueira et al., 2010).

Величина магнитной восприимчивости в степных почвах определяется, в первую очередь содержанием в ней сильно- и слабомагнитных соединений железа (Бабанин и др., 1995). Первые представлены ферромагнитными минералами: магнетитом, маггемитом. Вторая группа представлена антиферромагнитными минералами: гематитом, гетитом.

При изучении магнитной восприимчивости почв стандартно проводятся два типа измерений. Первый тип – это площадные измерения. Выполняются в полевых условиях на поверхности почвы, часто с использованием специальных датчиков типа петли Bartington MS2D (De Jong et al., 2000) или каппаметров КТ-5 (Вагапов, Алексеев, 2015). Значения магнитной восприимчивости, измеренной на площадках, используют для построения карт ее распределения. С их помощью моделируют эрозионные процессы (Kruglov, Menshov, 2019), определяют единицы картографирования (Zawadzki et al., 2015), составляют картограммы почв (Водяницкий 1979; Вадюнина, Смирнов, 1978) и т.д. Преимущество данного типа измерения определяется его не деструктивностью, что позволяет получать картину, соответствующей природной.

Второй тип представляет собой профильное измерение магнитной восприимчивости, включая почвообразующую породу. Выполняется как в полевых, так и в лабораторных условиях. Характеристика профильного распределения магнитной восприимчивости является дополнительным признаком, применяемым для определения типа почв (Золотая, Коснырева, 2014; Cervi et al., 2019), а также для диагностики некоторых элементарных почвенных процессов, таких как оглеение, иллювирование, осолонцевание (Бабанин и др., 1995). Наиболее эффективная интерпретация магнитометрических данных в почвоведении требует интеграции двух рассмотренных типов измерений.

Исследования магнетизма почв последних 20 лет (Бабанин и др., 1995; Алексеев, Алексеева 2012; Золотая, Коснырева, 2014; Zawadzki et al., 2015) показали, что магнитные характеристики закономерно изменяются по профилю почв, но неоднородны в площадном выражении. Варьирование по площади определяется неоднородностью почвенного покрова и различной интенсивностью элементарных почвенных процессов (Blundell et al., 2009), важнейшим из которых является процесс оксидогенеза железа. Данные закономерности вызывают повышенный интерес к использованию методов профильного и площадного исследования магнитной восприимчивости для изучения пространственной неоднородности в степных почвах.

1.3.4 Рентгенодифрактометрический метод

С помощью рентгенодифрактометрического метода можно надежно определить оксиды и гидрооксиды железа, если их содержание в образце составляет не менее 5%, а размер частиц составляет не менее 100-200 Ангстрем. Для обогащения образца исследуемым (окси)гидрооксидом железа используются различные методики концентрирования: обработка 5н NaOH для удаления силикатной части, высокоградиентная магнитная сепарация или выделение магнитных фракций. Однако, содержание гетита и гематита в почве часто ниже пределов обнаружения рентгенодифрактометрического метода (Balsam et al., 2014; Jiang et al., 2021), а выделение методами магнитной сепарации или выделением магнитных фракций из почв затрудняется их антиферромагнитными свойствами, поэтому для идентификации этих соединений лучше подходит мессбауровская спектроскопия.

ГЛАВА 2 Объекты и методы исследований

2.1 Объекты исследования

Были изучены почвы Восточно-Европейской равнины, собранные в ходе маршрутных исследований и охватывающие степную и полупустынную зону от центрально-черноземных районов до Прикаспийской низменности и от Южного Урала до Керченского пролива. Протяженность почвенной трансекты, заложенной в течение предыдущих трех лет (2018-2020 гг.) исследований составляет более 5000 км. Объектами исследования являются 69 профилей зональных и интразональных степных и полупустынных почв (рисунок 5), объединенных по типовому признаку в группы: черноземы ($n = 40$), каштановые ($n = 15$), солонцы ($n = 7$) и бурые полупустынных ($n = 7$).

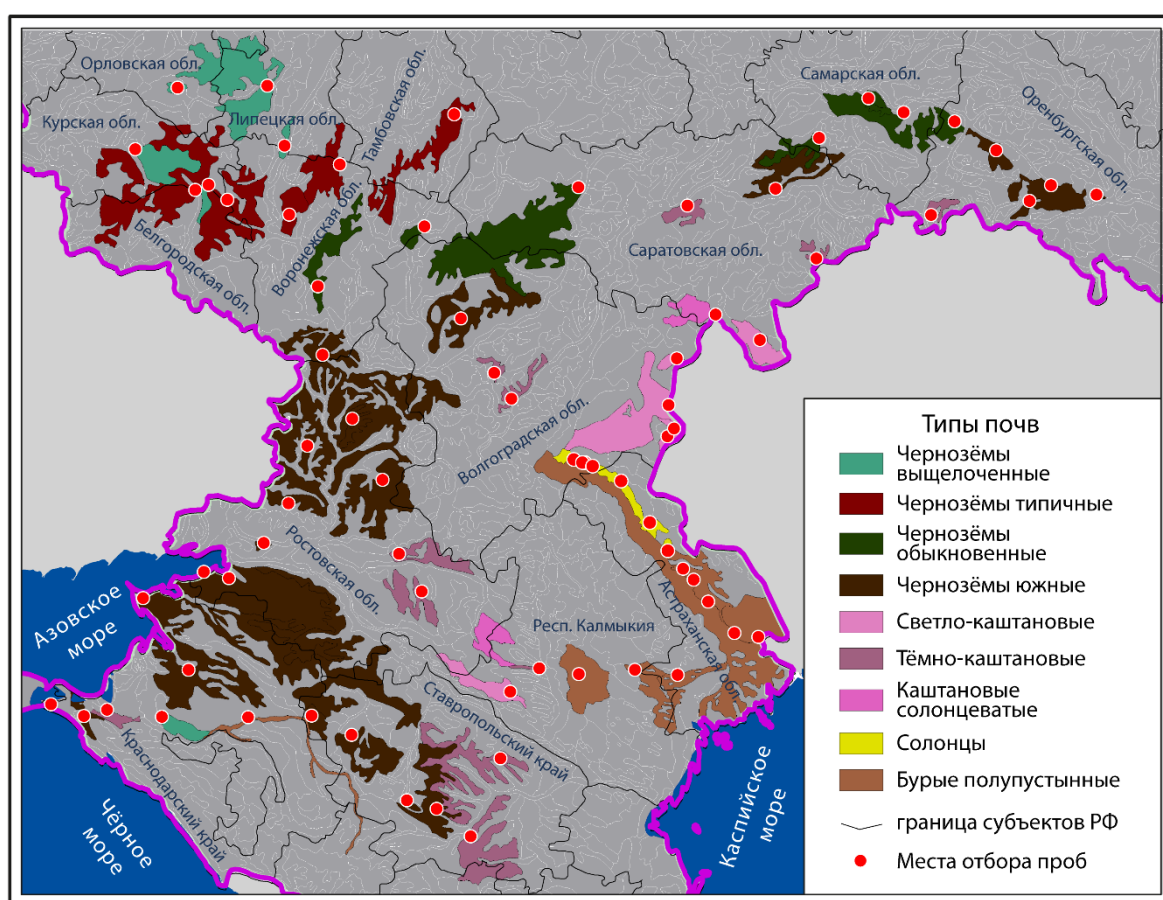


Рисунок 5. Почвенный покров в точках отбора почвенных проб М 1:600000 (soil-db.ru/map).

Принадлежность почвы к типу проводилась на основе почвенной карты России (soil-db.ru/map). Почвообразующими породами для черноземов, каштановых и солонцов в основном являются лессы и лессовидные суглинки. Бурые полупустынные почвы сформированы на морской террасе позднечетвертичного периода, состоящей из суглинков, глин и песков (Величко и др., 2006; Alekseeva et al., 2007; Алексеев и др., 2020).

Для выявления неоднородности почвенного покрова степи были проведены исследования по картированию магнитной восприимчивости, которые проводили в Ростовской области (площадка 1), Ставропольском крае (площадка 2) и Республике Калмыкия (площадка 3) (рисунок 6). Площадку 1 закладывали на пашне в окрестностях х. Чумбур-Коса ($46^{\circ}57'49''$ N, $38^{\circ}56'53''$ E) на пологом склоне водораздела. Изучали черноземы обыкновенные (Haplic Chernozems по WRB). Площадку 2 заложили в окрестностях с. Отказное ($44^{\circ}17'23''$ N, $43^{\circ}51'22''$ E) в верхней части пологой балки на целинном участке. Здесь изучали черноземы южные (Haplic Chernozems по WRB). Площадка 3 расположена в окрестностях п. Зунда-Толга ($45^{\circ}36'39''$ N, $44^{\circ}19'39''$ E) на водораздельном пространстве. Здесь изучали светло-каштановые солонцеватые почвы (Haplic Kastanozems (Endosalic, Cambic) по WRB). Почвообразующими породами для всех изученных почв являлись лёссовидные суглинки.

Для определения роли антропогенного фактора на варьирование магнитной восприимчивости было выбрано пастбище на территории овцеводческого хозяйства, расположенного в 1 км к северо-востоку от с. Валуевка Ремонтненского района, Ростовской области ($46^{\circ}44'4''$ N, $43^{\circ}44'50''$ E). На его территории были изучены три площадки (рисунок 6, площадки 7-9), которые располагались на расстоянии 200, 600 и 1200 м от овцеводческой фермы. Соответственно, с удалением от фермы уменьшалась и степень пастбищной нагрузки на территорию - наибольшая характерна для площадки 200 м и минимальная для площадки 1200 м. Почвенный покров представлен каштановыми почвами в комплексе с солонцами на лессовидных суглинках.

С целью оценки влияния рельефа на показатель магнитной восприимчивости дополнительно на территории Ергенинской возвышенности изучали катену, которая включала в себя три площадки на элювиальной, трансэлювиальной и трансэлювиально-аккумулятивной позициях (рисунок 6, площадки 4-6). Площадки заложили вблизи с. Ремонтное Ростовской области ($46^{\circ}32'59''$ N, $43^{\circ}41'33''$ E). Здесь исследовали светло-каштановые солонцеватые почвы (Haplic Kastanozems (Endosalic, Cambic) по WRB) на лёссовидных суглинках.

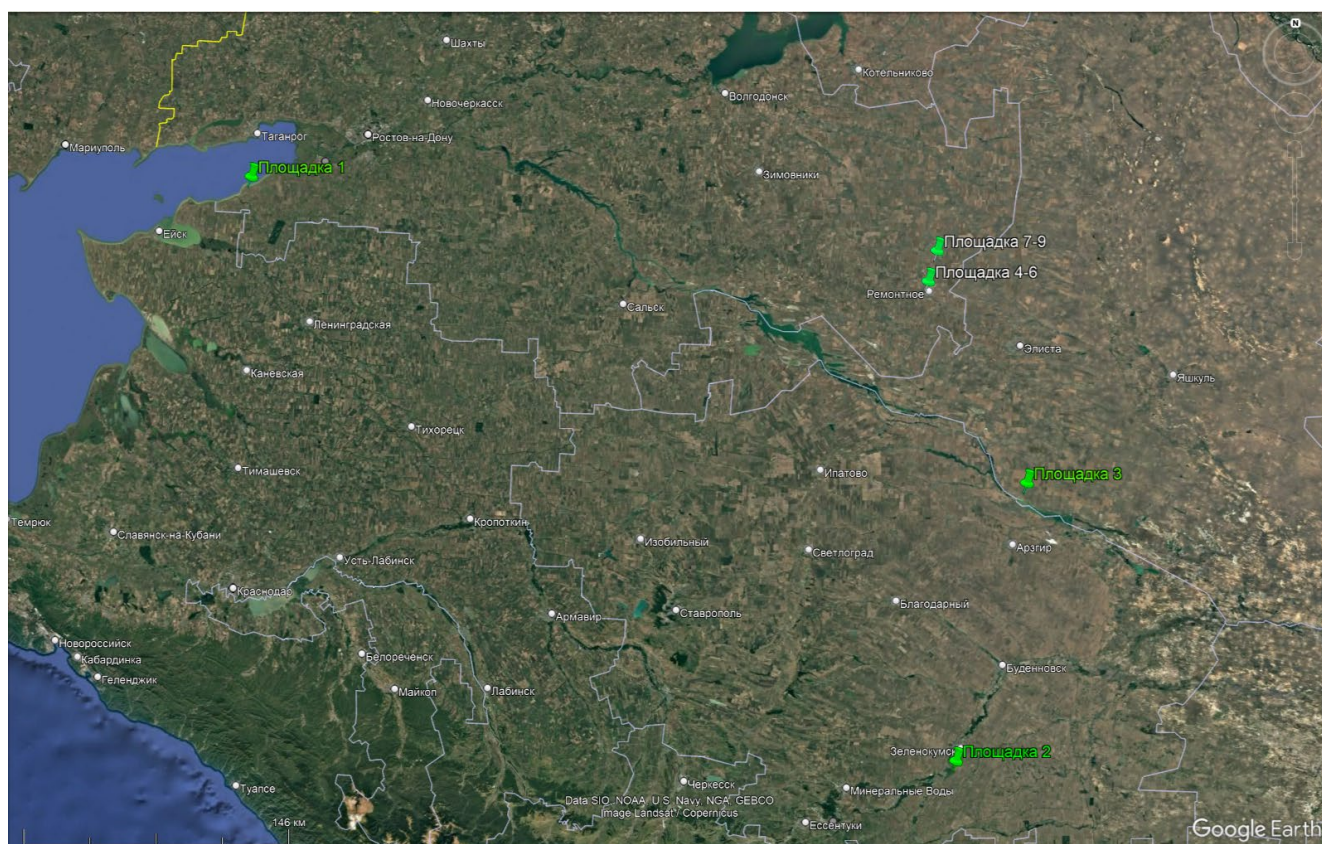


Рисунок 6. Расположение почвенных площадок, на которых проводилось картографирование объемной магнитной восприимчивости.

2.1.2 Климатические параметры территории исследования

Для исследуемой территории были рассмотрены широкий набор климатических характеристик (таблица 1), включая среднегодовое количество осадков (MAP), многолетнее количество осадков за теплый (MAP_V) и холодные периоды (MAP_C), среднегодовые температуры (MAT), средние многолетние

температуры за теплый (MAT_V) и холодный периоды (MAT_C), индекс аридности климата Де Мартона (IDM), потенциальную эвапотранспирацию (PET), фактическую эвапотранспирацию (AET), индекс дефицита влаги (WD), индекс влажности (MI).

Таблица 1 – Климатические параметры территории исследования

Климатические параметры	Типы почв		
	черноземы	каштановые и солонцы	бурые полупустынные
MAP	362-706	255-520	213-260
MAP V	231-395	157-383	135-179
MAP C	130-258	87-178	77-93
MAT	4.5-12.3	5.2-10.2	9.0-10.2
MAT V	13.5-18.1	15.2-18.4	17.9-18.5
MAT C	-9.5-3.1	-8.7-0.2	-3.3-(-1.4)
IDM	23-35	13-27	10-15
AET	346-632	290-457	205-253
PET	685-1559	912-1664	1580-1754
WD	233-1011	561-1370	1335-1519
MI	0.4-0.8	0.2-0.5	0.1-0.2
Климат по Кеппену	DFB	DFA	BSK

Количество осадков и температуры для каждого месяца были взяты из базы данных Climate Research Unit (Harris et al., 2020) и усреднены за 120 лет (1900-2020). Многолетние месячные осадки за теплый период брались с апреля по октябрь, а за холодный период с ноября по март. На основе среднегодового количества осадков и среднегодовых температур был рассчитан индекс аридности климата по Де Мартону ($IDM = MAP / (MAT + 10)$) и составлена карта изменения климатических параметров на территории исследования (рисунок 7).

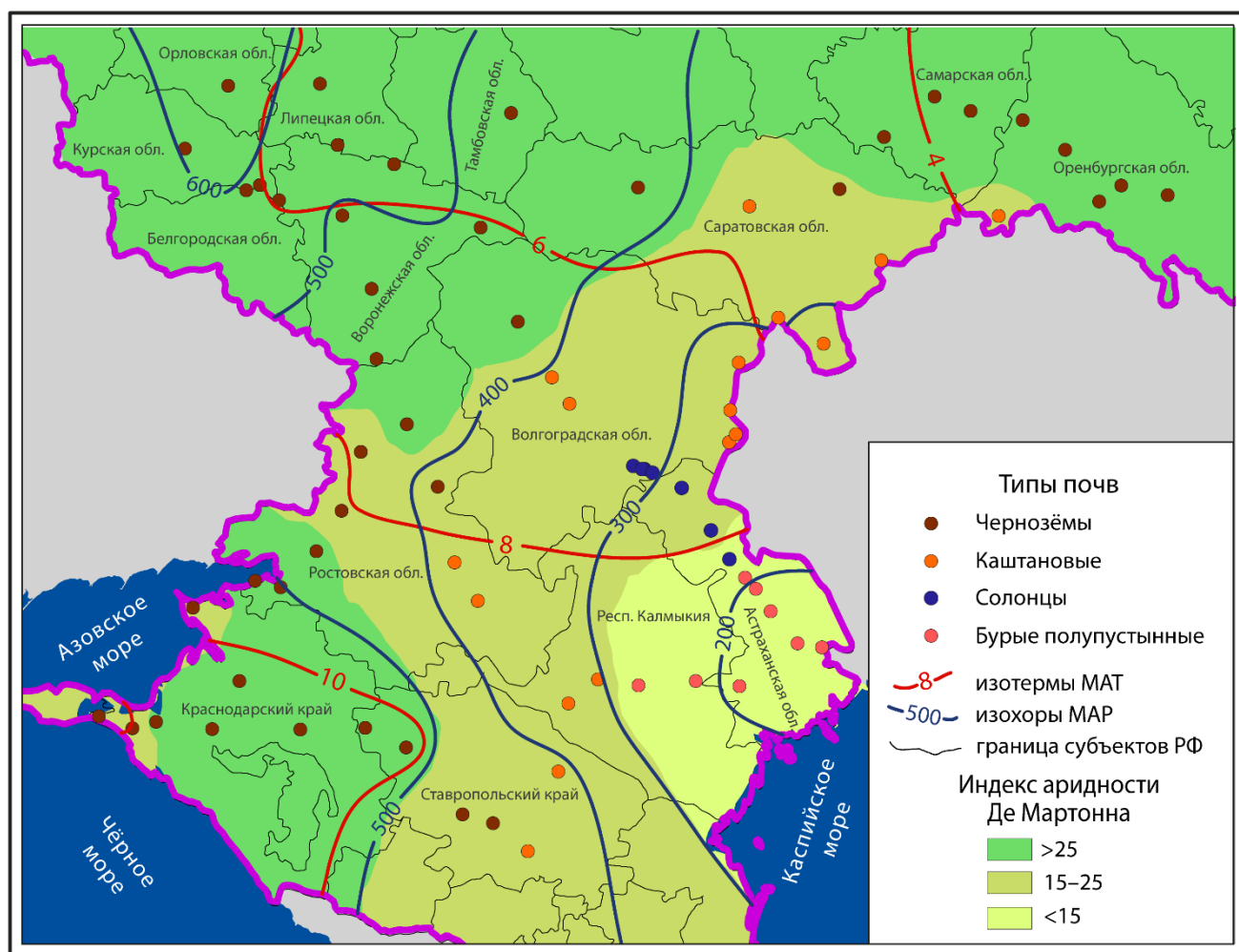


Рисунок 7. Карта расположения объектов исследования с указанием среднегодовых температур (МАТ), среднегодовых осадков (МАР) и индекса аридности климата по Де Мартонну.

Среднегодовая эвапотранспирация (PET) была взята из набора данных dPET (Singer et al., 2021), рассчитанного по методу Пенмана-Монтейта (Allen et al., 1998), и усреднена за 40 лет (1981-2020). В районе исследования PET зависит в основном от температуры теплого сезона (апрель-октябрь) (Alekseev et al., 2023). Разница PET-AET называется (климатическим) дефицитом воды WD и может быть использована для оценки критических значений WD, выше которых определенные растительные сообщества не растут (Shary et al., 2020).

Среднегодовая фактическая эвапотранспирация (АЕТ) была рассчитана из РЕТ и среднегодового количества осадков по методу Будыко (Budyko, 1956; Brutsaert, 1982) по формуле:

$$АЕТ = \left\{ РЕТ \times МАР \times \left[1 - \exp \left(- \frac{РЕТ}{МАР} \right) \right] \times \tanh \left(\frac{МАР}{РЕТ} \right) \right\}^{1/2} \quad (1)$$

При оценке АЕТ водоемкость почв не учитывалась, так как за год накопление воды в метровом слое степной почвы и ее испаряемость, в первом приближении, равны (Будыко, 1956). Среднегодовое количество осадков МАР определяет только поток воды, поступающий в почву, в то время как фактическое испарение АЕТ и дренаж вместе с МАР формируют водный баланс почвы. Этот баланс характеризуется индексом влажности $MI = МАР/РЕТ$ (Orgeira et al., 2011). Было подсчитано, что $MI < 0,12$ в пустынях, $0,12-0,3$ в полупустынях, $0,3-0,6$ в степях, $0,6-1$ в лесостепи, $MI > 1$ в тайге и тундре (Алексеев и др., 2020).

По классификации Кеппена (Kottek et al., 2006; Peel et al., 2007; Beck et al., 2023) исследуемые почвы расположены в следующих типах климата: 1) DFB – холодный (континентальный, без сухого сезона, теплое лето); 2) DFA – холодный (континентальный, без сухого сезона, жаркое лето); 3) BSK – холодный сухостепной. Этим климатическим зонам соответствуют диапазоны значений климатических показателей, представленных в таблице 2.1. Таким образом на территории исследования отмечается широкий градиент климатических параметров, который позволяет изучить изменение минералогии и геохимии соединений железа в различных типах степных почв и климата.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Полевые исследования

Отбор почвенных проб выполнялся на водораздельных территориях с помощью почвенного бура. Средний образец почвы отбирали из трёх скважин с шагом 10 см до глубины 50 см, затем с шагом 25 см до почвообразующей породы.

Усреднение почвенного образца происходило на месте. В местах отбора почвенных проб брали координаты (Garmin gpsmap 64s) и описывали местность.

Полевое определение объемной магнитной восприимчивости с помощью прибора КТ-20 с датчиком 3F-32 выполняли с шагом 1 м на заранее размеченной площадке размером 10×10 м. После измерений в пределах площадки с помощью почвенного бура отбирали средний образец почвы из трех скважин до почвообразующей породы через 10 см. Также по углам площадок отбирали среднюю пробу почв из слоя 0–30 см.

2.2.2 Химико-аналитические методы

В образцах почв определяли следующие стандартные почвенные показатели: содержание органического углерода методом мокрого сжигания по Тюрину; содержание карбонатов ацидиметрическим методом (Аринушкина, 1970); pH водной вытяжки потенциометрическим методом; гранулометрический состав по Качинскому (Шеин, Карпачевский, 2007).

Определение валового химического состава, включая макро- и микроэлементы, проводилось с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Bruker Jaguar S6. Измерения выполнялись по методике, основанной на калибровке с применением государственных стандартных образцов (ООКО, СП), на таблетированных образцах, позволяющей определить массовые доли оксидов и элементов.

Для определения форм соединений железа и его валентного состояния использовался метод мессбауэровской спектроскопии (МС), измерения проводили на спектрометре MS-1104Em при комнатной температуре, при температуре 90 К в азотном криостате, а также после прокаливании при $t=900$ °С. Модельная расшифровка и анализ мессбауэровских спектров осуществлялись в программе Univem MS. Изомерные химические сдвиги определялись относительно металлического α -Fe. Качество составленной модели для мессбауэровских спектров оценивали с использованием критерия χ^2 .

Минеральный состав валовых образцов и илистой фракции почв изучали методом рентгеновской дифрактометрии (D2 Phaser Bruker, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, шаг сканирования 0.02, время сканирования 2 с на точке). Для диагностики минералов илистой фракции почв (<2 мкм) получали следующий комплекс дифрактограмм: Mg-форма воздушно-сухие; Mg-форма, насыщенные этиленгликолем; Mg-форма, прокаленные до 350 и 550°C; K-форма воздушно-сухие; K-форма, насыщенные этиленгликолем; Li (Грин-Кели)-тест. Полуколичественную оценку содержания основных групп глинистых минералов в составе илистой фракции осуществляли по методу Бискайя. Результаты минералогического анализа использовались при подборе модели для обработки мессбауэровских спектров.

Формы железа определены в соответствии с классификацией, предложенной С.В. Зонном. Валовое (общее) содержание железа ($\text{Fe}_{\text{вал}}$), силикатное ($\text{Fe}_{\text{вал}} - \text{Fe}_{\text{д}}$) и несиликатное ($\text{Fe}_{\text{д}}$), извлекаемое из почвы методом Мера и Джексона, аморфное железо (Fe_0) определялось методом Тамма (Зонн, 1982; Воробьева 1998). Проведено сравнение двух методов определения содержания “несиликатного” железа с помощью химической вытяжки Мера–Джексона и мессбауэровской спектроскопии. Определение содержания несиликатных форм железа с помощью МС проводилось на по образцах, прокаленных при 900°C (Алексеева и др., 1988; Бабанин и др., 2017). В ходе высокотемпературной обработки все свободное железо переходит в гематит, содержание которого определяется по спектрам МС.

Илистая фракция (<2 мкм) выделялась методом отмучивания из почвенных слоев 0-10, 10-20 см и почвообразующей породы из черноземов ($n = 10$), каштановых ($n = 5$) и бурых полупустынных почв ($n = 3$). Остаток (> 2 мкм) был разделен на фракции различного гранулометрического размера (2-5, 5-10, 10-50, 50-250, > 250 мкм) методом отмучивания. В выделенных гранулометрических фракциях определяли: общее содержание (Bruker Jaguar S6), удельную магнитную восприимчивость χ ($10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$) (Carrabridge KLY-2), валентные соединения железа и минеральный состав соединений железа (MS-1104 Em). Для определения общего содержания железа в гранулометрических фракциях была разработана

оригинальная методика измерения валового химического состава с использованием рентгенофлуоресцентного анализа (Bruker Jaguar S6), которая позволяет анализировать образцы с низкой массой (до 200 мг) без их разрушения.

Полевые измерения объемной магнитной восприимчивости (χ_s) почв на площадках выполняли с использованием прибора КТ-20 с датчиком 3F-32 (Terraplus, Канада) на частоте 1 и 10 кГц. КТ-20 – это портативный полевой измерительный прибор, предназначенный для измерения магнитной восприимчивости и удельной проводимости образца. С появлением датчика большого диаметра 3F-32 стало возможно использовать систему КТ-20 для проведения малоглубинных исследований, поскольку появилась возможность измерять параметры почв на глубину примерно до 30 см. Датчик 3F-32 имеет диаметр 32 см и отличается наличием трех рабочих частот, подобранных таким образом, чтобы обеспечивать определенные преимущества при измерении магнитной восприимчивости. Прибор позволяет выполнять единичные измерения в определенном месте или осуществлять непрерывный сбор данных для картографирования целого участка.

2.2.3 Методы обработки данных

Статистическая обработка полученных данных проводилась с использованием современного программного обеспечения. Построение профильного распределения исследуемых свойств, в том числе с указанием пределов стандартного отклонения выполнено с помощью программ Excel и Tableau (версия 2019.3). Взаимосвязь между исследуемыми свойствами оценивали корреляционным анализом (коэффициент Пирсона) в среде программирования R (версия 4.3.1) с помощью пакета “corrplot”. Уровень значимости (α) для корреляционного анализа составил ≤ 0.05 . Построение треугольных диаграмм было выполнено в среде программирования R с помощью пакета “ggtern”. Факторный анализ выполнялся с помощью пакета “factoextra”.

Для количественной оценки перераспределения железа в профиле почв был выполнен расчет геохимического баланса по формуле:

$$\tau_{j,w} = \frac{C_{j,w} C_{i,p}}{C_{j,p} C_{i,w}} - 1, \quad (2)$$

где $\tau_{j,w}$ – баланс массы изучаемого элемента в слое, $C_{j,w}$ – содержание изучаемого элемента в слое, $C_{i,p}$ – содержание неподвижного элемента в почвообразующей породе, $C_{j,p}$ – содержание изучаемого элемента в породе, $C_{i,w}$ – содержание неподвижного элемента в слое (Brimhall, Dietrich, 1987; Sheldon, Tabor, 2009; Yoo K. et al., 2015).

Согласно формуле, неподвижный элемент ведет себя как консервативная система, корректируя концентрации подвижных элементов с учетом объемных деформаций в процессе выветривания и почвообразования. Выбранным неподвижным элементом для исследуемых почв является Zr, поскольку он в основном содержится в цирконах, которые устойчивы к химическому выветриванию (Sheldon, Tabor, 2009), а колебания Zr в профиле почв меньше, чем для Ti. Положительные значения τ указывают на прирост массы (т.е. обогащение) элемента j по отношению к исходному материалу, в то время как отрицательные значения указывают на потерю массы (т.е. истощение) элемента j по отношению к исходному материалу. Так как формула предполагает расчет относительно исходного материала, рассчитать баланс массы в почвообразующей породе не представляется возможным. Балансовые изменения массы представляют собой соотношения и не имеют единиц измерения.

Для сопоставления почв, схожих по генезису, составу почвообразующих пород и значениям удельной магнитной восприимчивости, использовали интегральный параметр — средневзвешенный прирост удельной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$), предложенный Алексеевым (2010, 2012). Этот показатель отражает среднюю величину прироста χ в пределах почвенного профиля относительно значений, характерных для почвообразующего субстрата, и позволяет более точно охарактеризовать профильное распределение магнитных свойств.

Расчет $\Delta\chi$ осуществлялся как средневзвешенное по мощности слоев значение разности между χ отдельных генетических горизонтов и χ материнской породы. Расчеты проводили по формуле:

$$\Delta\chi = \sum h_i(\chi_i - \chi_{мп}) / \sum h_i, \quad (3)$$

где h_i – мощность слоя i , $\chi_{мп}$ – магнитная восприимчивость материнской породы, χ_i – магнитная восприимчивость слоя i .

При анализе гранулометрического состава исследуемых почв использовали критерии текстурной дифференциации почвенного профиля (Хитров, 2004; Алексеева и др., 2010). Степень дифференцированности профиля (СДП) рассчитывали как содержание фракции <0.001 мм в гор. В – содержание фракции <0.001 мм в гор. А. Степень иллювиированности профиля (СИ) рассчитывали следующим образом: (содержание фракции 0.001 мм в гор. В – содержание фракции <0.001 мм в гор. А) / (содержание фракции <0.001 мм в гор. В + содержание фракции <0.001 мм в гор. А) $\times 100\%$.

Для определения пространственной вариабельности объемной магнитной восприимчивости использовали метод вариографии. Строили вариограммы – экспериментальные графики зависимости полудисперсии κ_s от расстояния между точками апробирования. Выбор наиболее подходящей модели осуществляли с использованием показателей качества. Полудисперсию рассчитывали по формуле:

$$\gamma(h) = 1/(2N(h)) \sum [z(x_i) - z(x_i + h)]^2, \quad (4)$$

где $z(x_i)$ и $z(x_i + h)$ – результаты измерений κ_s в точках x_i и $x_i + h$, а $2N(h)$ – количество пар точек, удаленных друг от друга на расстояние h (Сидорова, Красильников, 2007; Oliver, Webster, 2014).

Полученные модели использовали для построения картограмм с использованием метода кригинга. Его принцип основан на определении веса значений переменной в окрестных точках для оценки значения переменной в искомой точке или области. Вариографию и построение картограмм магнитной восприимчивости почв выполняли в программе ArcMap 10.8

2.3 Обоснование выделения почвенных групп на основе их физико-химических свойств

Органический углерод

Распределение органического углерода в изученных степных почвах в слое 0-50 см показано на рисунке 8. Среднее содержание органического углерода выше в черноземах, где в верхнем 0-20 см слое оно составляет 2.5 %, постепенно уменьшаясь вниз по профилю. В каштановых почвах в верхних 0-20 см оно составляет 1.4 %, а в солонцах <1%. В верхних 0-20 см бурых полупустынных почв содержание органического углерода не превышает 0.2 %. В целом, содержание органического углерода уменьшается в ряду почв от черноземов к бурым полупустынным почвам, вследствие перехода от гумидных условий климата к более аридным.

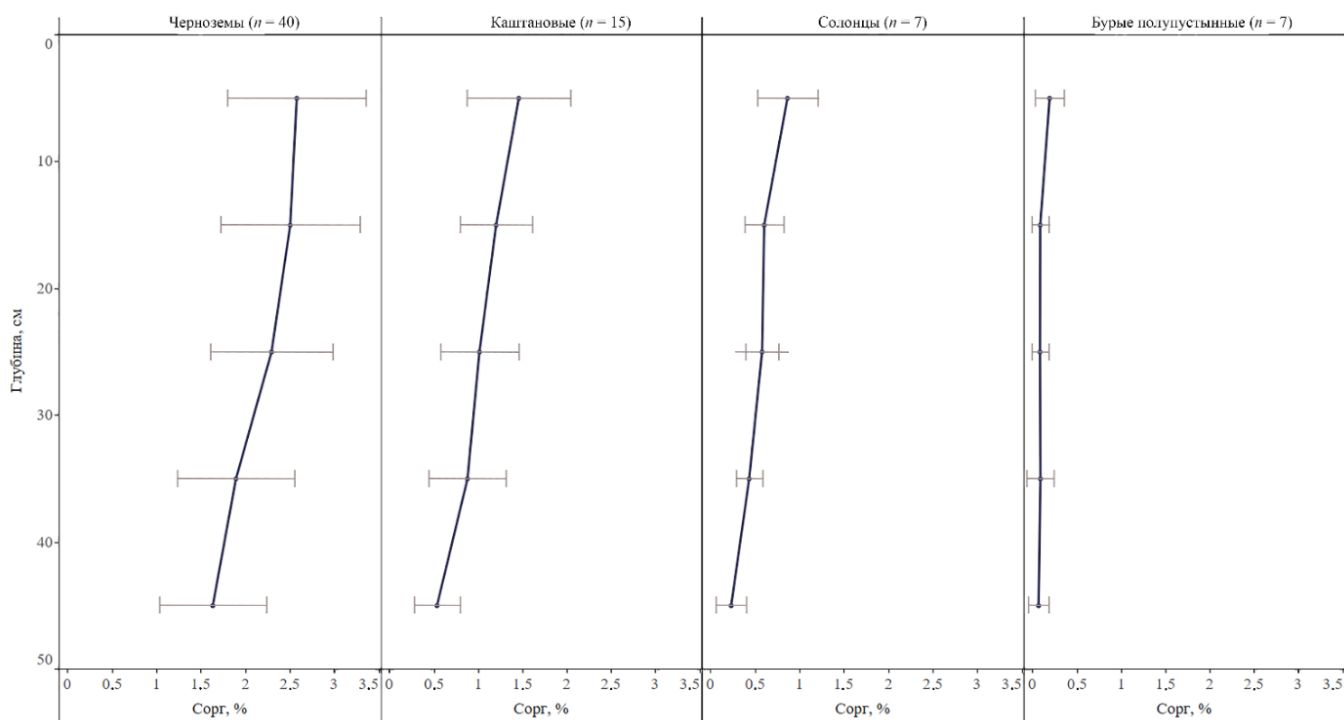


Рисунок 8. Содержание органического углерода в исследуемых почвах.

pH и содержание карбонатов

Для оценки общих свойств черноземов, каштановых, солонцов и бурых полупустынных почв, был рассчитан их средний состав (рисунок 9). Все изученные почвы характеризуются щелочной реакцией среды. При этом верхние слои черноземов, каштановых и солонцов имеют слабокислую реакцию среды и имеют значения pH, близкие к 7.5. С глубиной происходит увеличение pH, достигая в почвообразующих породах до 8.5. В каштановых почвах и солонцах на глубине около 50 см формируется пик, где pH достигает 8.2. Для черноземов формирование данного пика pH характерно на глубине 115 см. В бурых полупустынных почвах фиксируются схожие значения: от 7.7 в верхних слоях, до 8 на глубине 125-150 см.

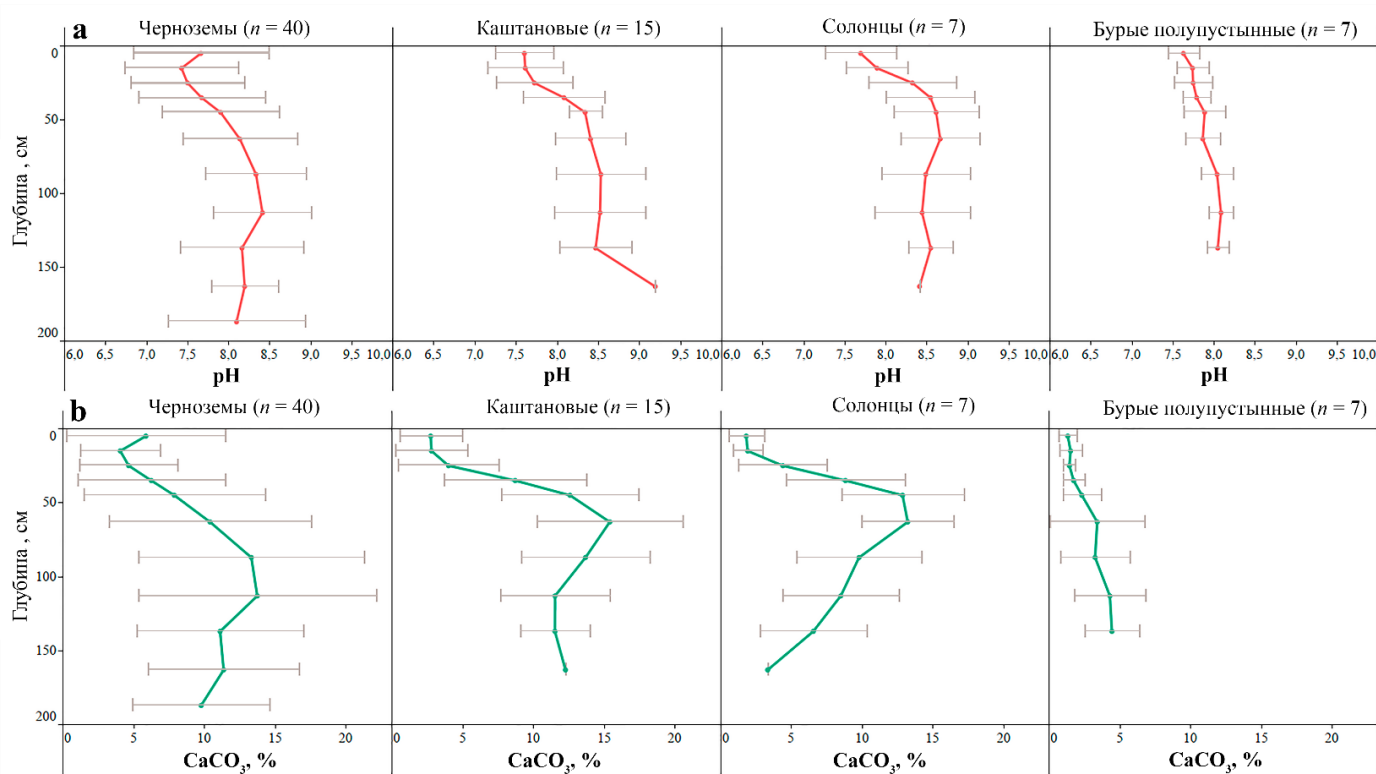


Рисунок 9. Значение pH (a) и содержание карбонатов (CaCO₃, %) (b) в исследуемых почвах.

Содержание карбонатов в черноземах, каштановых почвах и солонцах в среднем по профилю одинаково и выше, чем в бурых полупустынных почвах (рисунок 8b). В черноземах значение CaCO₃ увеличивается от 4 % на глубине 0-20 см до 14 % на глубине 80-120 см. Для черноземов характерно наибольшее

стандартное отклонение, так как данные почвы на подтиповом уровне различаются по содержанию и глубине залегания карбонатов (Кауричев, 1969). В каштановых почвах значение CaCO_3 увеличивается от 2.2 % на глубине 0-20 см до 15 % на глубине 60 см. В почвообразующих породах черноземов и каштановых почв среднее содержание составляет примерно 10 %. Для солонцов характерно схожее с каштановыми почвами распределение CaCO_3 . В почвообразующих породах содержание CaCO_3 ниже. Бурые полупустынные почвы характеризуются постепенным увеличением значений CaCO_3 вниз по профилю: от 1.5 % на глубине 0-20 см до 5.1 % на глубине 125-150 см. В них отсутствует свойственный другим исследованным группам почв карбонатный пик в средней части профиля. В общем и целом, верхние 20 см всех исследованных почв характеризуются наименьшим содержанием CaCO_3 .

Гранулометрический состав

Данные гранулометрического состава исследованных почв для слоя 0-30 см представлены на рисунке 10-а в виде треугольной диаграммы (Герасимов, Красильников, 2018). Из нее следует, что почвы имеют различные классы гранулометрического состава, но при этом они образуют группы, связанные с их типовой принадлежностью. Так, для черноземов в основном характерен тяжелый и (тяжело)пылеватый суглинистый состав. Некоторые каштановые почвы также попадают в эти области, но в основном они имеют суглинистый и пылевато-суглинистый состав. Солонцы явной группы не образуют, так как точки, характерные для слоя 0-10 см, обеднены илистой фракцией и имеют опесчаненно-тяжелосуглинистый, суглинистый и пылевато-суглинистый состав. В свою очередь в слоях 10-20 и 20-30 см значительно увеличивается илистая фракция и снижается пылеватая, следовательно, данные слои характеризуются тяжело суглинистым и пылевато-тяжело суглинистым составом. Бурые полупустынные почвы характеризуется более легким гранулометрическим составом, они приурочены к классам песка и супеси.

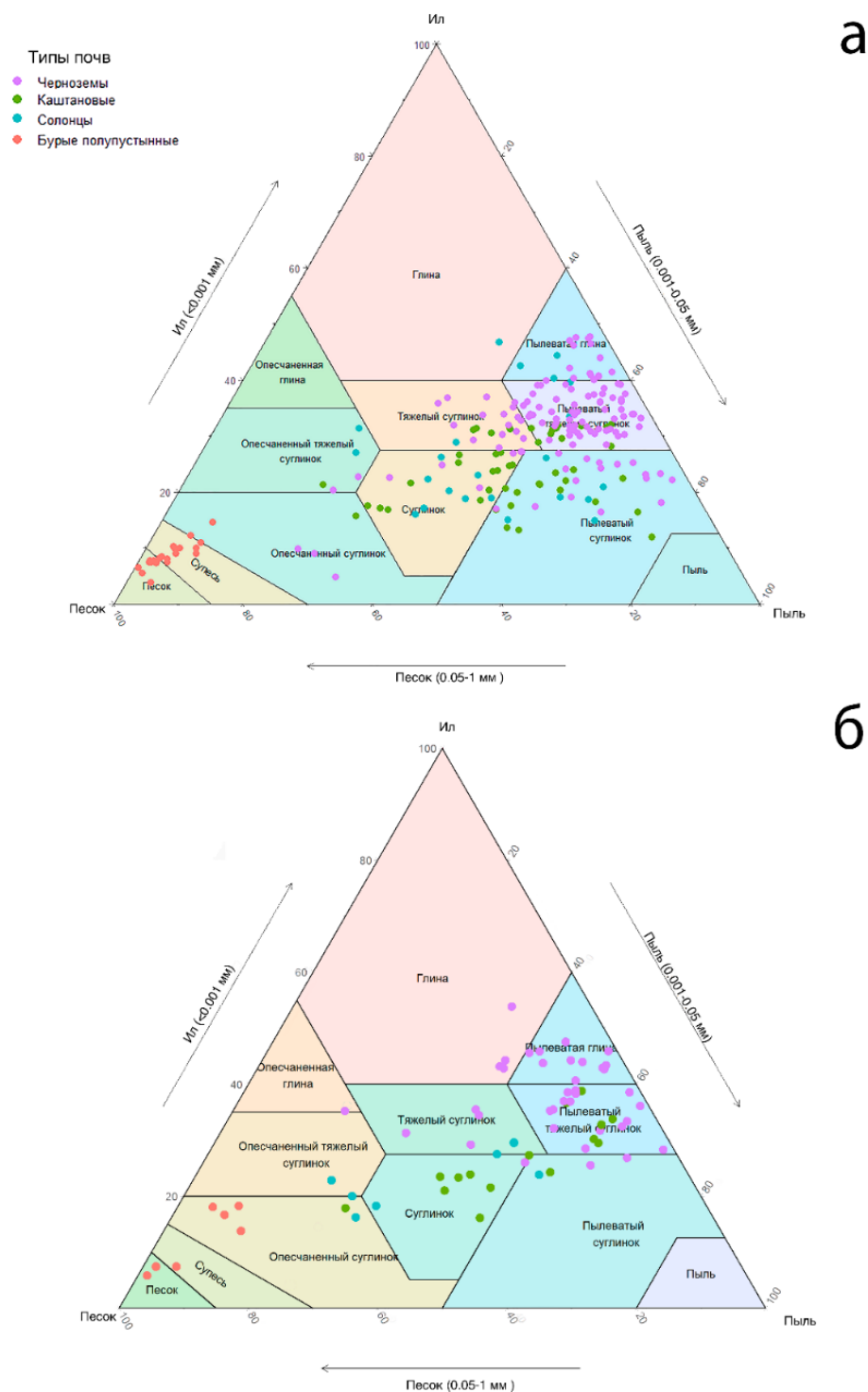


Рисунок 10. Гранулометрический состав слоя 0-30 см (а) и почвообразующих пород (б) исследуемых почв.

Гранулометрический состав почвообразующих пород различается (рисунок 10-б). Почвообразующими породами черноземов и каштановых почв являются лессовидные суглинки различного состава, для них характерен пылевато-

глинистый и суглинистый состав с преобладанием илистой фракции и фракции крупной пыли (Арсланов и др., 1973). Почвообразующие породы бурых полупустынных почв разнообразны и могут быть представлены как морскими отложениями, так и опесчаненными лессовидными суглинками, так и «шоколадными» хвалынскими глинами (Величко и др., 2006). По гранулометрическому составу почвообразующие породы бурых полупустынных почв находятся в областях песка, супеси и опесчаненного суглинка, с преобладанием в них фракции тонкого песка.

Для отделения солонцов в отдельную группу почв были использованы критерии текстурной дифференциации почвенного профиля (Хитров, 2004; Алексеева и др., 2010), значения которых приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значение критериев текстурной дифференциации почвенного профиля в исследуемых почвах. СДП – степень дифференцированности профиля, СИ – степень иллювируемости

Почвы	Критерии	Минимум	Среднее	Максимум
Черноземы	СДП	-4.4	2.4	8.4
	СИ	-8.8	2.7	12.9
Каштановые	СДП	-4.2	3.9	11.1
	СИ	-9.9	8.4	19.0
Солонцы	СДП	9.5	13.2	17.0
	СИ	22.7	30.6	46.8
Бурые полупустынные	СДП	0.1	1.9	5.6
	СИ	0.8	7.7	15.0

Средние значения СДП в черноземах и бурых полупустынных почвах наиболее низкие, что говорит об отсутствии дифференцированности почвенного профиля. В солонцах значения СДП и СИ наиболее высокие и составляют 13 и 30 соответственно. В каштановых почвах значения были ниже, чем в солонцах, но оставались выше, чем в черноземах и бурых полупустынных почвах. В бурых полупустынных почвах содержание илистой фракции не высокое и не превышало

20%, при этом критерий СИ в некоторых почвах имел значения близкие к каштановым почвам.

Используя полученные физико-химические свойства был проведен факторный анализ методом главных компонент (РСА), график с результатами которого представлен на рисунке 11.

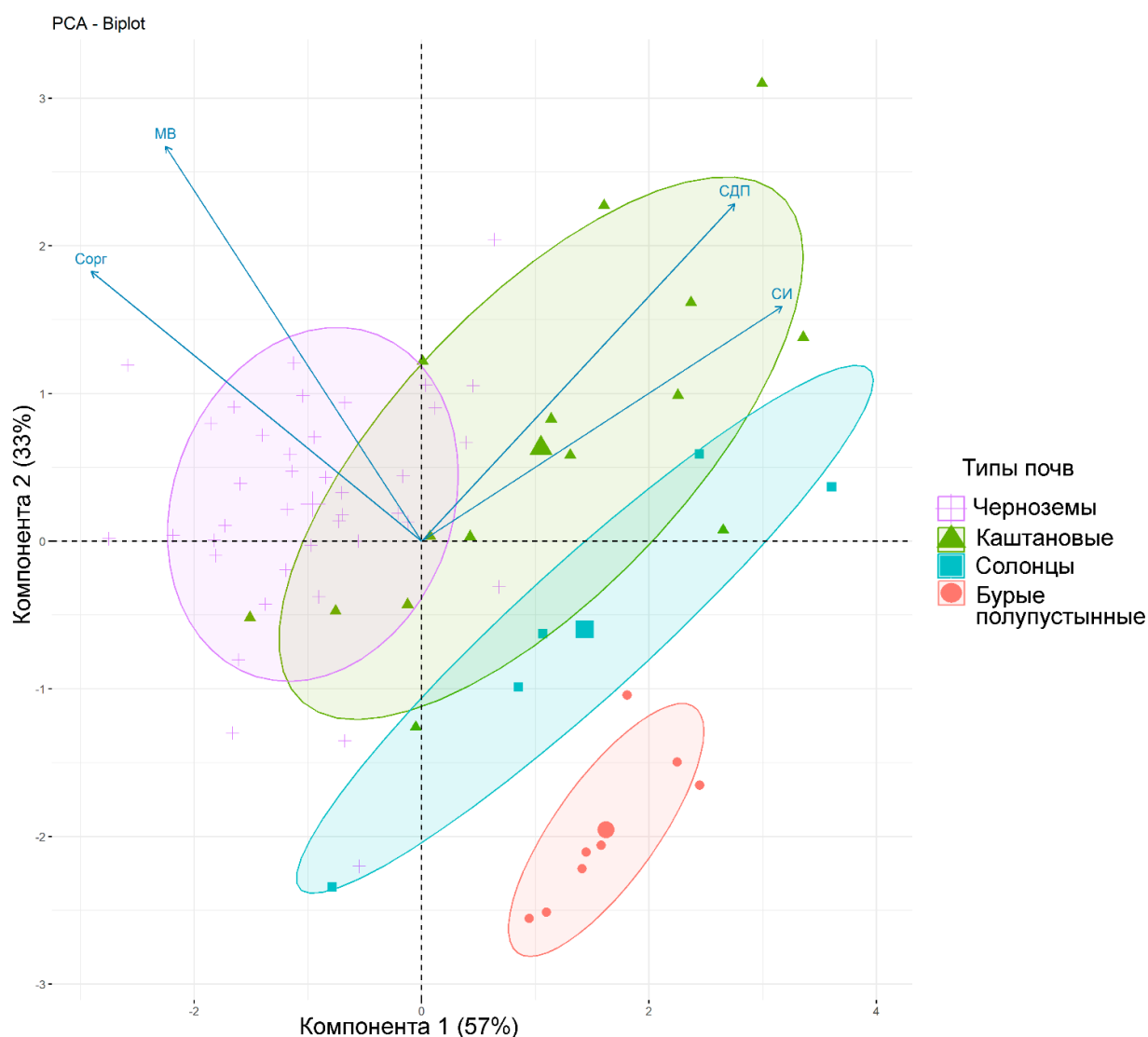


Рисунок 11. Биплот главных компонент (РСА) для исследуемых почв с векторами переменных (факторами): МВ – магнитная восприимчивость, С_{орг} – органический углерод, СДП – степень дифференциации профиля, СИ – степень иллювируемости.

Из рисунка 11 следует, что главная компонента 1 описывает 57% дисперсии данных, компонента 2 – 33%. То есть 90% вариации в данных можно объяснить этими двумя осями. Каждый вектор на графике представляет одно из физико-химических свойств исследуемых почв: среднее значение магнитной восприимчивости (МВ), органический углерода ($C_{\text{орг}}$) в слое 0-20 см, степень дифференциации (СДП) и степень иллювиированности профиля (СИ). О изменении магнитной восприимчивости в исследуемых почвах подробно раскрыто в следующей главе.

Используемые физико-химические свойства в факторном анализе в наибольшей степени влияют на разделение исследуемых почв на группы. Черноземы группируются ближе к МВ и $C_{\text{орг}}$, то есть имеют более высокие значения этих параметров. Каштановые почвы и солонцы группируются ближе к СДП и СИ, это указывает на то, что эти почвы имеют высокую степень текстурной дифференциации почвенного профиля. Бурые полупустынные почвы выделяются в отдельную область, так как отличаются от остальных почв по значениям всех параметров. Они имеют низкие значения МВ и $C_{\text{орг}}$, а также обладают слабой дифференциацией профиля. Таким образом факторный анализ показывает достоверность выделенных почвенных групп, не только по почвенной карте и полевому описанию, но и по исследованным физико-химическим свойствам.

ГЛАВА 3. Особенности минерального состава соединений железа и их распределения в степных почвах Восточно-Европейской равнины

3.1 Поведение соединений железа в профиле степных почв

Для оценки изменения удельной магнитной восприимчивости (χ) и общего содержания железа (Fe_2O_3) в исследуемых почвах проведен анализ их профильного распределения (рисунок 12). Общее содержание железа в черноземах в слое 0–30 см варьирует от 4 до 6%, далее от 30 до 150 см происходит плавное уменьшение Fe_2O_3 . На глубине 175–200 см фиксируется увеличение до 5%, которое характерно для нескольких почв ($n = 6$), имеющих мощный и глубокий профиль, а также повышенное содержание железа в почвообразующей породе. Группа каштановых почв и солонцов имеет схожее распределение валового Fe_2O_3 по профилю. Отличительной особенностью солонцов является резкое увеличение содержания железа в слое 15–35 см от 4 до 6%, характерное для солонцового горизонта. В бурых полупустынных почвах валовое Fe_2O_3 в слое 0–30 см находится в диапазоне от 1 до 1.5%. Ниже по профилю происходит увеличение содержания железа до 2.5% в слое 100–125 см.

Профиль удельной магнитной восприимчивости всех исследованных почв представляет собой кривую аккумулятивного характера. Для черноземов, каштановых и солонцов характерно уменьшение χ вниз по профилю, где наименьшие значения приурочены к почвообразующим породам $((15-30) \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг})$, а наибольшие к верхним слоям $((40-90) \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг})$. В бурых полупустынных почвах значения по профилю изменяются незначительно (от 7×10^{-8} до $8 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$). Основные изменения χ в профиле черноземов происходят выше 80 см, в каштановых и солонцах выше 40 см. Изменения χ и валового Fe_2O_3 имеют разную тенденцию в профильном распределении, так как удельную магнитную восприимчивость определяет не общее количество железа, а содержание ферромагнитных и антиферромагнитных форм железа (Малышев, Алексеев, 2024). Повышенное варьирование общего содержания железа и χ в

почвообразующих породах черноземов и каштановых почв обусловлено обширной территорией исследования, включающей не только лёссовидные суглинки, но и глинистые морские отложения и песчаники (Kalinin et al., 2021; Alekseev et al., 2023).

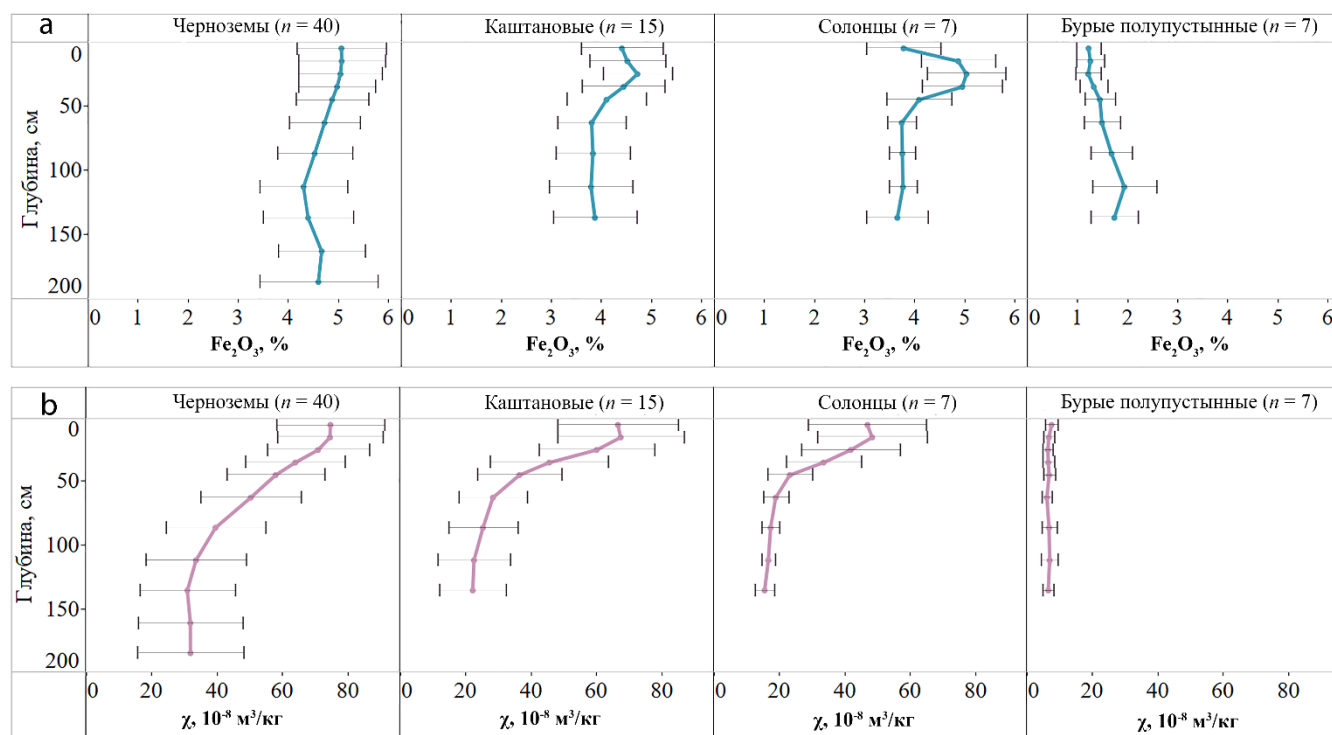


Рисунок 12. Профильное распределение общего содержания железа (Fe_2O_3) (a) и удельной магнитной восприимчивости (χ) (b) со стандартным отклонением в степных и полупустынных почвах.

Для оценки перераспределения железа в профиле исследуемых почв был рассчитан геохимический баланс массы (τ) (рисунок 13). В среднем для черноземов характерно равномерное распределение $\tau_{\text{Fe,Zr}}$ по профилю. В верхней части профиля в зависимости от подтипа, условий почвообразования, состава почвообразующих пород $\tau_{\text{Fe,Zr}}$ может изменяться от -0.1 до 0.3 , следовательно для черноземов характерен слабый привнос железа (Малышев, Алексеев, 2024). Резкое увеличение $\tau_{\text{Fe,Zr}}$ в профиле солонцов является результатом зависимости соединений железа от условий почвообразования и от степени выраженности солонцового процесса (Алексеева и др., 2010). В результате последнего в

солонцовом горизонте происходит накопление илистой фракции, которая является наиболее богатой железом частью степных почв. Железо в илистой фракции почв находится преимущественно в супердисперсном состоянии в форме оксидов и гидроксидов, так как образуется в результате разрушения силикатных и алюмосиликатных минералов (Алексеева и др., 1988; Alekseeva et al., 2007).

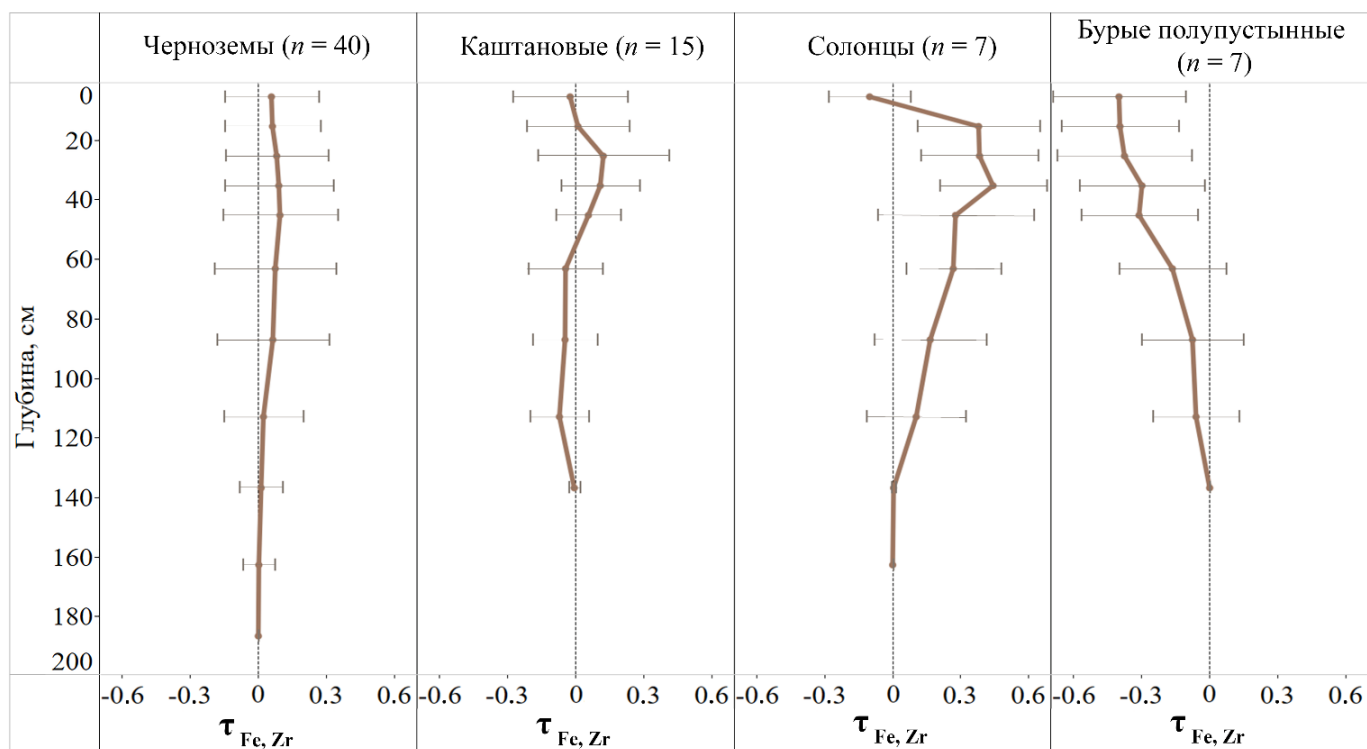


Рисунок 13. Баланс массы (τ) для общего содержания железа относительно Zr (со стандартным отклонением) в степных почвах.

Профильное распределение $\tau_{\text{Fe,Zr}}$ каштановых почв имеет схожий с солонцами пик на глубине 20-30 см, это связано с тем, что в данной группе имеются почвы с признаками солонцеватости. Для изученных бурых полупустынных почв характерно нахождение показателя $\tau_{\text{Fe,Zr}}$ в отрицательной области с плавным увеличением до 0 к почвообразующей породе. По большей части подобное распределение $\tau_{\text{Fe,Zr}}$ определяется тем, что почвообразующие породы бурых полупустынных почв более богаты Fe и Zr, чем верхний слой. Объяснить данный результат как вынос в результате выветривания трудно, так как в данных почвах железо находится преимущественно в силикатных минералах, а их разрушение и,

следовательно, вынос Fe в условиях сухого климата выражены слабо. По-видимому, подобное распределение в бурых полупустынных почвах происходит вследствие их развития на различных по своему литологическому составу почвообразующих породах (Демкин, Иванов, 1985).

Полученные данные свидетельствуют о разнообразии условий почвообразования и о литологических особенностях, влияющих на содержание и распределение железа в степных почвах. Процессы выноса и привноса железа в профиле степных почв контролируются комплексным действием биогеохимических процессов, а также привносом пыли из атмосферы и в результате эрозии. К биогеохимическим процессам относят преобразование форм железа в ходе почвообразования, а также возможным накоплением его в результате жизнедеятельности растительности и микроорганизмов. Растительность и микроорганизмы могут подкислять среду и активизировать процессы гидролиза силикатных минералов в ризосфере (Соколова и др., 2019), в связи с этим железо может переходить в раствор и активно вовлекаться в биогеохимический круговорот, накапливаясь в гумусовых горизонтах степных почв (Касимов, 1969; Schwertmann, 1991; Башкин, Касимов, 2004; Colombo et al., 2014; Kudrevatykh et al., 2021).

По результатам МС в исследуемых почвах железо находится в трехвалентном состоянии, которое составляет 80–90%, соответственно доля Fe^{2+} составляет 10–20% (рисунок 14). Таким образом, типоморфной формой железа для степных почв автоморфного ландшафта следует считать железо в трехвалентной форме (Fe^{+3}). В исследованных черноземах значения Fe^{2+} для гумусово-аккумулятивных горизонтов составило 7–10%, в каштановых 10–12%, в бурых полупустынных почвах 13–14%, соответственно. В почвообразующих породах черноземов и каштановых почв содержание Fe^{2+} , в расчете от общего содержания железа было выше 12–18%, а в бурых полупустынных почвах не изменилось и составило 13–14%. В результате окислительно-восстановительных процессов, гидролиза и других процессов выветривания, активно протекающих в гумусово-аккумулятивном горизонте, Fe^{2+} высвобождается из структуры алюмосиликатных

минералов. В щелочных условиях среды дальнейшее полное или частичное окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} приводит к формированию оксидов и гидроксидов железа. В основном данный комплекс преобразований в почвах контролируется климатическими параметрами (осадками и температурой), составом органического вещества, реакцией среды (pH) и окислительно-восстановительным потенциалом почв (Eh).

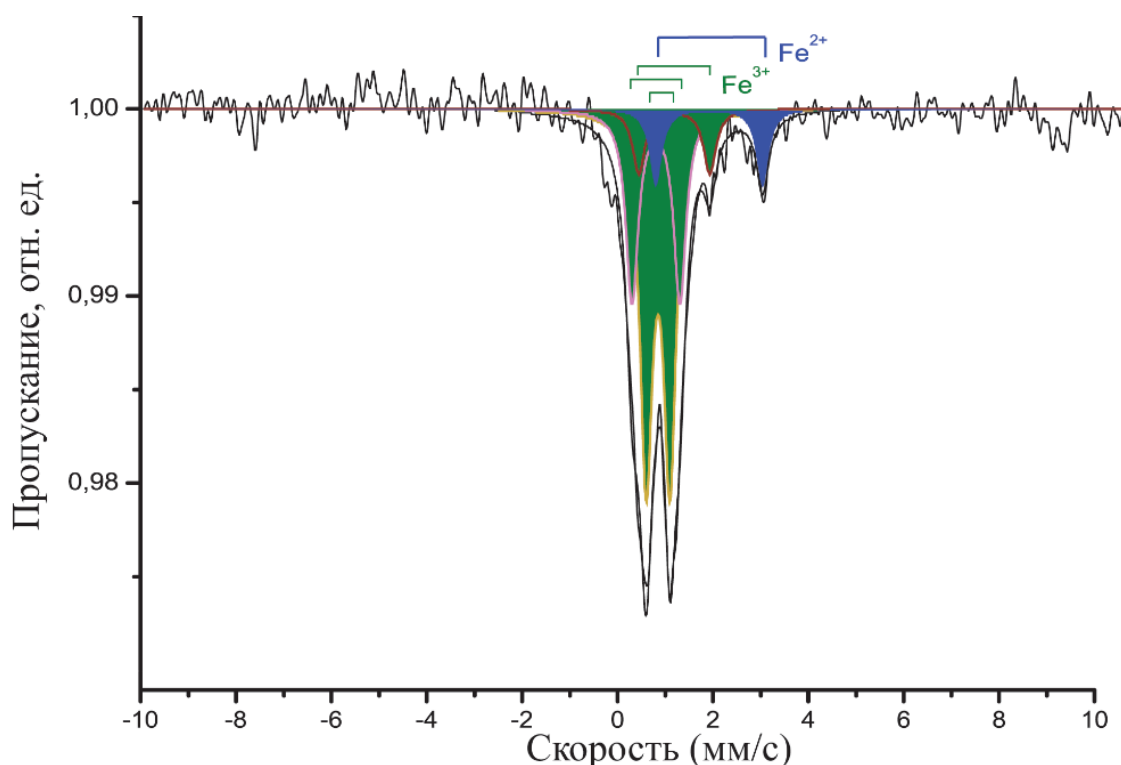


Рисунок 14. Мессбауэровские спектры валового образца чернозема при комнатной температуре.

В исследованных черноземах значения $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ для гумусово-аккумулятивных горизонтов составили 0.07-0.09, в каштановых – 0.10-0.12, в бурых полупустынных почвах – 0.14-0.15, соответственно. В почвообразующих породах черноземов и каштановых почв значения были выше 0.13-0.2, а в бурых полупустынных почвах не изменились и составили 0.14-0.15. На основе изложенного можно заключить, что данное отношение в степных почвах, развитых в различных биоклиматических условиях, отражает интенсивность выхода Fe^{2+} из

состава алюмосиликатных минералов с его последующим окислением и образованием минералов железа.

3.2 Связь магнитной восприимчивости с климатическими параметрами

Для оценки влияние градиента климатических параметров на изменение χ в профиле исследуемых почв был применен показатель средневзвешенного прироста удельной магнитной восприимчивости и общего содержания железа (таблица 3). Он рассчитывался относительно почвообразующей породы для толщи почвы 0-100 см ($\Delta\chi_{100}$), и для удельной магнитной восприимчивости еще и в 0-50 см ($\Delta\chi_{50}$).

Таблица 3. Средневзвешенный прирост общего содержания железа ($\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$) и удельной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi_{100}$) в толще почвы 0-100 см и 0-50 см ($\Delta\chi_{50}$)

Типы почв	Средневзвешенный прирост	Минимум	Среднее	Максимум
Черноземы	$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.01	0.64	2.32
	$\Delta\chi_{100}$	12.74	28.43	56.09
	$\Delta\chi_{50}$	13.24	39.88	71.59
Каштановые	$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.03	0.41	1.24
	$\Delta\chi_{100}$	5.61	18.76	33.57
	$\Delta\chi_{50}$	4.01	29.05	57.52
Солонцы	$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$	-0.76	0.15	0.92
	$\Delta\chi_{100}$	1.99	8.55	13.12
	$\Delta\chi_{50}$	4.01	16.18	21.23
Бурые полупустынные	$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$	-2.21	-0.71	-0.01
	$\Delta\chi_{100}$	-4.05	-0.92	2.66
	$\Delta\chi_{50}$	-7.54	-1.81	3.95

В среднем $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\Delta\chi_{100}$ и $\Delta\chi_{50}$ увеличивается от бурых полупустынных почв к черноземам. Отрицательные значения в бурых полупустынных почвах означают, что содержание железа и значения удельной магнитной восприимчивости выше в почвообразующих породах, чем в верхних слоях. Прирост железа в черноземах и каштановых почвах в среднем составляет 0.5% и определяется новообразованием несиликатных форм железа, которое в свою очередь зависит от комплекса факторов

– климатические условия, биологическая активность, химические процессы и выветривание первичных и вторичных минералов. Взаимодействие этих процессов приводит к тому, что железо накапливается в почвенном профиле, особенно в виде оксидов и гидроксидов железа, в том числе, ферримагнитных минералов, о чем свидетельствуют увеличение магнитной восприимчивости в верхней части профиля. Через связь магнитной восприимчивости с климатическими параметрами возможно более детально показать роль климата в изменении содержания соединений железа в почве.

Прирост магнитной восприимчивости показывает, что процесс формирования ферримагнитных минералов приурочен к гумусово-аккумулятивным горизонтам степных почв и является отражением биоклиматических условий. Так, максимальные значения $\Delta\chi$ приурочены к черноземам, развитым в условиях, где среднегодовое количество осадков составляет 450–600 мм/год, с последовательным уменьшением в солонцах и каштановых почвах – MAP = 200–400 мм/год и бурых полупустынных почвах – MAP = 150–220 мм/год.

По данным множественного регрессионного анализа было получено, что $\Delta\chi_{100}$ (см. приложение 1) имеет линейную зависимость с такими климатическими параметрами как IDM, MAP и WD ($R^2 > 0.6$), с АЕТ зависимость проявляется ($R^2 > 0.6$) с аппроксимацией полиномиальной функции, с MI при аппроксимации логарифмической функцией. С MAT взаимосвязи не выявлено, но была найдена связь с средней многолетней температурой за теплый период (MAT_V). Связь климатических параметров с $\Delta\chi_{50}$ была ниже, чем с $\Delta\chi_{100}$.

Связь $\Delta\chi_{100}$ с среднемесячными осадками и температурой по месяцам показана на рисунке 15. Из него следует, что связь с осадками усиливается в периоды с мая по октябрь, а с температурой с мая по сентябрь, при которых значение $R^2 > 0.4$. При этом увеличение коэффициента детерминации (R^2) происходит при росте среднемесячных температур от 10 до 22° С. В целом полученные связи наиболее высокие в теплый период, что подтверждает полученная зависимость с MAT_V.

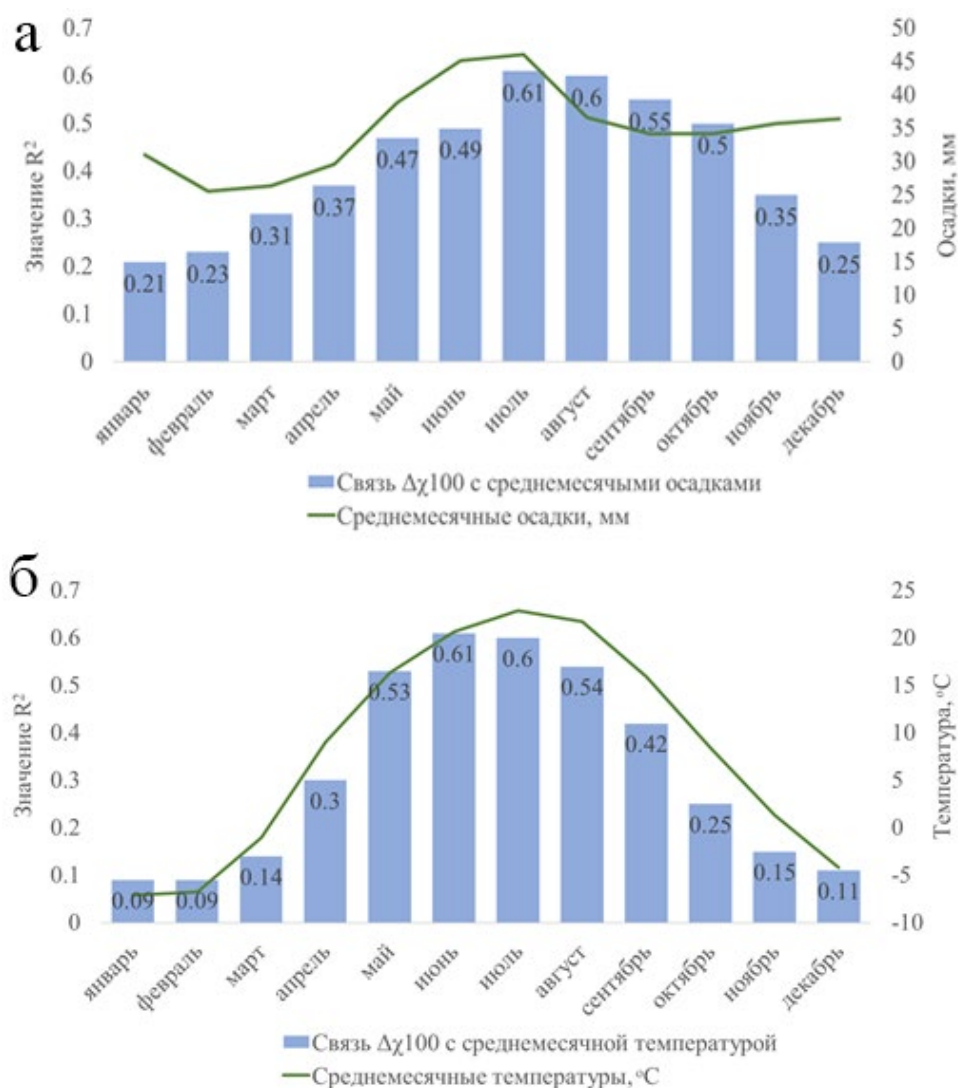


Рисунок 15. Количество среднемесячных осадков и среднемесячных температур и их связь с приростом магнитной восприимчивости ($\Delta\chi_{100}$). Все связи с среднемесячными осадками были положительными, а с температурами - отрицательные.

Связь между магнитной восприимчивостью и осадками усиливается в теплое время года (с мая по октябрь), достигая максимума в летние месяцы, что совпадает с периодом максимальных осадков. В зимние месяцы (декабрь-февраль) осадки остаются на относительно стабильном уровне (около 30-35 мм), но связь с магнитной восприимчивостью гораздо слабее, вероятно, из-за снижения активности почвенных процессов. Полученные закономерности дают перспективу

для дальнейшего изучения поведения соединений железа в связи с сезонными климатическими изменениями.

Выявленная нелинейная зависимость $\Delta\chi_{50}$ (рисунок 16) по всей совокупности данных позволяет выделить отдельные климатические зоны, внутри которых эта зависимость приобретает линейный характер.

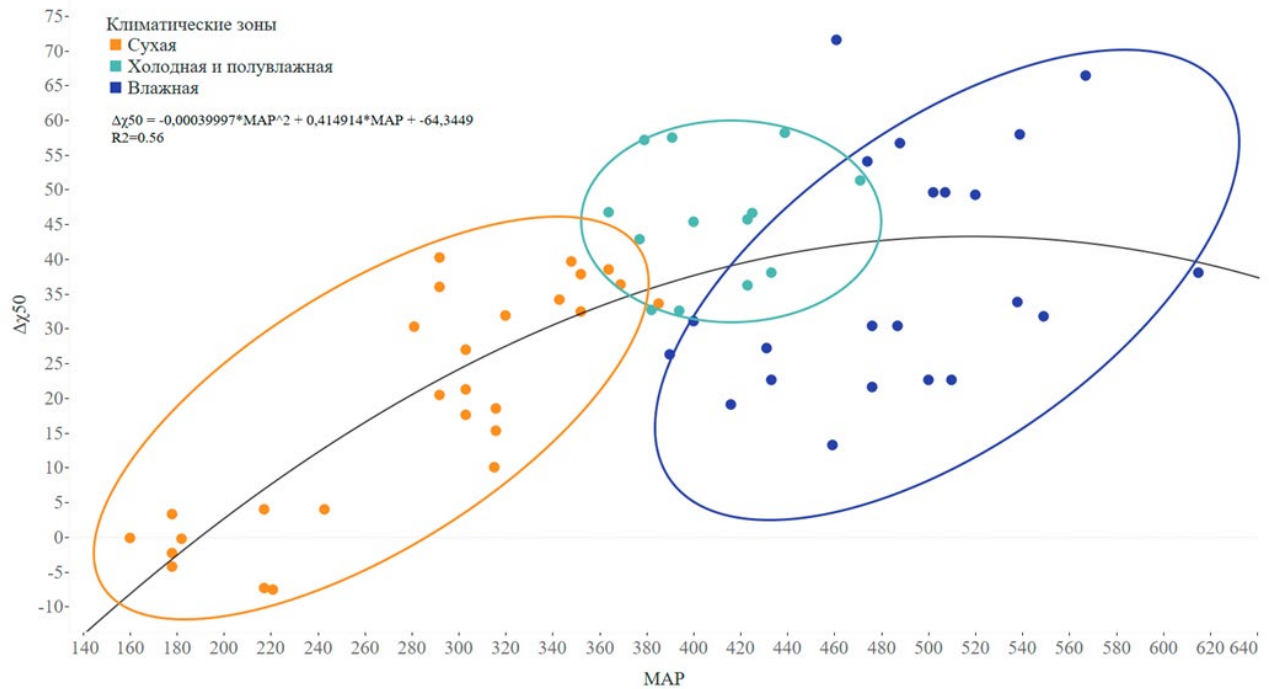


Рисунок 16. Связь прироста удельной магнитной восприимчивости в слое 0-50 см ($\Delta\chi_{50}$) с среднегодовым количеством осадков (МАР).

Почвы, сформированные в климатических условиях с $\text{МАР} < 400$ мм/год и $\text{МАТ} > 6$ °С, относятся к сухой зоне ($n = 30$), а в условиях с $\text{МАР} > 400$ мм/год и $\text{МАТ} > 6$ °С относятся к влажной зоне ($n = 26$). В условиях при $\text{МАТ} < 6$ °С выделяется группа почв, которую можно отнести к холодной полувлажной зоне ($n = 13$) (среднее значение $\text{МАР} = 420$ мм/год, $\text{МАТ} = 5,4$ °С). Важно отметить, что на функциях связи $\Delta\chi_{50}$ с МАР (рисунок 15) и $\Delta\chi_{100}$ с АЕТ (приложение 1) выше ~ 500 мм/год начинает снижаться $\Delta\chi$ и увеличивается разброс точек, на которые приходятся черноземы, развитые в условиях с низкими температурами и высокой влажностью. Данное значение является так называемой поворотной точкой $\Delta\chi$ -МАР для степного региона Русской равнины (Alekseev et al., 2023). С увеличением

осадков выше указанной точки наблюдается процесс растворения и уменьшения содержания сверхтонкого магнетита (Алексеев, 2010) с параллельным ростом доли гетита и гематита, что приводит к снижению значения $\Delta\chi$. Механизмы изменения магнитной восприимчивости различаются в зависимости от климатической зоны, что следует учитывать при использовании χ для реконструкции палеоклимата.

Как было показано выше, основные изменения в каштановых и бурых полупустынных почвах в магнитном профиле изучаемых почв происходят до глубины 50 см, что соответствует полученным данным для сухой климатической зоны. В черноземах, развитых во влажной и холодной полувлажной климатической зоне, изменения в магнитном профиле почв наблюдаются значительно глубже, в среднем до 100 см. В связи с этим для построения климатических функций во влажной и холодной полувлажной зоне использовали $\Delta\chi_{100}$, а в сухой $\Delta\chi_{50}$ (Alekseev et al., 2023).

Когда некоторые свойства почвы зависят в основном от климата, можно определить соответствующую климатическую функцию (Докучаев, 1948). Построение климатических функций проводилось с помощью линейной и экспоненциальной моделей. Климатические функции, полученные в ходе множественного регрессионного анализа представлены в таблице 4. Из них были выбраны модели с наибольшим значением R^2 . В таблице показаны только модели с $R^2 \geq 0.5$ (для холодной полувлажной зоны с $R^2 > 0.7$ из-за небольшого размера выборки). Эти климатические функции позволяют реконструировать многие характеристики прошлого климата (MAP, IDM, AET, WD и MI) по $\Delta\chi_{50}$ для сухой зоны и некоторые (PET, WD и MI) для полувлажной холодной области по $\Delta\chi_{100}$. Климатические функции с $R^2 > 0.5$ для влажной зоны не найдены. Возможно, потеря связи $\Delta\chi$ с климатом во влажной зоне вызвана доминирующим влиянием других факторов: литологии, рельефа, pH и Eh почв. Из-за этого связь с климатом во влажной зоне является вторичной. В этой ситуации построение надежных (с $R^2 > 0.6$) климатических функций во влажном регионе проблематично, поскольку здесь $\Delta\chi$ лучше связана с другими свойствами почв (или рельефа), чем с климатом.

В целом для всех почв на территории исследования была получена связь с климатическими параметрами (IDM, MAP, MI, WD), что говорит о высокой роли климатических условий на формирование магнитного сигнала степных почв. При этом при палеоклиматических реконструкциях лучше использовать климатические функции, характерные для определенной климатической зоны.

Таблица 4. Климатические функции, полученные для приростов магнитной восприимчивости в трех климатических зонах и на всей территории исследования

Климатическая зона	Климатические параметры	R ²	Уравнение	p-значение
Сухая (<i>n</i> = 30)	MAP	0.75	$MAP = 217.809 + 6.117 * \Delta\chi_{50}$	$<10^{-8}$
	IDM	0.73	$IDM = 11.943 + 0.392 * \Delta\chi_{50}$	$<10^{-7}$
	AET	0.71	$AET = 247.461 + 5.381 * \Delta\chi_{50}$	$<10^{-8}$
	WD	0.65	$WD = -4.306 \cdot \Delta\chi_{50} + 748.0$	$<10^{-6}$
	MI	0.70	$MI = 0.2514 \cdot \exp(0.01163 \cdot \Delta\chi_{50})$	$<10^{-6}$
Холодная и полувлажная (<i>n</i> = 13)	PET	0.78	$PET = 842.5 \cdot \exp(-0.005295 \cdot \Delta\chi_{100})$	$<10^{-4}$
	WD	0.76	$WD = 559.8 \cdot \exp(-0.01787 \cdot \Delta\chi_{100})$	$<10^{-4}$
	MI	0.74	$MI = 0.01055 \cdot \Delta\chi_{100} + 0.3440$	$<10^{-4}$
Влажная зона (<i>n</i> = 26)	IDM	0.50	$IDM = 17.201 + 0.357 * \Delta\chi_{100}$	$<10^{-5}$
	PET	0.48	$PET = 1776.441 * \exp(-0.017 * \Delta\chi_{100})$	$<10^{-5}$
	WD	0.48	$WD = 1408.314 * \exp(-0.029 * \Delta\chi_{100})$	$<10^{-5}$
Во всех исследуемых почв (<i>n</i> = 69)	IDM	0.73	$IDM = 0.47 * \Delta\chi_{100} + 13.07$	$<10^{-8}$
	MAP	0.62	$MAP = 6.67 * \Delta\chi_{100} + 247.74$	$<10^{-8}$
	MI	0.64	$MI = 0.112 * \Delta\chi_{100} + 0.1651$	$<10^{-8}$
	WD	0.65	$WD = 0.01 * \Delta\chi_{100} + 0.17$	$<10^{-8}$

Примечание: MAP – среднегодовое количество осадков, мм/год; IDM – индекс аридности климата Де Мартона; AET – фактическая эвапотранспирация, мм/год; PET – потенциальная эвапотранспирация, мм/год; WD – индекс дефицита влаги, мм/год; MI – индекс влажности

3.3 Поведение соединений железа в гранулометрических фракциях степных почв

Поведение железа в профиле почв степных и полупустынных почв определяется гранулометрическим составом. В связи с этим были выделены и изучены илистая фракция (<2 мкм), фракция тонкой (2-5 мкм), средней (5-10 мкм), крупной пыли (10-50 мкм), мелкого (50-250 мкм), среднего и крупного песка (>250 мкм) в черноземах (n=10), каштановых (n=5), бурых полупустынных почвах (n=3) в слое 0-20 см и почвообразующей породе. Корреляционный анализ показал (рисунок 17), что общее содержание железа в исследуемых почвах имеет положительную корреляцию с илистой (<0,001 мм) и пылеватыми (0,005–0,001; 0,01–0,005; 0,05–0,01 мм) фракциями, а с фракцией мелкого песка (0,25–0,05 мм) – отрицательную.

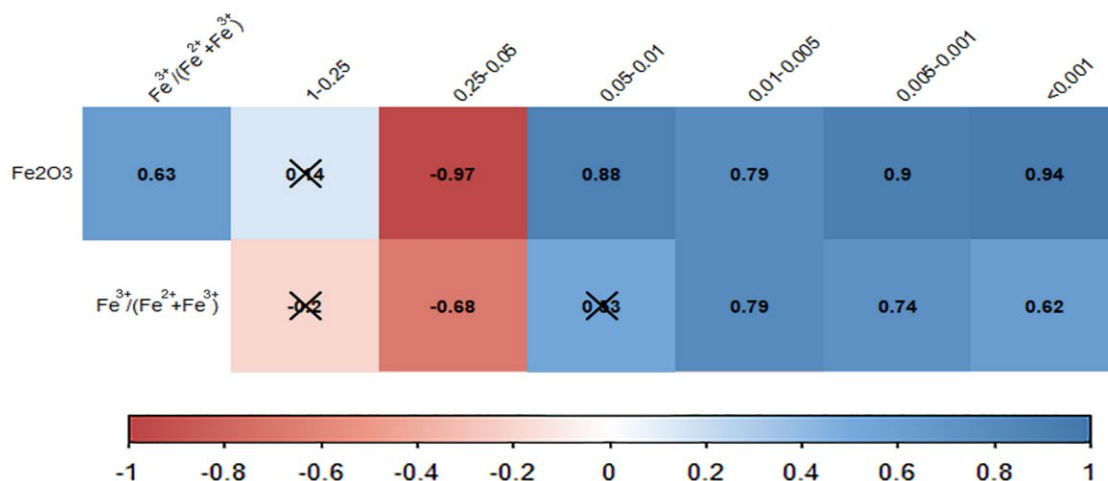


Рисунок 17. Корреляция гранулометрического состава с общим содержанием железа (Fe_2O_3 , %) и отношением $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ в исследуемых почвах.

Чтобы определить, как происходит перераспределение соединений железа в гранулометрических фракциях в процессе почвообразования необходимо было выбрать из всего набора данных почвы, различающиеся по климатическим

параметрам (Приложение 2, табл. 1), но близкие по гранулометрическому составу. Данные гранулометрического состава выбранных почв представлены в таблице 2 приложение 2.

Был проведен факторный анализ методом главных компонент (рисунок 18), который показал, что исследуемые почвы могут быть объединены в группы по гранулометрическому составу.



Рисунок 18. Биplot главных компонент (РСА) для исследуемых почв с векторами переменных в виде гранулометрического состава (<0.001 – илистая фракция, 0.005-0.001 – фракция мелкой пыли, 0.01-0.005 – фракция средней пыли; 0.05-0.01 – фракция крупной пыли; 0.25-0.05 – фракция мелкого песка).

Из рисунка 18 видно, что каждая группа почв имеет свои характерные гранулометрические фракции, что позволяет объяснить различия между ними. Так бурые полупустынные почвы сильно отличаются от остальных почв по преобладанию в них фракции мелкого песка. Каштановые почвы отделяются от остальных по более высокому содержанию в них фракции крупной пыли. Черноземы отделяются от остальных почв по содержанию илистой фракции. Фракции мелкой и средней пыли координируют расположение на графике как черноземов, так каштановых почв, но имеют различные вклады в эти группы.

Содержание железа в гранулометрических фракциях черноземов и каштановых почв представлено на рисунке 19.

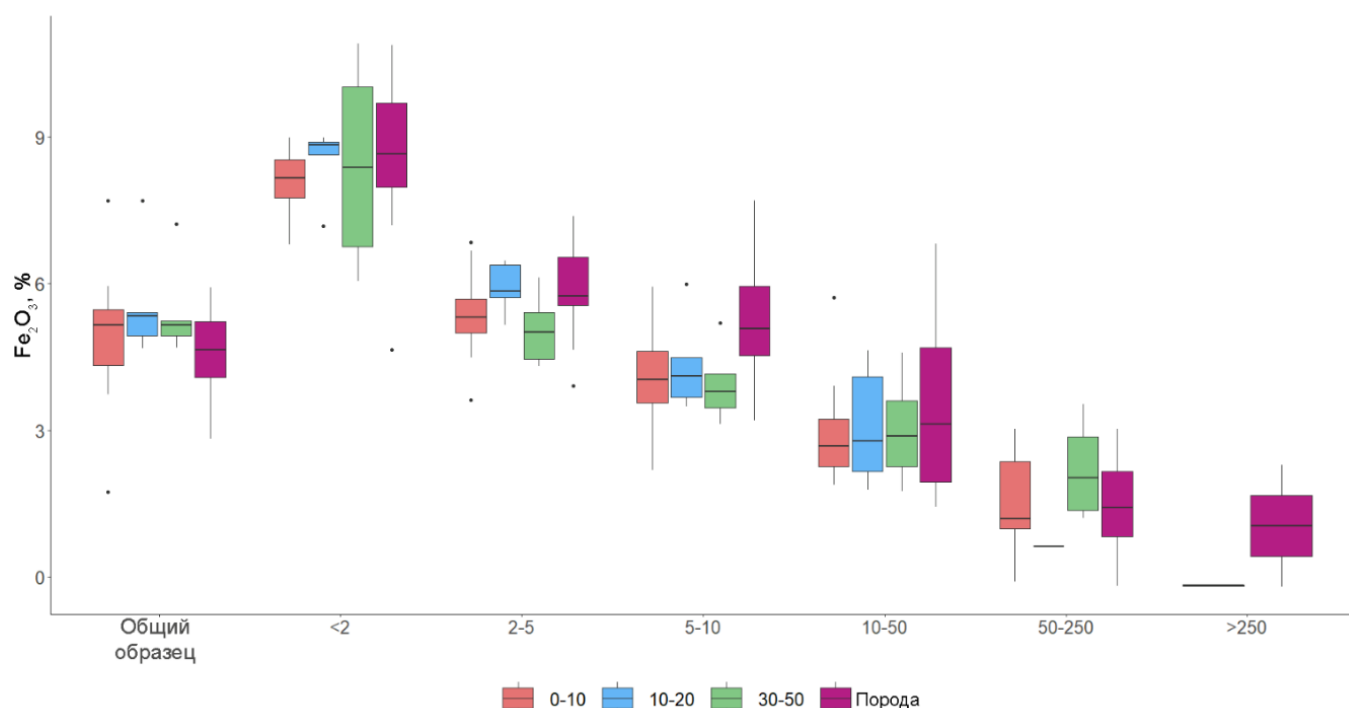


Рисунок 19. Содержание железа в слое 0-10, 10-20, 30-50 см и почвообразующей породе в гранулометрических фракциях и общих образцах черноземов и каштановых почв.

Из графика следует, что содержание железа в степных почвах значительно варьирует в зависимости от размера частиц: максимальные концентрации наблюдаются в самых мелких фракциях, а в более крупных фракциях их

содержание снижается. Наибольшее содержание Fe_2O_3 наблюдается в илистой фракции (<2 мкм), где их среднее значения близко к 9%. Во фракции мелкой (2-5 мкм) и средней (5-10 мкм) пыли содержание также высокое, но меньше, чем в илистой фракции и оно достигает 6%. Во фракциях больше средней пыли содержание Fe_2O_3 наиболее низкое во всех слоях и почвообразующей породе и составляет в среднем <3%. Отмечается высокое содержание железа во всех фракциях почвообразующей породы.

Вклад железа гранулометрических фракций в общее содержание железа черноземов и каштановых почв представлен на рисунке 20. Из него следует, что илистая фракция является наибольшим носителем железа, ее вклад в общее содержание достигает 40%, а фракции мелкой и крупной пыли - до 20%. Важно заметить, что вклад илистой фракции и фракции мелкой пыли почвообразующих пород на 5-10% ниже, чем в слое 0-20 см. Вклад фракции крупной пыли почвообразующих пород на 5% выше, чем в слое 0-20 см.

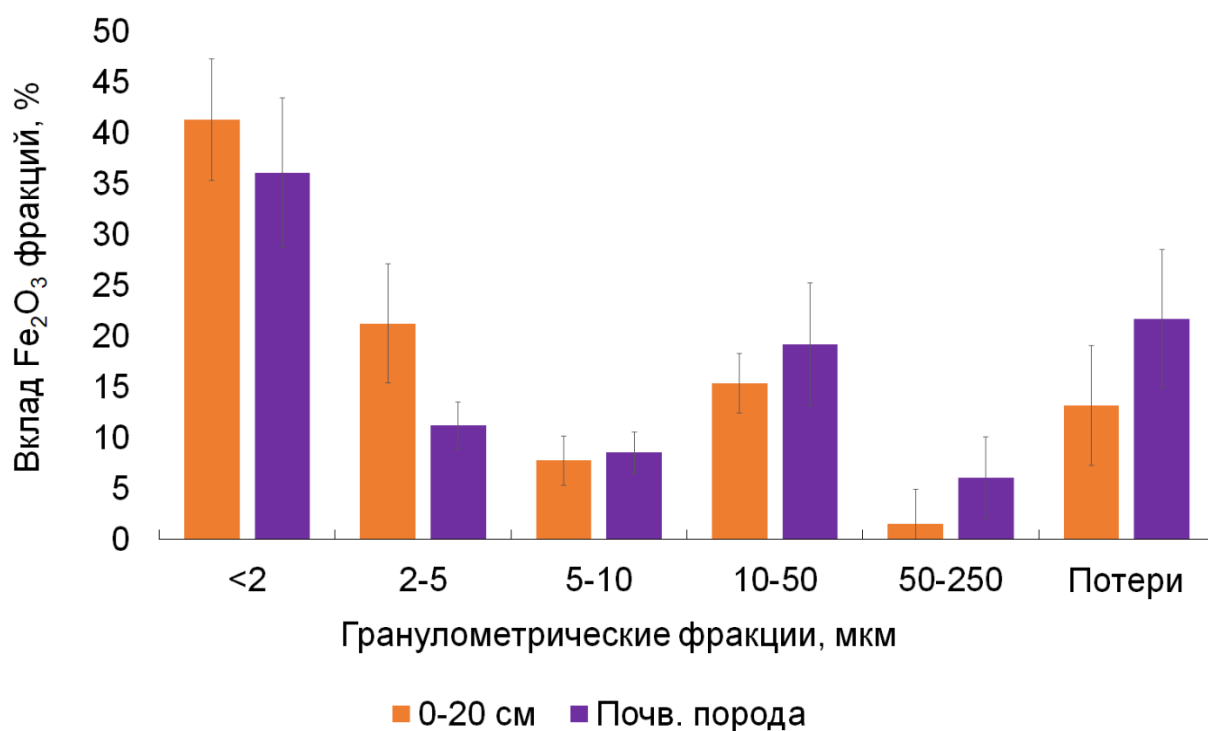


Рисунок 20. Вклад железа гранулометрических фракций в его общее содержание в черноземах.

Основной вклад (от 40 до 50%) в удельную магнитную восприимчивость верхнего почвенного слоя черноземов и каштановых почв вносит χ илистой фракции (<2 мкм) (Таблица 5), в меньшей степени (от 16 до 19%) фракции мелкой (2–5 мкм) и крупной (10–50 мкм) пыли. При этом в почвообразующих породах вклад χ илистой фракции и фракции мелкой пыли снижается, а средней (5–10 мкм) и крупной пыли, а также мелкого песка (50–250 мкм) увеличивается. В гумусово-аккумулятивном горизонте бурой полупустынной почвы наибольший вклад χ (18 до 25%) дает илистая фракция, средняя пыль, крупная пыль и мелкий песок. В почвообразующей породе бурой полупустынной почвы основной вклад в χ вносят илистая фракция, фракции крупной пыли и среднего-крупного песка (>250 мкм).

Таблица 5. Вклад χ гранулометрических фракций в общую удельную магнитную восприимчивость исследованных почв (среднее значение $\pm$ стандартное отклонение), %

Почва	Слой, см	Вклад χ фракции (мкм), %					
		<2	2–5	5–10	10–50	50–250	>250
Черноземы ($n = 10$)	0–20	51 $\pm$ 8	19 $\pm$ 2	9 $\pm$ 4	16 $\pm$ 4	4 $\pm$ 4	0.4 $\pm$ 0.6
	Порода	36 $\pm$ 9	11 $\pm$ 4	13 $\pm$ 9	30 $\pm$ 4	8 $\pm$ 3	2 $\pm$ 3
Каштановые ($n = 5$)	0–20	43 $\pm$ 7	16.5 $\pm$ 0.5	9 $\pm$ 2	25 $\pm$ 5	6 $\pm$ 2	0.4 $\pm$ 0.5
	Порода	34 $\pm$ 4	12 $\pm$ 1	8 $\pm$ 4	35 $\pm$ 4	12 $\pm$ 0.3	0 $\pm$ 4
Бурые полупустынные ($n = 3$)	0–20	18 $\pm$ 5	10 $\pm$ 5	18 $\pm$ 10	21 $\pm$ 14	25 $\pm$ 0.3	9 $\pm$ 4
	Порода	28 $\pm$ 14	7 $\pm$ 4	13 $\pm$ 3	24 $\pm$ 8	9 $\pm$ 3	19 $\pm$ 5

Полученные данные показывают перераспределение магнитного сигнала в ходе почвообразования в гранулометрических фракциях черноземов и каштановых почв, связанного, в первую очередь, с процессом оксидогенеза ферримагнитных минералов. Данный процесс приводит к формированию дисперсных форм магнетита (Алексеев и др., 2003; Алексеев, Алексеева, 2012), ассоциированного с глинистой матрицей в илистой фракции и фракции мелкой пыли. Также может происходить поступление микровключений сильномагнитного минерала в состав илистой фракции и мелкой пыли при дроблении крупноблочного материала почв

(Иванов, 2003). Высокий вклад χ фракции крупной пыли определяется, по-видимому, ее унаследованием от почвообразующей породы. В бурых полупустынных почвах процесс оксидогенеза железа выражен слабо, соответственно, полученное перераспределение магнитного сигнала в них может определяться неоднородностью материала.

Отношение $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ положительно коррелирует с содержанием илистой фракции (<0.001 мм), фракцией мелкой ($0.001\text{--}0.005$ мм), средней пыли ($0.005\text{--}0.01$ мм) и крупной пыли ($0.01\text{--}0.05$ мм), следовательно, возможные трансформации соединений железа будут связаны именно с этими фракциями (Алексеев и др., 2025). В среднем отношение $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ увеличивалось с 0.1 до 0.3 от илистой к крупнопылевой фракции. Мессбауэровские спектры исследуемых гранулометрических фракций, полученные при комнатной температуре, представляют собой суперпозицию линий дублетов Fe^{3+} и Fe^{2+} (рисунок 21). Помимо этих дублетов на некоторых спектрах отмечается секстет, характерный для гематита.

Результаты мессбауэровской спектроскопии гранулометрических фракций для черноземов и каштановых почв при комнатной температуре представлены в таблице 6. Из представленной таблицы следует, что в гранулометрических фракциях черноземов, как и в общем образце, основная доля железа представлена Fe^{3+} . Его доля в слое 0-10 снижается с увеличением размера фракций от 85 до 71%. В свою очередь доля Fe^{2+} уменьшается от фракции мелкого песка до илистой с 28 до 9%. В почвообразующей породе содержание Fe^{2+} выше как в общем образце, так и практически во всех гранулометрических фракциях, что определяется слабо выраженными процессами окисления на большей глубине почвенного профиля. Для каштановых почв получены схожие закономерности, однако, содержание Fe^{2+} в илистой фракции слоя 0-10 см было выше, чем в черноземах. Близкие значения Fe^{2+} в почвообразующих породах черноземов и каштановых почв могут говорить о их одинаковом минеральном составе.

Таблица 6. Фазы соединений железа в общем образце, в илистой фракции (<2 мкм), фракции тонкой (2-5 мкм), средней (5-10 мкм) и крупной пыли (10-50 мкм), мелкого песка (50-250 мкм) черноземов и каштановых почв в слое 0-10 и почвообразующей породе (среднее значение $\pm$ стандартное отклонение), % от общей площади спектра

	Черноземы ($n = 10$)				Каштановые ($n = 5$)			
Образец	0-10 см				0-10 см			
	Fe ²⁺ , %	Fe ³⁺ , %	Секстет		Fe ²⁺ , %	Fe ³⁺ , %	Секстет	
			%	Н _{эф} , кЭ			%	Н _{эф} , кЭ
Общий	10.3 $\pm$ 3.1	84.8 $\pm$ 6.5	11.4 $\pm$ 3.3	507	11.6 $\pm$ 2.2	86.2 $\pm$ 7.2	нет	нет
<2 мкм	8.7 $\pm$ 1.6	87.4 $\pm$ 4.9	11.4 $\pm$ 4.1	500	10.9 $\pm$ 2.1	85.8 $\pm$ 3.7	7.8 $\pm$ 1	500
2-5 мкм	13.4 $\pm$ 3.9	77.9 $\pm$ 6.2	11.7 $\pm$ 3.5	505	12.9 $\pm$ 2.2	77.9 $\pm$ 2.8	9.2 $\pm$ 1.2	505
5-10 мкм	17.4 $\pm$ 4.9	76.6 $\pm$ 7.8	18.5	505	17.2 $\pm$ 3.2	74.1 $\pm$ 6.4	11.5 $\pm$ 0.9	505
10-50 мкм	18.2 $\pm$ 8.7	74.5 $\pm$ 10.6	17 $\pm$ 3	510	17.1 $\pm$ 6.2	71.5 $\pm$ 6.5	15.2 $\pm$ 2.4	510
50-250 мкм	28.7	71.3	нет	нет	28.6 $\pm$ 0.9	81.4 $\pm$ 0.9	нет	нет
Образец	Порода				Порода			
	Fe ²⁺ , %	Fe ³⁺ , %	Секстет		Fe ²⁺ , %	Fe ³⁺ , %	Секстет	
			%	Н _{эф} , кЭ			%	Н _{эф} , кЭ
Общий	12.2 $\pm$ 4.4	85.8 $\pm$ 4.8	9.6 $\pm$ 3.3	510	12.7 $\pm$ 3.5	83.3 $\pm$ 8.8	нет	нет
<2 мкм	12.7 $\pm$ 0.6	84.9 $\pm$ 8.6	8.4 $\pm$ 5.2	505	13.7 $\pm$ 2.6	82.4 $\pm$ 4.7	7.4 $\pm$ 1.9	505
2-5 мкм	21.5 $\pm$ 3.3	75.8 $\pm$ 8.4	9.6 $\pm$ 4.2	510	22.3 $\pm$ 1.4	72.5 $\pm$ 6.6	10.5 $\pm$ 2.6	510
5-10 мкм	23.1 $\pm$ 2.5	73.2 $\pm$ 10.4	8.4 $\pm$ 7	510	25.1 $\pm$ 2.6	69.8 $\pm$ 7.2	10.2 $\pm$ 2.7	510
10-50 мкм	17 $\pm$ 4.8	79.4 $\pm$ 9.9	нет		21.6 $\pm$ 7	65.2 $\pm$ 7.1	17.5 $\pm$ 3.1	515
50-250 мкм	20.6 $\pm$ 2.2	79.4 $\pm$ 2.2	нет		25.8 $\pm$ 9.7	74.2 $\pm$ 9.7	нет	нет

Для многих гранулометрических фракций было выявлено присутствие секстета линий (рисунок 21), что говорит о наличии магнитоупорядоченной фазы железа. Площадь секстета и значение Н_{эф} увеличивались с увеличением размера фракций. В черноземах площадь секстета увеличивается от 11 до 18% от илистой фракции к фракции крупной пыли, а в каштановых почвах - от 7 до 15%. Варьирование значений Н_{эф} от 500 до 515 кЭ может быть связано с присутствием в образцах гематита разной степени окристаллизованности (Иванов, 2003). При этом присутствие его в магнитоупорядоченном состоянии с размером частиц 15-25 нм может говорить о его литогенном происхождении.

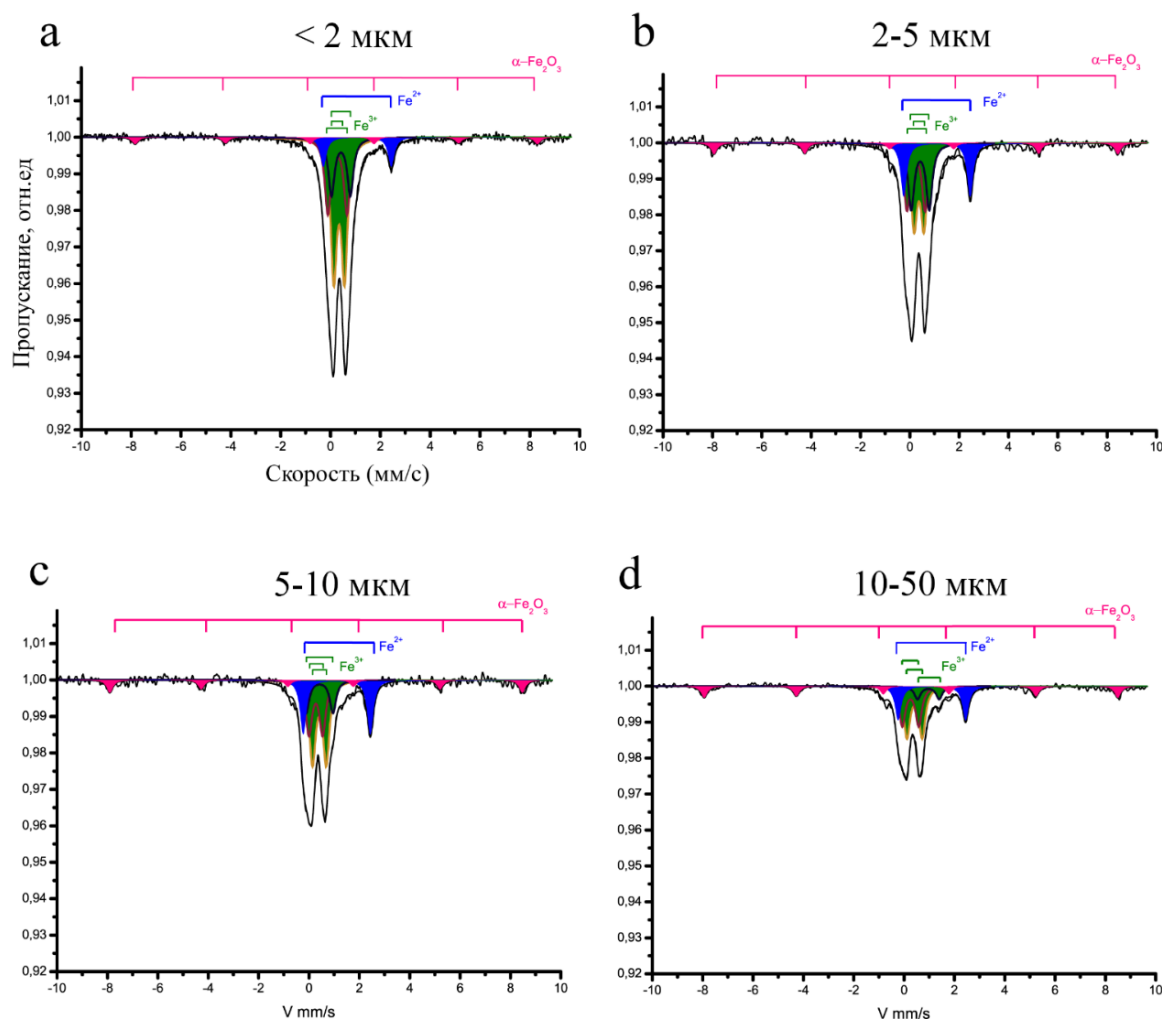


Рисунок 21. Пример мессбауэровских спектров илистой фракции (а), мелкой (b), средней (c) и крупной пыли (d) чернозема обыкновенного.

Илистая фракция степных почв вносит основной вклад как в общее содержание, так и в общую удельную магнитную восприимчивость. В ней содержится наименьшее количество Fe^{2+} , что позволяет считать ее наиболее окисленной частью степных почв. В связи с этим проведен детальный анализ илистой фракции с помощью мессбауэровской спектроскопии при температуре жидкого азота (90 K).

Обработка мессбауэровских спектров илистых фракций исследованных почв показала асимметрию линий центрального дублета по интенсивности и ширине, которая вызвана вкладом двух и трехвалентного железа, занимающего различные структурные позиции. Съемка образцов при температуре жидкого азота (90 K)

показала увеличении линий секстета, которое связано с наличием в образцах гетита ($H_{\text{эф}} = 470$ кЭ) и гематита ($H_{\text{эф}} = 525$ кЭ) в суперпарамагнитном состоянии и размером частиц 10–15 нм (рисунок 22-б). Присутствие суперпарамагнитных форм гетита и гематита говорит о их происхождении в ходе почвообразования (Алексеев, 2012). Магнетит и маггемит в исследуемых образцах не обнаружены, так как их содержание в степных почвах составляет не более 0.03% от общего количества железа (Alekseeva et al., 2007), что не позволяет напрямую (без выделения магнитной фракции) их обнаружить в образцах с помощью МС.

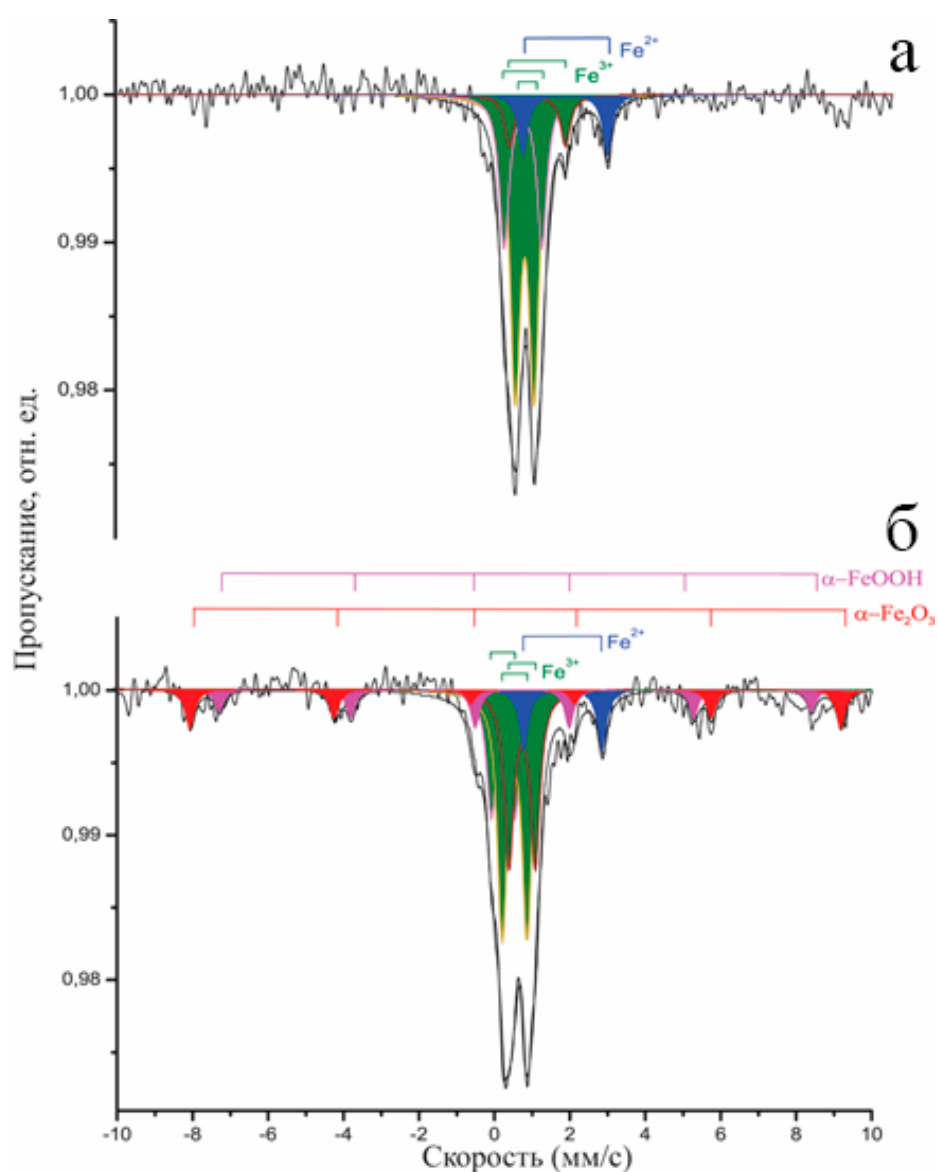


Рисунок 22. Мессбауэровские спектры илистой фракции светло-каштановой почвы при комнатной температуре (а) и при температуре 90 К (б).

На основе данных минералогического состава и предварительной программной обработки мессбауэровских спектров илистой фракций применяли четырех дублетную и двух секстетную модели. Так, Fe^{2+} может находиться в октаэдрическом окружении хлорита (CH), а Fe^{3+} – в структуре иллита (IL), смектита (Sm) и в составе высокодисперсной гидроокиси железа (FeOH). Минералы каолининовой группы обычно содержат незначительное количество изоморфного железа, поэтому при составлении расчетной модели они не учитывались.

Таблица 7. Содержание фаз железа в илистых фракциях исследуемых почв по результатам Мессбауэровской спектроскопии ($t = 90 \text{ K}$), % от общей площади спектра

Фаза соединений железа	Черноземы ($n=10$)		Каштановые ($n=5$)		Бурые полупустынные ($n=3$)		Параметры Мессбауэровского спектра		
	0–10 см	порода	0–10 см	порода	0–10 см	порода	δ , мм/с	Δ , мм/с	$H_{\text{эф}}$, кЭ
Fe^{2+} , (CH)	6.74	8.11	10.94	13.69	10.68	11.49	0.33	0.73	—
Fe^{3+} , (Sm)	0.72	8.84	1.37	4.30	3.59	4.50	1.26	2.79	—
Fe^{3+} , (FeOH)	63.66	58.42	53.17	52.68	58.44	55.70	0.46	0.43	—
Fe^{3+} , (IL)	7.19	7.55	13.32	11.59	9.22	8.18	0.46	0.56	—
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.5	4.50	8.40	5.50	10.10	9.30	0.47	–0.19	525
$\alpha\text{-FeOOH}$	13.5	10.3	12.70	13.70	8.70	10.90	0.47	–0.25	470
Gt/(Hm+Gt)	0.58	0.72	0.61	0.69	0.49	0.53	—	—	—

Примечание. CH – Fe^{2+} в октаэдрическом окружении хлорита. Sm, FeOH, IL – Fe^{3+} в структуре иллита, смектита и в составе высокодисперсного гидроксида железа соответственно. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – гематит (Hm), $\alpha\text{-FeOOH}$ – гетит (Gt). δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, $H_{\text{эф}}$ – эффективное магнитное поле.

Большая часть Fe^{3+} в илистой фракции исследуемых почв содержится в составе высокодисперсных гидроксидов в суперпарамагнитном состоянии и в слабоокристаллизованных формах соединений железа (таблица 7). Илистые фракции верхних слоев исследуемых почв содержат меньше Fe^{2+} , чем почвообразующие породы, что связано с сокращением доли хлорита. При этом в

спектре возрастает площадь дублета, отнесенного к Fe^{3+} высокодисперсных гидроксидов, и площадь секстета гематита. В связи с этим можно предположить, что в гумусово-аккумулятивных горизонтах степных почв Fe может высвобождаться из структуры алюмосиликатов и переходить в оксиды и гидроксиды железа. В частности, в аэробных условиях и pH от 7 до 8.5 Fe^{2+} , выделяющиеся из хлорита, легко окисляется. Частичный выход Fe^{3+} из состава алюмосиликатов возможен в ходе бактериального восстановления железоредукторами с последующим медленным окислением. В зависимости от окислительно-восстановительных условий, присутствия органического вещества и воды Fe^{2+} окисляется и формирует слабокристаллизованные высокодисперсные гидроксиды. В карбонатных средах, таких как почвы степей, растворенное двухвалентное или органически сложное соединение Fe может быть повторно осаждено, что препятствует его выносу из верхней части профиля (Перельман, Касимов, 1999).

Содержание гетита в илистой фракции чернозема и каштановых почвах изменяется в диапазоне от 9 до 14%. Для всех изученных почв, кроме бурой полупустынной, отмечено преобладание содержания гематита над гетитом в верхних почвенных слоях относительно почвообразующей породы. В бурых полупустынных почвах содержание гетита ниже (7-8%), а содержание гематита не изменяется по профилю и не превышает 10%.

Для оценки связи содержания гематита и гетита с удельной магнитной восприимчивостью (χ) был проведен корреляционный анализ (рисунок 23). Он показал, что χ отрицательно коррелирует с гематитом ($R^2=0.6$), то есть при увеличении магнитной восприимчивости будет снижаться содержание гематита и увеличиваться содержание гетита в почвах. Об этом свидетельствует положительная корреляция с гетитом ($R^2=0.6$). И, наоборот, при снижении магнитной восприимчивости будет снижаться содержание гетита и увеличиваться содержание гематита. В первую очередь это связано с тем, что χ гематита ниже и по данным Б.Д. Дортмана составляет $0.8-2.6 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, а у гетита может достигать более высоких значений - от 0.1 до $4.3 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ (Дортман, 1976). Здесь важно

отметить, что данная закономерность получена для минералов железа, находящихся в суперпарамагнитном состоянии с размером частиц 5-15 нм.

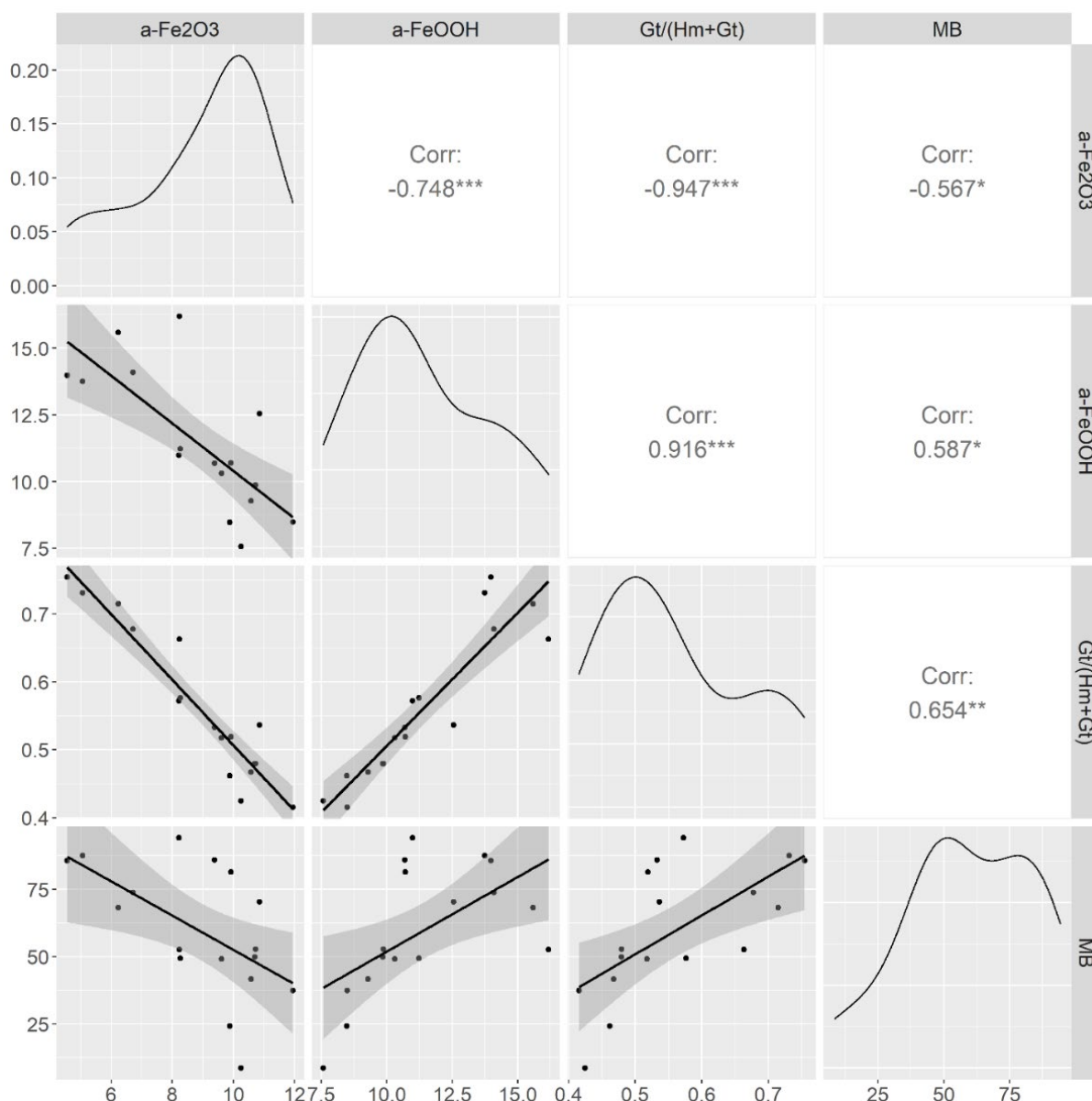


Рисунок 23. Корреляции гематита и гетита с удельной магнитной восприимчивостью исследуемых почв. Примечание: MB – удельная магнитная восприимчивость (χ). * – уровень значимости коэффициента корреляции 5%, ** – 3%, *** – 0.1%.

Немаловажно влияние климатических условий, которые контролируют формирование минералов железа в степных почвах, так как в аридных условиях, характерных для бурых полупустынных почв, формирование гематита преобладает

над гетитом, а также не формируется магнетит (Алексеев, 2012), следовательно значения χ низкие. В условиях с гумидным климатом возрастает доля гетита и магнетита, что приводит к росту χ в черноземах и каштановых почвах. При условии, что доля магнетита в почвах не превышает 0.03% от общего содержания железа, а значения χ составляют $3000-20000 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, вклад гематита и гетита в магнитную восприимчивость почв может иметь значения только с точки зрения их количества.

Определение количественного содержания гетита и гематита, позволило рассчитать отношение гетит/(гематит + гетит), далее – $Gt/(Hm + Gt)$, которое используется как показатель, связанный с климатическими параметрами (Schwertmann, Kämpf, 1985; Long et al., 2016; Stucki et al., 1988). Данное отношение увеличивается от 0.4 до 0.9 в илистой фракции слоя 0-10 см от бурых полупустынных почв к черноземам. С помощью корреляционного анализа был проведена оценка связи $Gt/(Hm+Gt)$ со всем набором климатических параметров для слоя 0-10 см и почвообразующей породы (рисунок 24).

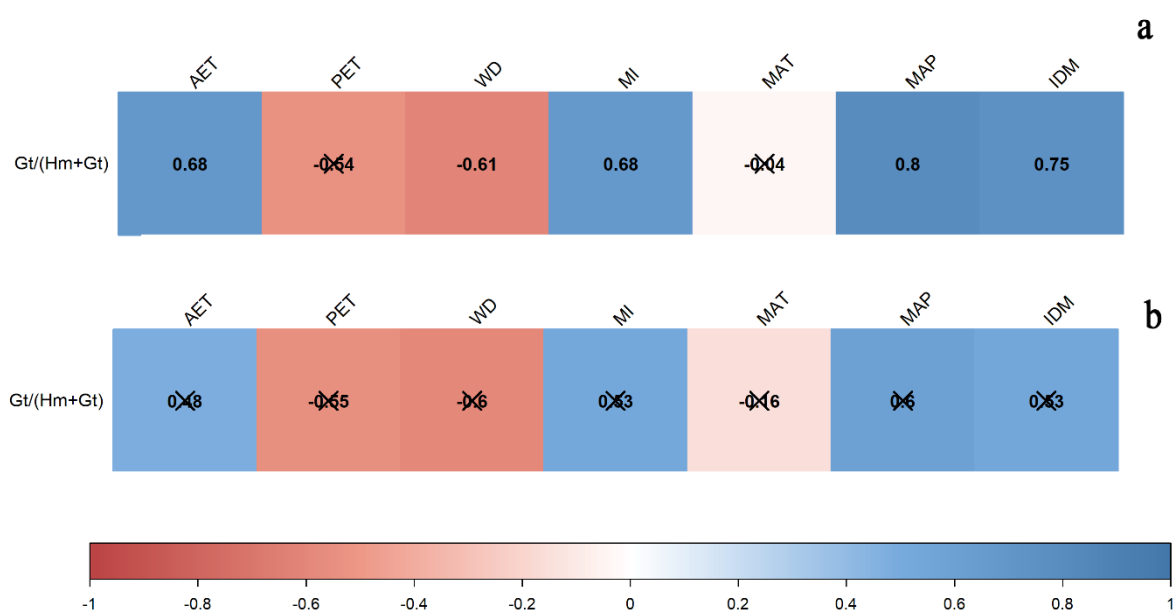


Рисунок 24. Корреляционный анализ связи отношения $Gt/(Hm+Gt)$ с климатическими параметрами в слое 0-10 см (a) и почвообразующей породе (b). Крестиком показаны корреляции с уровнем значимости (p) > 0.05. Климатические параметры : MAP – среднегодовое количество осадков, мм/год; MAT –

среднегодовая температура, °C; IDM – индекс аридности климата? Де Мартона; AET – фактическая эвапотранспирация, мм/год; PET – потенциальная эвапотранспирация, мм/год; WD – индекс дефицита влаги, мм/год; MI – индекс влажности.

Значимая положительная корреляция $Gt/(Hm+Gt)$ была получена с AET, MI, MAP. С увеличением данных климатических параметров происходит увеличение содержания гетита, что связано с его стабильностью в условиях высокого увлажнения и формированием с присутствием влаги. Положительная корреляция с IDM также показывает, что в более гумидных условиях отношение гетита к гематиту выше. С WD была получена отрицательная корреляция, что говорит о том, что в условиях дефицита влаги $Gt/(Hm+Gt)$ будет снижаться в результате снижения содержания гетита и увеличении гематита. Отсутствие значимой корреляции между $Gt/(Hm+Gt)$ и MAT указывает на то, что температура не является решающим фактором в формировании гетита и гематита. Вероятно, влияние температуры опосредовано другими факторами, такими как влажность и окислительно-восстановительные условия, которые более сильно контролируют с содержанием этих минералов (Schwertmann, Taylor, 1989). В илистой фракции слоя 0-10 см связь $Gt/(Hm+Gt)$ с климатическими параметрами выражена сильнее, чем в почвообразующей породе. В почвообразующей породе корреляции менее значимы, что может быть связано с меньшим воздействием текущих климатических условий и сохранением минералов железа литогенного происхождения. Отношение гетит и гематита в степных почвах способно отразить баланс между гумидными и аридными климатическими условиями, что делает их чувствительными индикаторами климатических изменений.

Регрессионный анализ показал (рисунок 25), что при значении отношения $Gt/(Hm+Gt) < 0,5$ и $MAP < 300$ мм/год в исследуемых почвах преобладает гематит, а при $Gt/(Hm+Gt) > 0,5$ и $MAP > 300$ мм/год преобладает гетит. Для почвообразующих пород исследуемых почв значимой взаимосвязи обнаружено не было (рисунок 23 б). Следовательно, для степных почв становится возможным использование

отношения $Gt/(Hm + Gt)$, при условии количественного определения гетита и гематита в илистой фракции степных почв, как палеоклиматического показателя для реконструкции осадков. Однако требуется дальнейшая проверка данного показателя в дополнительных исследованиях с учетом результатов для погребенных почв.

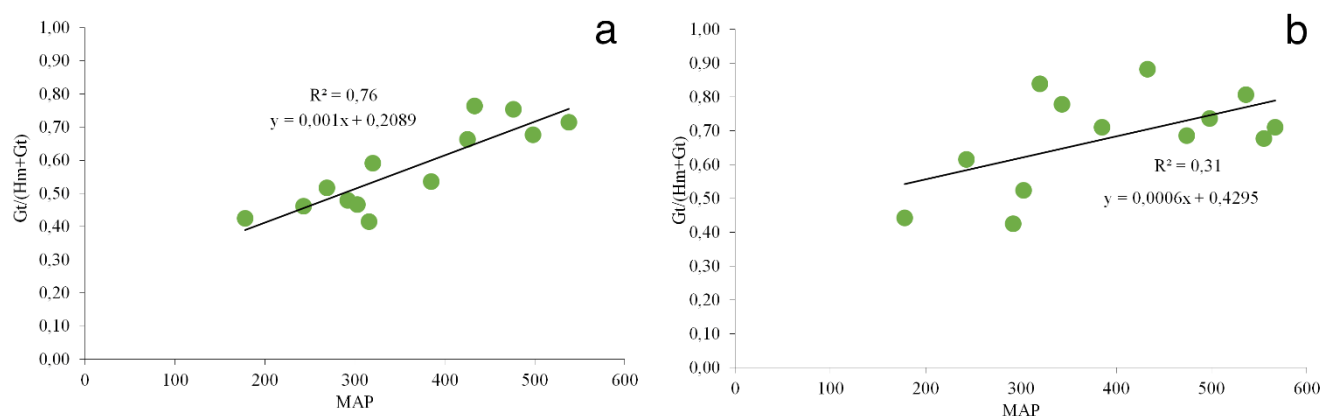


Рисунок 25. Взаимосвязь отношения $Gt/(Hm+Gt)$ со среднегодовым количеством осадков (мм/год) в верхнем почвенном слое (а) и почвообразующей породе (б).

3.4 Сравнение методов определения несиликатных форм железа

В ходе исследования проведено сравнение разных методов определения свободных форм железа в степных почвах, в частности, форм железа, не входящих в состав силикатных минералов (свободных форм). В исследуемых почвах после прокаливания 900°C на мессбауэровских спектрах четко фиксировался секстет гематита ($H_{\text{эф}} = 494$ кЭ) с площадью 40–60% (рисунок 26), а вклад от дублета Fe^{3+} , которому соответствуют высокодисперсные гидроксиды, уменьшался. То есть высокотемпературная обработка привела к тому, что все несиликатное железо перешло в крупнокристаллический гематит (Малышев, Алексеев, 2024).

На основе полученных данных можно заключить, что по данным МС доля железа в составе оксидов и гидроксидов в гумусово-аккумулятивных горизонтах исследуемых почв составила от 50 до 60%, а в почвообразующих породах - от 20 до 40%. Остальная доля представлена силикатными формами железа. Повышенное

содержание несиликатного железа в гумусово-аккумулятивных горизонтах по сравнению с почвообразующей породой является результатом процесса оксидогенеза железа в ходе почвообразования в условиях степной зоны.

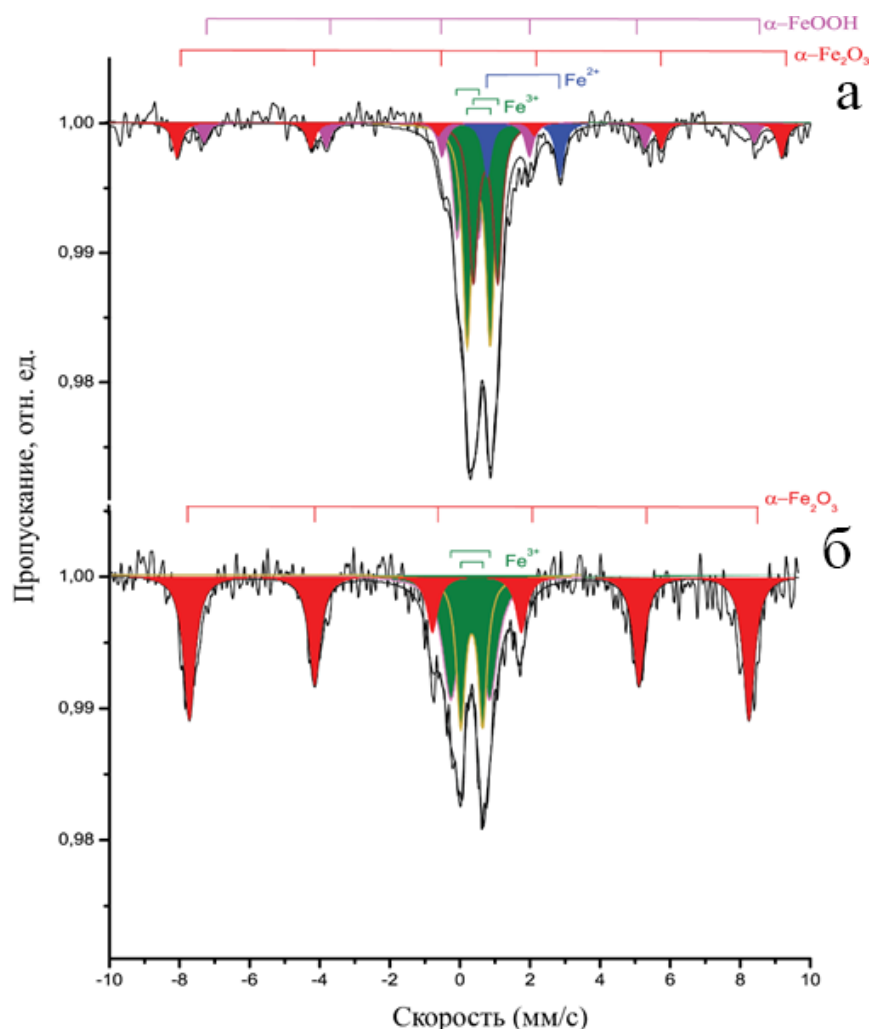


Рисунок 26. Мессбауэровские спектры до (а) и после прокаливании при $t = 900^\circ\text{C}$ (б).

По данным обработки образцов вытяжками Тамма и Мера–Джексона был получен совершенно иной результат. По показаниям вытяжек для всех исследуемых почв характерно преобладание силикатного железа и его содержание составило от 70 до 95%. Для черноземов характерно повышенное содержание несиликатного железа, а именно аморфных и окристаллизованных форм в верхней части профиля. Для бурых полупустынных почв характерно высокое содержание окристаллизованных форм, но при этом содержание аморфных форм не превышает

3%. Отличительной особенностью солонцов является резкое увеличение окристаллизованных и аморфных форм железа в слое 30–40 см. Полученные результаты по химическим вытяжкам подтверждают выводы, которые были сделаны другими авторами (Зонн, 1982).

Сравнение двух методов определения несиликатного железа (рисунок 27) показало, что с помощью МС фиксируется содержание железа в несколько раз больше, чем при обработке реактивом Мера–Джексона. Максимальные различия возрастают в верхнем почвенном слое, для которых выявлено накопление новообразованных оксидов и гидроксидов железа (Малышев, Алексеев, 2024).

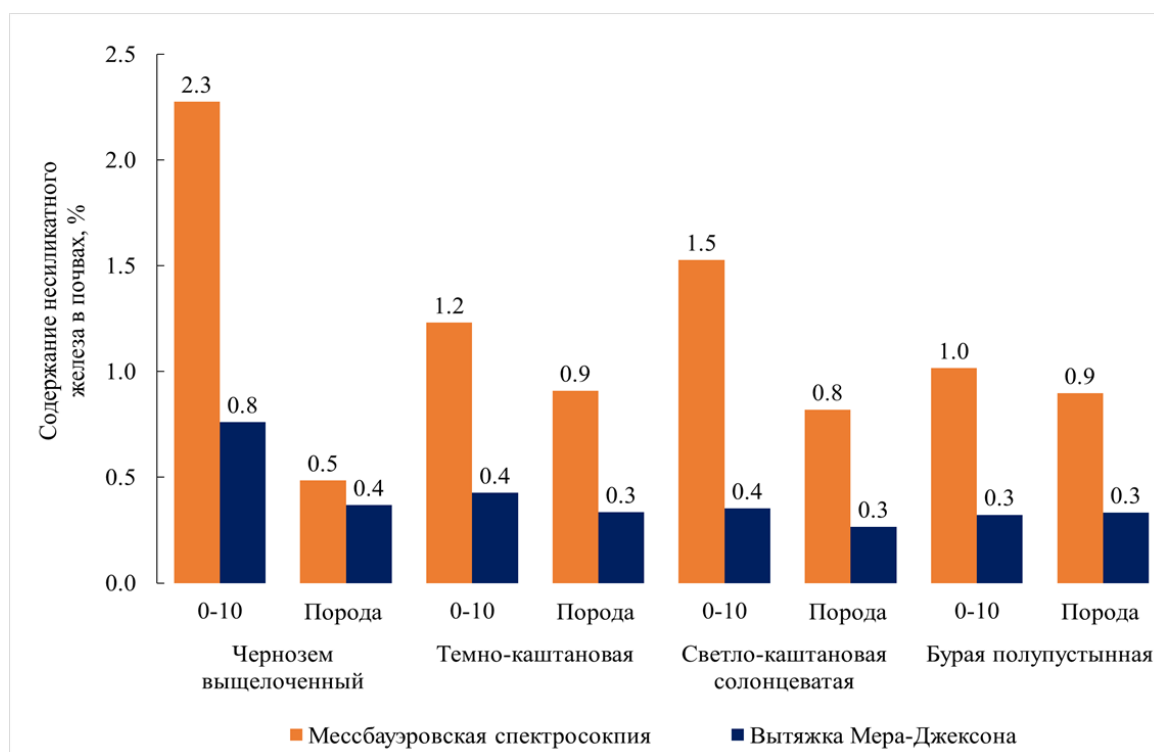


Рисунок 26 – Содержание несиликатного железа в почвах (валовое, %), полученное с помощью Мессбауэровской спектроскопии и вытяжки Мера–Джексона.

Оба метода хорошо фиксируют увеличение несиликатного железа в верхней части профиля исследуемых почв и его снижение от черноземов к бурым полупустынным почвам. Наблюдаемые различия, вероятно связаны с формированием в гумусово-аккумулятивных горизонтах устойчивых комплексов супердисперсных оксидов и гидроксидов железа с глинистыми минералами или

агрегатами, которые выступают протекторами при химической обработке (Малышев, Алексеев, 2024). Выход железа в вытяжку сильно зависит от размера минеральных частиц, строения кристаллической решетки, степени гидратированности оксидов и гидроксидов, наличия примесей (Бабанин и др., 1995; Водяницкий, 2004; Водяницкий, Шоба, 2014). Соответственно вытяжка Мера–Джексона отражает реакцию железосодержащих соединений на изменение окислительно-восстановительных условий (Бабанин и др., 2017), а не реальное содержание несиликатных форм железа. Таким образом, действие химических вытяжек целесообразно контролировать методами минералогического анализа, желательно применять мессбаэровскую спектроскопию, позволяющую получить более полную картину о состоянии соединений железа в почвах.

Заключение по главе 3

Проведенное исследование показывает, что соединения железа в степных почвах являются важным показателем, изменяющимся в зависимости от условий почвообразования в градиенте климатических параметров. Исследование различных типов почв степной зоны, включая черноземы ($n = 40$), каштановые ($n = 15$), солонцы ($n = 7$) и бурые полупустынные почвы ($n = 7$), выявило характерные особенности распределения удельной магнитной восприимчивости (χ), общего содержания железа (Fe_2O_3), показателя баланса массы ($\tau_{\text{Fe,Zr}}$) в почвенных профилях. Распределение $\tau_{\text{Fe,Zr}}$ в исследуемых почвах отражает процессы и условия почвообразования, а также литологические особенности. По данным регрессионного анализа было получено, что $\Delta\chi$ в слое 0-100 см имеет линейную зависимость от таких климатических параметров как IDM, MAP и WD ($R^2 > 0.6$), с АЕТ зависимость проявляется ($R^2 > 0.6$) с аппроксимацией полиномиальной функцией, с МП при аппроксимации логарифмической функцией. С МАТ взаимосвязи выявлено не было.

На примере отдельно выбранных степных почв было показано, что большая часть Fe^{3+} в составе илистой фракции содержится в высокодисперсных

гидроокислах в суперпарамагнитном состоянии и в слабоокристаллизованных формах соединений железа. В гумусово-аккумулятивных горизонтах степных почв Fe^{2+} частично высвобождается из структуры алюмосиликатов в ходе выветривания и в зависимости от окислительно-восстановительных условий, присутствия органического вещества и воды, а также окисляется и приводит к формированию слабоокристаллизованных высокодисперсных гидроокислов и гематита. Получена связь $\text{Gt}/(\text{Hm}+\text{Gt})$ со среднегодовым количеством осадков.

Выявлено, что количество несиликатного железа, определенное методом Мессбауэровской спектроскопии, значительно превышает количество, определенное с использованием вытяжки Мера-Джексона. При этом оба метода фиксируют увеличение несиликатного железа в гумусово-аккумулятивных горизонтах степных почв, что является важным подтверждением процесса формирования оксидов железа в ходе почвообразования. Вытяжка Мера-Джексона не всегда полностью растворяет окристаллизованные формы железа, что приводит к недооценке содержания несиликатного железа в образцах.

ГЛАВА 4. Изучение неоднородности почвенного покрова степи с помощью магнитной восприимчивости

4.1 Площадное поверхностное картографирование степных почв с использованием магнитной восприимчивости

Результаты площадных измерений магнитной восприимчивости κ_s прибором КТ-20 с датчиком 3F-32 и профильных измерений χ до глубины 30 см на приборе Kappabridge KLY-2 показали корреляцию между собой. Она показывает, что площадной тип съемки прибором КТ-20 может корректно фиксировать магнитную восприимчивость до глубины 30 см (рисунок 28). Значения κ_s или χ магнитной восприимчивости равны 0 при измерениях воздуха без контакта с образцом.

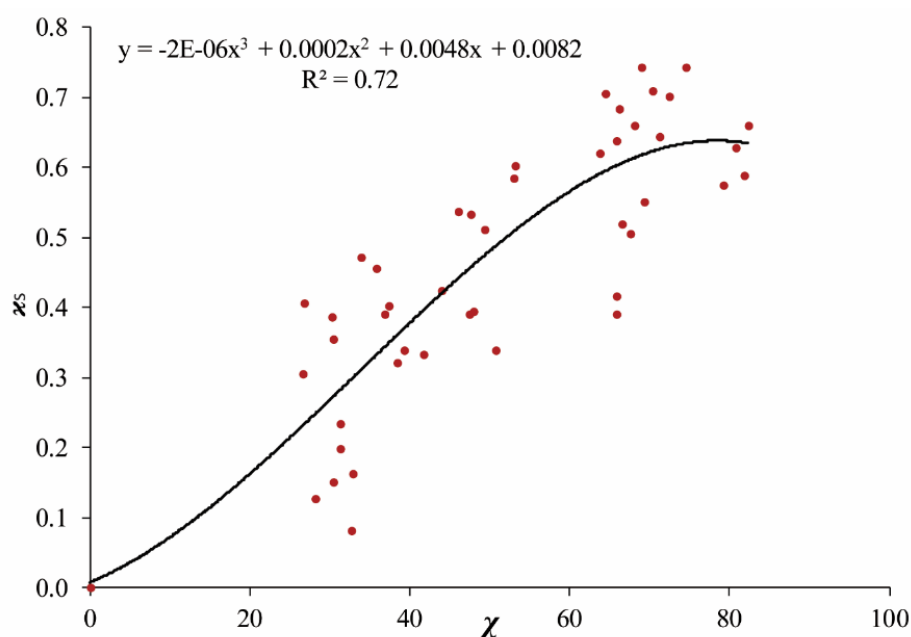


Рисунок 28. Сравнение профильной магнитной восприимчивости (χ) почв в верхних 30 см с площадной магнитной восприимчивостью (κ_s).

Статистический анализ данных показал, что средние и медианные значения площадной магнитной восприимчивости (κ_s) почв на исследуемых площадках значимо не различаются (таблица 8). По показателям варьирования (вариация, коэффициент вариации, стандартное отклонение) наибольшей вариабельностью

значений χ_s характеризуется чернозем южный, наименьшей – светло-каштановая почва.

Таблица 8. Статистические характеристики площадной магнитной восприимчивости

Параметр	Почва		
	светло-каштановая	чернозем южный	чернозем обыкновенный
Объем выборки	121	121	121
Нижний квартиль	0.58	0.48	0.54
Медиана	0.63	0.57	0.63
Верхний квартиль	0.72	0.65	0.70
Минимум	0.45	0.21	0.24
Максимум	0.94	1.06	0.85
Среднее	0.65	0.57	0.62
Вариация	0.01	0.02	0.01
Коэффициент вариаций, %	15.76	32.26	21.83
Стандартное отклонение	0.09	0.18	0.11
Межквартильный размах	0.14	0.17	0.16
Стандартная ошибка	0.0009	0.0015	0.0011

Для изучения распределения χ_s в пространстве использовали геостатистический метод. Данный метод ранее применялся для исследования пространственной вариабельности отдельных почвенных свойств сухостепной и степной зон (Сидорова, Красильников, 2007). Для площадной магнитной восприимчивости, измеренной на заложенных площадках, были построены вариограммы (рисунок 27). Полученные вариограммы были аппроксимированы гауссовой, экспоненциальной и сферической моделью. Далее для оценки качества модели была проведена перекрестная проверка (Oliver, Webster, 2014). Результаты проведенной перекрестной проверки моделей приведены в таблице 9. Во время определения наиболее лучшей модели для исследуемых площадок было предложено сравнить 3 наиболее часто используемые при почвенных исследованиях – гауссову, экспоненциальную и сферическую (Zawadzki et al., 2007; Красильников, 2009). Для выбора наиболее подходящей модели использовались

значения средней ошибки прогноза, которые должны быть как можно ближе к 0, а среднеквадратичная нормированная ошибка прогноза должна стремиться к 1, что указывает на точность стандартных погрешностей. Кроме того, среднеквадратичная ошибка прогноза и средняя стандартная ошибка должны быть минимальными, что, в свою очередь, будет свидетельствовать о степени отклонения прогноза от фактических значений.

Полученные данные демонстрируют (таблица 9), что для построения картограмм площадки с светло-каштановой почвой наилучшим вариантом, является гауссова модель, а для площадки с черноземом обыкновенным – сферическая. Для почвенной площадки с черноземом южным наиболее приемлемо использовать экспоненциальную модель, поскольку у нее среднеквадратичная нормированная ошибка наиболее приближена к 1.

Таблица 9. Параметры проверки моделей вариограмм исследуемых площадок

Почва	Модель	Ошибки прогнозирования				
		Средняя	Среднеквадрат.	Средняя нормированная	Среднеквадрат. нормированная	Средняя стандартная ошибка
Светло-каштановая	Экспоненциальная	0.0003	0.07	0.01	0.90	0.07
	Гауссова	0.0000	0.08	0.01	0.93	0.08
	Сферическая	0.0001	0.08	0.02	0.92	0.08
Чернозем южный	Экспоненциальная	0.0026	0.16	0.01	0.97	0.17
	Гауссова	0.0026	0.16	0.01	0.95	0.17
	Сферическая	0.0029	0.16	0.01	0.95	0.17
Чернозем обыкновенный	Экспоненциальная	0.0027	0.08	0.01	0.88	0.10
	Гауссова	0.0029	0.08	0.02	0.98	0.08
	Сферическая	0.0026	0.08	0.02	1.01	0.08

Во всех почвах на исследуемых площадках имеется пространственная вариация (рисунок 29), но проявляется она на различном расстоянии. Для чернозема обыкновенного это расстояние составляет 1–2.5 м. Из всех исследованных почв, только для чернозема обыкновенного вариограмма площадной магнитной восприимчивости имела квазипериодическую форму. Такая форма и небольшое расстояние вариации λ_s , по-видимому, может характеризовать

сельскохозяйственную обработку и изменения микрорельефа. При этом на поверхность может выноситься слабомагнитный материал, который будет снижать значения магнитной восприимчивости. Эта вариация носит циклический характер и проявляется на небольшом расстоянии, в результате значения восприимчивости пахотного горизонта последовательно растут и снижаются (Водяницкий, 1979).

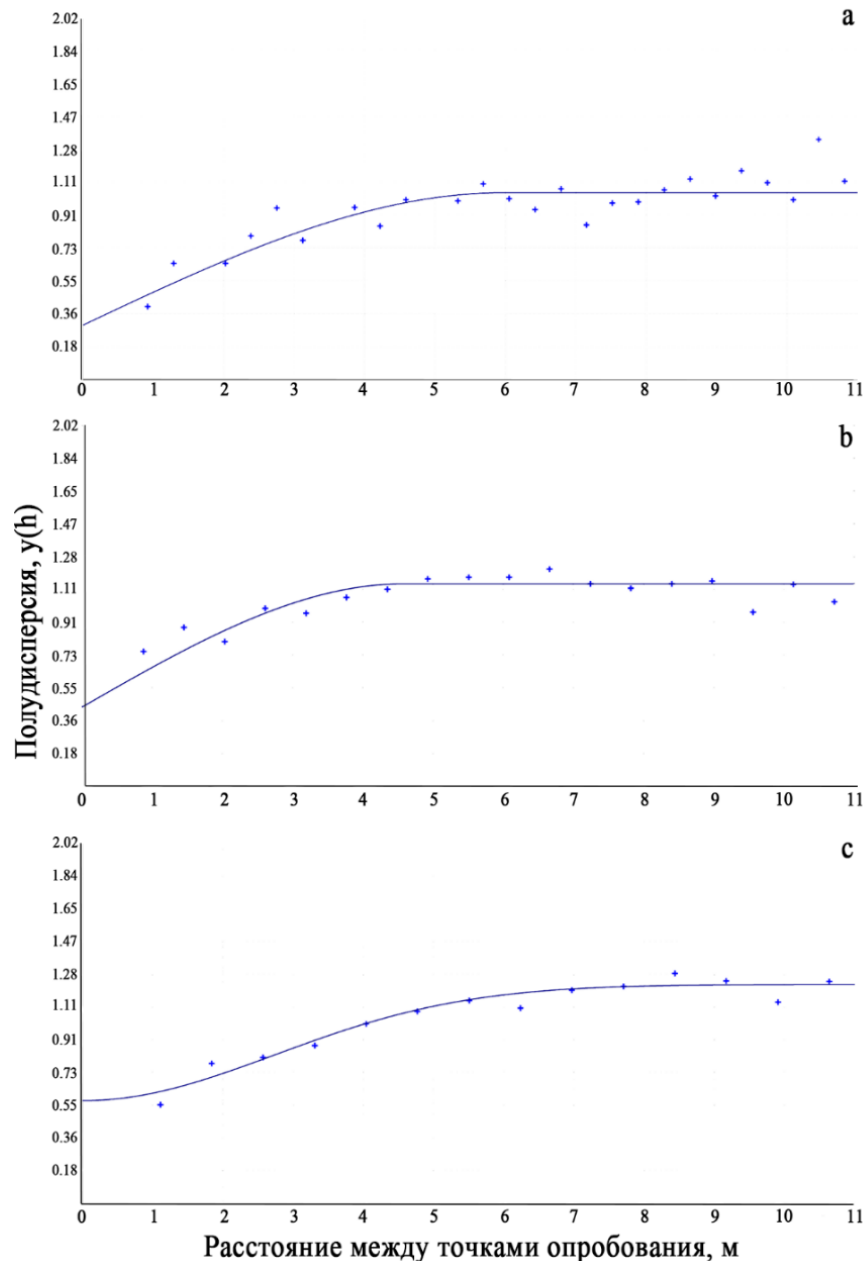


Рисунок 29 – Вариограммы распределения χ_s в черноземе обыкновенном (а), черноземе южном (б) и светло-каштановой (с) почве. Точки – экспериментальные усредненные значения, сплошная линия – результат аппроксимации моделью.

Вариограммы, построенные для объемной магнитной восприимчивости, измеренной на площадках с черноземом южным и светло-каштановой почвой, имеют схожую форму (Малышев, Алексеев, 2023). Для чернозема южного варьирование значений χ_s происходит на расстояниях 1–4 м, что близко к чернозему обыкновенному. Форма вариограммы имеет некоторую периодичность. Для светло-каштановой почвы варьирование χ_s происходит на расстояниях 1–6 м. По форме вариограмма имеет слабовыраженную периодичность.

Поскольку измерения проводили в сходных по размеру площадках и в одинаковом направлении, скрытые закономерности пространственно-распределенных данных, обнаруженные с использованием вариографии, могут быть связаны с наличием неоднородных структур, проявляющихся в верхнем 0–30 см слое почвы. Для более детального изучения пространственного распределения χ_s аппроксимированные моделями вариограммы использовали для построения картограмм методом кригинга. На построенных картограммах хорошо видны особенности пространственной изменчивости χ_s в слое 0–30 см исследуемых почв (рисунок 30).

Для характеристики процессов пространственного изменения магнитной восприимчивости площадные измерения проводили в комплексе с профильными. Профильные распределения удельной магнитной восприимчивости (χ) степных почв представляют собой кривые аккумулятивного характера с закономерным уменьшением χ вниз по профилю, где наибольшие значения приурочены к верхнему почвенному слою чернозема южного ($85 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$), а наименьшие – к материнской породе ($18 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$). Такое распределение χ является типичным для степных почв Русской равнины (Алексеев, Алексеева, 2012).

Во всех исследованных почвах магнитная восприимчивость в верхних слоях была больше, чем в почвообразующих породах. Как показано ранее (Алексеев и др., 2003), в верхних горизонтах в ходе почвообразования происходит образование сильномагнитных минералов преимущественно в илистой фракции.

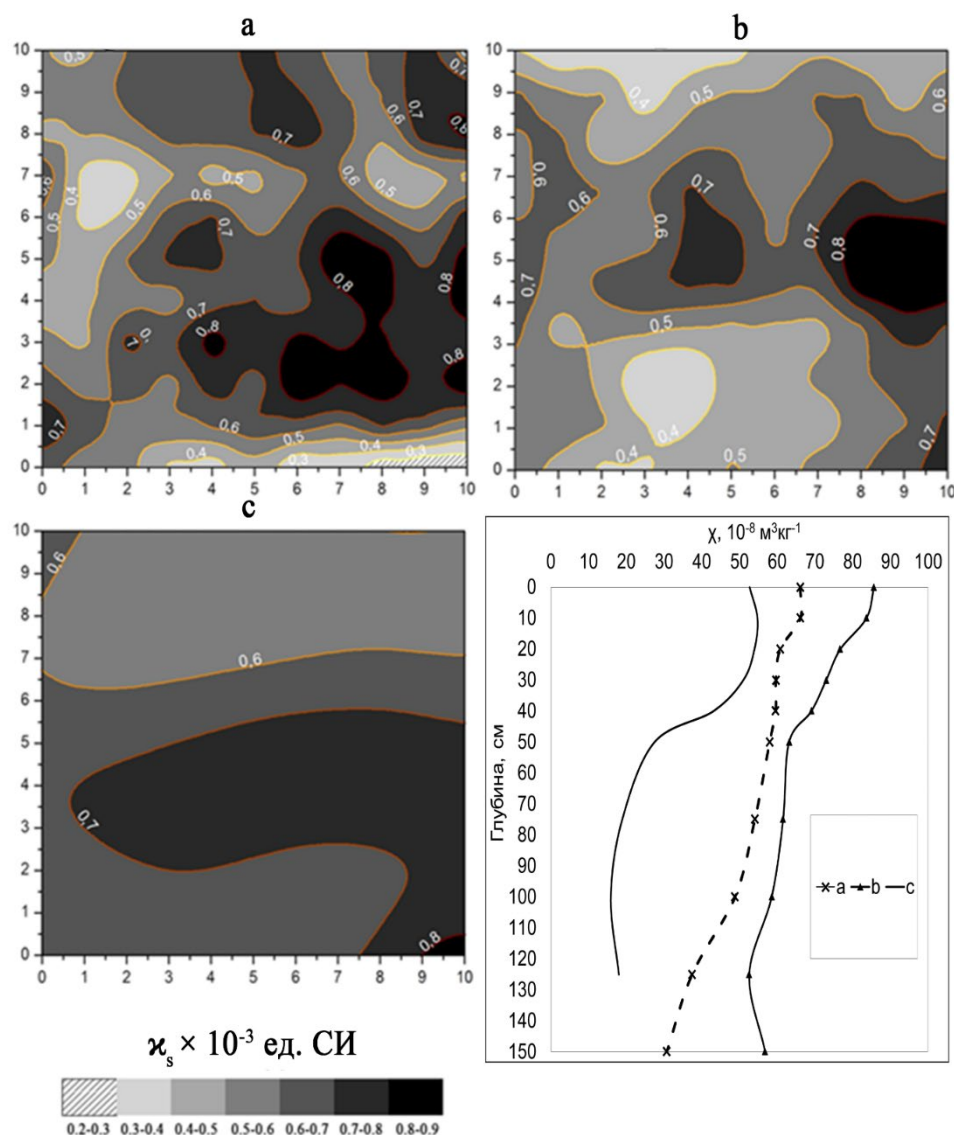


Рисунок 30. Пространственные карты χ_s на площадках 10×10 м и профильное распределение χ в черноземе обыкновенном (а), черноземе южном (б) и светло-каштановой почве (с).

Варьирование объемной магнитной восприимчивости на изученных площадках с исследуемыми почвами существенно различается. Пространственные карты распределения χ_s для чернозема обыкновенного хорошо демонстрируют варьирование в результате распашки. Величина χ_s в пределах изученного участка изменяется от 0.3 до 0.8×10^{-3} ед. СИ. Имеются области размером 1–2 м со значениями χ_s 0.4 – 0.5×10^{-3} ед. СИ. Значения χ_s в диапазоне 0.6 – 0.7×10^{-3} ед. СИ занимают 32% от общей площади, а в диапазонах 0.5 – 0.6 и 0.7 – 0.8×10^{-3} ед. СИ по 20% соответственно. Удельная магнитная восприимчивость снижается в слое 0–30

см от 66 до $60 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Полученные данные говорят, что, помимо перемешивания материала в ходе распашки происходит изменение гидрологических, окислительно-восстановительных, кислотно-щелочных и биогеохимических условий среды (Малышев, Алексеев, 2023). В результате меняется направленность процесса образования, накопления и превращения в почве оксидов железа (Schwertmann, Taylor, 1989). На исследуемой площадке с черноземом обыкновенным вариации χ_s определяются агрогенным воздействием, которое изменяет направленность и скорость оксидогенеза железа.

Профильное распределение магнитной восприимчивости показало, что для верхних слоев чернозема южного характерны наибольшие значения χ (с 85 до $76 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$), которые снижаются к почвообразующей породе. На исследуемой площадке значения χ_s имеют наибольшую вариацию и находятся в диапазонах 0.3–0.4, 0.6–0.7, 0.7–0.8, $0.8–0.9 \times 10^{-3}$ ед. СИ. Эти диапазоны составляют по 14% от всей площади. Значения χ_s в диапазонах 0.4–0.5 и 0.5–0.6 составляют 18 и 23%, соответственно. Исследуемая площадка располагалась на целинном участке с проективным покрытием около 90%, где преобладали лугово-злаковые ассоциации. Подобное пространственное распределение магнитной восприимчивости на данной площадке, скорее всего, зависит от микрорельефа, который определяет биогеохимические особенности и видовую структуру растительности, которое приводит к различному содержанию железа в верхних горизонтах почв (Башкин, Касимов, 2004; Kudrevatykh et al., 2021).

При анализе площадки со светло-каштановой почвой обнаружено, что χ_s в основном представлена диапазонами 0.5–0.6, 0.6–0.7, $0.7–0.8 \times 10^{-3}$ ед. СИ, которые составляют, соответственно, 39, 29, 20% от всей площади распределения. Профиль удельной магнитной восприимчивости светло-каштановой почвы носит аккумулятивный характер и имеет область увеличения χ в слое 10–20 см до $54 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, что может быть обусловлено эллювиально-иллювиальным распределением илистой фракции в связи с солонцовым процессом (Алексеева и др., 2010). Слабое варьирование χ_s на площадке со светло-каштановой почвой может свидетельствовать о взаимосвязи между минералогией оксидов железа и

условиями почвообразования, в первую очередь с климатическими условиями, определяющими интенсивность процесса оксидогенеза железа, а также со степенью выраженности солонцового процесса.

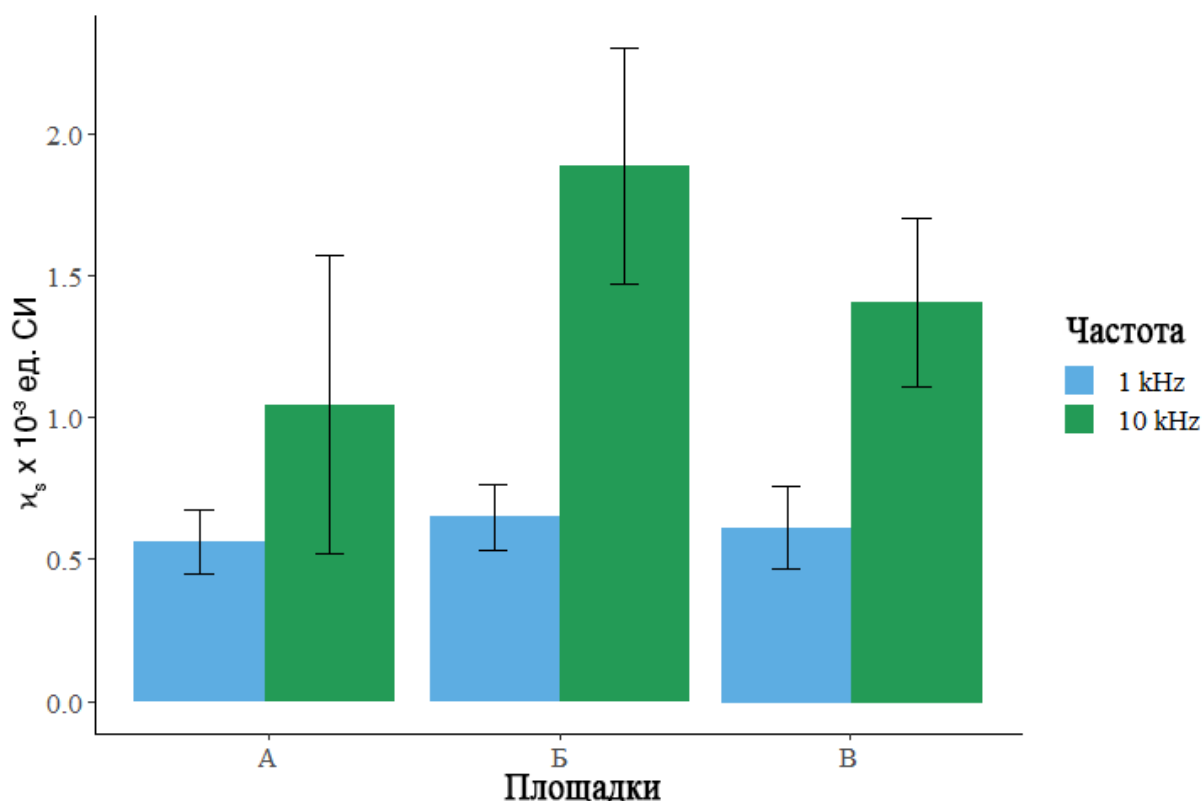
Изменения объемной магнитной восприимчивости в слое 0–30 см в первую очередь обусловлены условиями распределения, накопления, количеством и формами соединений железа, характерными для степных почв (Малышев, Алексеев, 2023). На исследуемых участках магнитная восприимчивость отражает пространственную неоднородность почвенного покрова, формируемую под действием как естественных, так и антропогенных факторов, таких как распашка, солонцовый процесс, микрорельеф и интенсивность оксидогенеза.

Важно отметить, что в ряде работ (Алифаонов и др., 2011; Алифаонов и др., 2012; Вагапов, Алексеев, 2015; Lobkov et al., 2025), посвященных почвам Восточно-Европейской равнины, неоднократно подчеркивается связь поверхностной неоднородности распределения магнитной восприимчивости с дифференциацией почвенного покрова по элементам палеокриогенной микротопографии. Однако вопрос о том, являются ли палеокриогенные структуры определяющим фактором варьирования магнитной восприимчивости на исследуемых площадках, расположенных в автоморфных условиях, остаётся дискуссионным и требует более глубокого изучения.

4.2 Оценка антропогенной нагрузки по картограммам магнитной восприимчивости

Результаты картографирования μ_s почвенных площадок, расположенных от овцеводческого хозяйства на расстоянии 200, 600 и 1200 м, измеренных на частоте 1 кГц и 10 кГц представлены на рисунке 31.

Рисунок 31. Магнитная восприимчивость почв площадок, находящихся на



различном удалении от фермы 1200 м (А), 600 м (Б) и 200 м (В) измеренная на частоте 1 и 10 кГц.

Съемка на частоте 1 кГц продемонстрировала, что средние значения μ_s почв площадок В и Б близки друг к другу (0.62 и 0.65×10^{-3} ед. СИ). Для площадки А, которая имеет наибольшую пастбищную нагрузку характерно значение μ_s ниже (0.56×10^{-3} ед. СИ) по сравнению с Б и В. Съемка на этой частоте позволяет выявить слабые различия в изменении μ_s почв исследуемых площадок. Наиболее ярко эти различия демонстрирует результат съемки на частоте 10 кГц. Картограммы распределения μ_s на частоте 10 кГц представлены на рисунке 32.

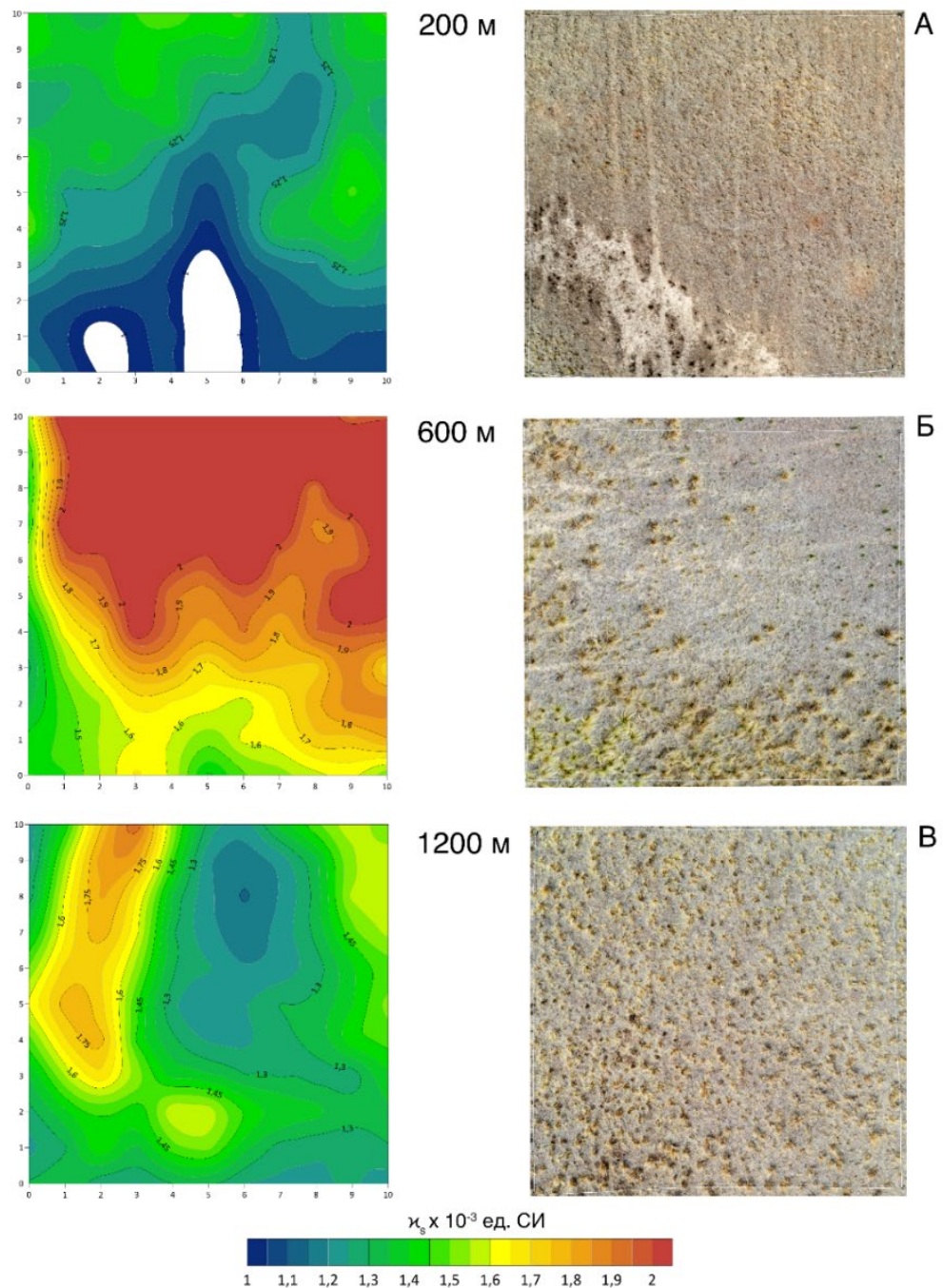


Рисунок 32. Картограммы магнитной восприимчивости и фотографии почвенных площадок на удалении от фермы 200 (А), 600 (Б) и 1200 м (В).

Картограмма χ_s на удалении 200 м от фермы показывает наиболее низкие значения χ_s (1.04×10^{-3} ед. СИ). Площадка Б на удалении 600 м характеризуется областью с наиболее высокими значениями χ_s ($> 1.88 \times 10^{-3}$ ед. СИ). Площадка В имеет средние значения χ_s (1.55×10^{-3} ед. СИ). Значение коэффициента вариации на площадке В составило 18%, на площадке Б и В – 22 %. По приведенным

фотографиям фиксируется уменьшение растительного покрова при приближении к ферме.

В работе Ельцова с соавторами (2019), проведенной на этих же участках, было показано, что интенсивный выпас скота приводит к дигрессии растительности, это в свою очередь обуславливает развитие эрозионных процессов, вызывающих преобразование микрорельефа и почвенного покрова пастбищ. Авторами было определено, что на участках 20 м² удаленностью 200 м от фермы в структуре почвенного покрова 60% занимали солонцы, с преобладанием типов корковых и эродированных. На площадке, расположенной на удалении 600 м от фермы, доля солонцов также преобладала (60%), но корковые солонцы занимали лишь 3% от общей площади. На площадке с удалением 1200 м от фермы в почвенном покрове доминировали каштановые почвы (97%).

Сопоставляя полученные данные, можно заключить, что наличие областей с низкими значениями χ_s на площадке, расположенной ближе к ферме (200 м), определяется эродированным почвенным покровом, изреженной растительностью и преобладанием корковых солонцовых. Подобный комплекс условий замедляет процесс формирования и накопления ферромагнитных минералов в верхней части профиля. Для корковых солонцовых характерна высокая поверхностная концентрация легкорастворимых солей, которые уменьшают значения магнитной восприимчивости (Бабанин и др., 1995). Высокие значения χ_s на площадке Б, по-видимому, связаны с фиксированием поверхностным площадным картографированием областей распространения солонцов, в которых происходит накопление илистой фракции богатой ферромагнитными минералами железа. Площадка В на 1200 м характеризуется средними значениями χ_s , что связано с минимальным воздействием антропогенной нагрузки и сохранением структуры почвы.

4.3 Изменение магнитной восприимчивости на площадках в различных позициях ландшафта

В ряде работ магнитная восприимчивость использовалась как показатель, отражающий особенности оксидогенеза железа, латеральной миграции вещества и геохимических процессов в пределах ландшафтной катены (Алексеев и др., 1988; De Jong, 2000; Алексеев, Алексеева 2012). С целью дополнения полученных ранее результатов провели исследование по изучению распределения объемной магнитной восприимчивости на трех площадках, расположенных на элювиальной (A7-1), трансэлювиальной (A7-2) и трансэлювиально-аккумулятивной (A7-3) позициях склона (рисунок 33).

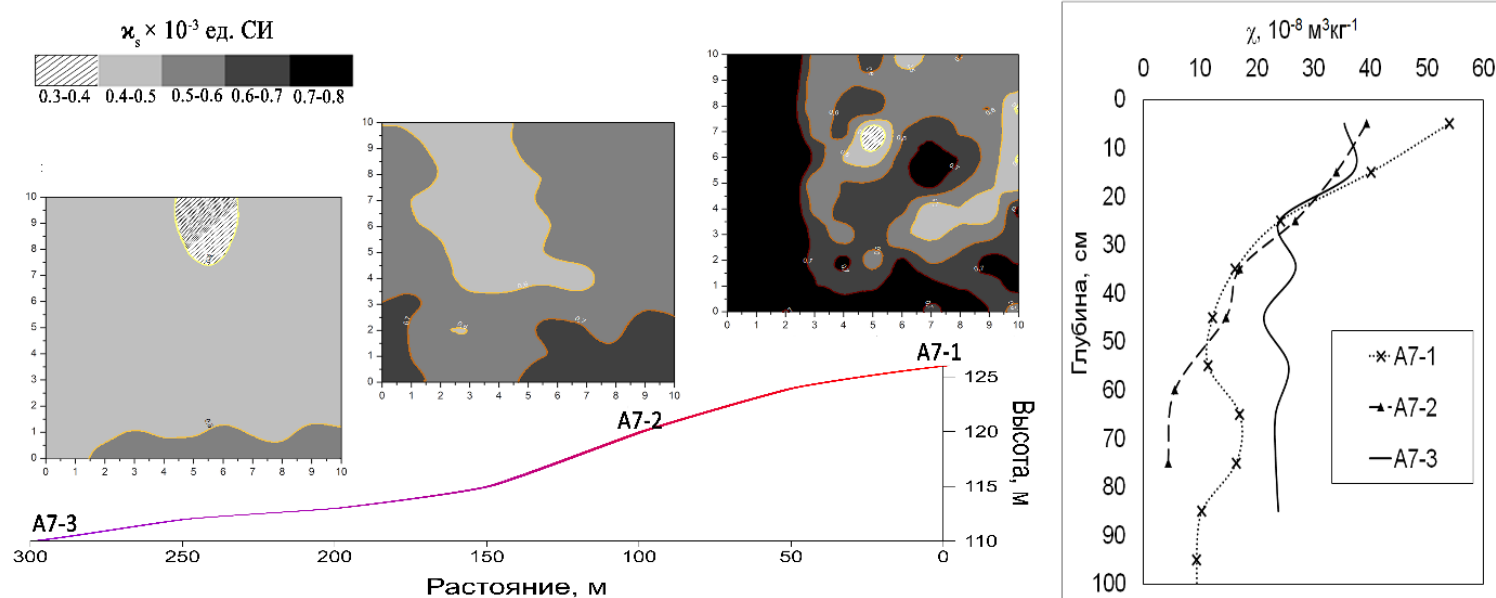


Рисунок 33 – Пространственные карты χ_s на площадках 10×10 м и профильные распределение χ для почв в них. Площадки расположены в пределах катены на различных типах ландшафта: A7-1 – элювиальный, A7-2 – трансэлювиальный, A7-3 – трансэлювиально-аккумулятивный.

Изменения χ_s на площадках и χ в профиле почвы на различных типах ландшафта представлены на рисунке 29. По полученным данным можно сказать, что значения χ_s и χ верхнего слоя светло-каштановых почв снижаются от элювиальной к трансэлювиально-аккумулятивной позиции склона. Максимальные значения χ_s характерны для площадки A7-1, расположенной в верхней части

склона, для нее показан максимальный коэффициент вариации и преобладание значений в диапазоне $0.7\text{--}0.8 \times 10^{-3}$ ед. СИ в размере 43% от общей площади. В этом же диапазоне значения на площадках А7-2 и А7-3 составляют 17 и 2% соответственно. Показатель χ в слое 0–30 уменьшается от 39 до $31 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}^{-1}$ от элювиальной к трансэлювиально-аккумулятивной позиции склона.

Высокие значения κ_s и χ в почвах на элювиальной части склона могут свидетельствовать, что в данном типе ландшафта нет латерального сноса, поэтому в верхней части профиля накапливаются сильномагнитные минералы железа. Для данной площадки характерна сильная вариация κ_s , что может быть связано с пестротой и неоднородностью почвенного покрова, определяемого микрорельефом (Хитров, 2005). В пределах 100 м^2 наблюдался комплекс из светло-каштановых, солонцов и лугово-каштановых почв. На трансэлювиальный и трансэлювиально-аккумулятивной позициях становится значимым влияние плоскостного смыва, который определяет латеральную миграцию вещества. В трансэлювиальной позиции начинается вынос пылеватой и илистой фракции из верхних слоев почв, что приводит к уменьшению восприимчивости. При этом в трансэлювиально-аккумулятивной зоне происходит накопление крупнопылеватых частиц, что определяет слабую вариацию и низкие значения магнитной восприимчивости. Таким образом, показатель магнитной восприимчивости отчетливо фиксирует неоднородность гранулометрического состава степных почв. Не маловажным фактором, влияющим на снижение магнитной восприимчивости от элювиальной к трансэлювиально-аккумулятивной позиции склона, является возрастание рН в сторону щелочных условий, увеличение количества карбонатов, снижение величины окислительно-восстановительного потенциала и изменение содержания органического вещества, что приводит к ослаблению процессов оксидогенеза железа в зависимости от положения почвенного профиля в рельефе. Ранее показано (Алексеев и др., 1988а; Алексеев и др., 1988б; Калинин и др. 2018), что в зависимости от положения почвы в сопряженном геохимическом ландшафте складываются различные условия преобразования минерального вещества при почвообразовании, детально рассмотрены закономерности формирования

состояния соединений железа в почвах, обусловленные этими факторами. Так, почвы элювиальных ландшафтов характеризуются повышенной степенью окисленности по сравнению с почвами подчиненных ландшафтов даже при большей степени увлажненности и биогенности. Это обусловлено значительным поступлением кислорода с атмосферными осадками и большей степенью дренированности элювиального ландшафта. Пойменные почвы занимают особую область в координатах Eh–pH. По сравнению с почвами автоморфного ряда для них характерно большее разнообразие окислительно-восстановительной обстановки и меньший интервал pH (Алексеев и др., 1988; Алексеев и др. 1988; Рысков и др., 1993; Калинин и др., 2018).

Заключение по главе 4

Площадная магнитная восприимчивость позволяет выявить пространственную почвенную неоднородность, которая определяется геоморфологическими, биогеохимическими и антропогенными факторами. Вариация χ_s на площадках с различными типами почв (чернозем обыкновенный, чернозем южный, светло-каштановая) в основном связана с неоднородностью распределения, накопления, количеством и формами минералов железа. Изменения χ_s на площадках в различных позициях склона происходят под влиянием плоскостного смыва и ослабления процессов оксидогенеза железа в зависимости от положения почвенного профиля в рельефе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований удалось существенно расширить знания о минералогии и геохимии соединений железа в степных почвах. Полученные результаты позволяют заключить, что соединения железа в степных почвах являются важным показателем, изменяющимся в зависимости от условий почвообразования в климатическом градиенте. Распределение железа в профиле степных почв определяется гранулометрическим составом, а именно илистой фракцией и фракцией мелкой пыли, так как в них Fe находится в составе алюмосиликатных минералов, оксидов и гидроксидов железа. В солонцах наблюдается перемещение железа из гумусово-аккумулятивного горизонта в солонцовый в результате элювиально-иллювиального распределения ила. В бурых полупустынных почвах накопление железа не фиксируется. В черноземах и каштановых почвах накопление железа в гумусово-аккумулятивных горизонтах связано с процессами формирования несиликатных форм железа в верхней части профиля. В результате окислительно-восстановительных процессов, гидролиза и других процессов выветривания, активно идущих в гумусово-аккумулятивном горизонте, Fe^{2+} высвобождается из структуры алюмосиликатных минералов в ходе их трансформаций. В щелочных условиях среды дальнейшее полное или частичное окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} приводит к формированию оксидов и гидроксидов железа.

Увеличение магнитной восприимчивости в гумусово-аккумулятивных горизонтах черноземов, каштановых почв и солонцов определяется формированием в них минералов железа магнетита, частично гематита и гетита. Это подтверждается наличием во многих гранулометрических фракциях (<2, 2–5, 5–10, 10–50 мкм) гематита (с площадью секстета 5–10%) в магнитоупорядоченном и гетита в суперпарамагнитном состоянии, что, несомненно, вносит вклад в магнитную восприимчивость почв и почвообразующих пород. Распределение $\tau_{\text{Fe,Zr}}$ в исследуемых почвах отражает процессы выноса и привноса Fe связанного с типом почвообразования, а также литологическими особенностями.

Полученные климатические функции связи магнитной восприимчивости с климатическими параметрами могут позволить реконструировать многие характеристики прошлого климата (MAP, IDM, AET, WD и MI) по $\Delta\chi_{50}$ для сухой зоны и некоторые (PET, WD и MI) для полувлажной холодной области по $\Delta\chi_{100}$. Климатические функции с $R^2 > 0.5$ для влажной зоны не найдены.

В связи с наблюдаемым преобладанием формирования гематита над гетитом в илистой фракции изученных почв в зависимости от климатических условий в дальнейшем возможно использовать отношение $Gt/(Hm + Gt)$ для палеоклиматических реконструкций. Однако требуется дальнейшая проверка данного показателя в дополнительных исследованиях с учетом результатов для погребенных почв.

Мессбауэровская спектроскопия и вытяжка Мера–Джексона фиксируют увеличение содержания несиликатного железа в гумусово-аккумулятивных горизонтах степных почв, что является важным дополнительным подтверждением процесса формирования оксидов железа в ходе почвообразования. Количество несиликатного железа, определённое методом Мессбауэровской спектроскопии, значительно превышает результаты, полученные вытяжкой Мера–Джексона, особенно для гумусово-аккумулятивных горизонтов почв, где выявлено накопление новообразованных высокодисперсных оксидов и гидроксидов железа. Рекомендуется учитывать полученные данные при использовании химической вытяжки Мера–Джексона для определения несиликатных форм железа и по возможности контролировать ее действие дополнительными методами.

Построение карт пространственного распределения χ_s дает визуальное представление о неоднородности почвенных свойств степей в слое 0–30 см. В связи с этим рекомендуем опираться на карты площадного распределения магнитной восприимчивости при планировании точек для отбора проб при профильных магнитометрических исследованиях почв. Применение комплекса профильных и площадных измерений магнитной восприимчивости является чувствительным инструментом, который позволяет определить неоднородность почвенного покрова, вызванную естественными и антропогенными факторами.

ВЫВОДЫ

1. Поведение железа в профиле степных почв определяется распределением илистой фракции. Новообразование несиликатных форм железа происходит в гумусово-аккумулятивных горизонтах в ходе почвообразования и связано в первую очередь с биоклиматическими условиями.

2. Фракция ила, мелкой и крупной пыли вносит основной вклад в общее содержание железа и удельную магнитную восприимчивость степных почв. В ходе почвообразования происходит перераспределение соединений железа из крупнопылеватых фракций в илистую.

3. При сравнении эффективности методов определения содержания несиликатного железа в почвах (Мессбауэровская спектроскопия и вытяжка Мера–Джексона) отмечены существенные различия в результатах, что указывает на недооценку количества свободных форм железа химическим методом.

4. При MAP от 550 до 300 мм/год в илистых фракциях верхних горизонтов исследуемых почв преобладает гетит, а при MAP <300 мм/год преобладает гематит. Выявленная взаимосвязь отношения гетит / (гематит + гетит) с среднегодовым количеством осадков делает этот параметр важным инструментом для палеореконструкций.

5. Средневзвешенный прирост удельной магнитной восприимчивости в слое 0-100 см степных почв значимо коррелирует с климатическими параметрами (IDM, MAP, MI, WD) для всех исследованных почв. Для прироста удельной магнитной восприимчивости в слое 0-50 см наибольшее количество значимых климатических функций с MAP, IDM, AET, WD, MI ($R^2 > 0.7$) было получено при климатических условиях MAP <400 мм/год и MAT >6 °C.

6. Применение комплекса профильных и площадных измерений магнитной восприимчивости являются чувствительным инструментом, который позволяет определить неоднородность распределения минералов железа, вызванную естественными и антропогенными факторами.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

МАР – среднегодовое количество осадков,

МАТ – среднегодовая температура;

IDM – индекс аридности климата Де Мартона;

PET – потенциальная эвапотранспирация;

AET – фактическая эвапотранспирация;

WD – индекс дефицита влаги;

MI – индекс влажности;

C_{орг} – органический углерод;

СДП – степень дифференциации профиля;

СИ – степень иллювированности;

MB – магнитная восприимчивость;

$\tau_{Fe,Zr}$ – коэффициент геохимического масс-баланса;

МС – мессбауэровская спектроскопия;

H_{эф} – эффективное магнитное поле;

δ – изомерный сдвиг,

Δ – квадрупольное расщепление;

Gt/(Hm + Gt) – отношение гетит / (гематит + гетит);

χ – удельная магнитная восприимчивость;

$\Delta\chi_{50}$ – прирост удельной магнитной восприимчивости в слое 0-50 см;

$\Delta\chi_{100}$ – прирост удельной магнитной восприимчивости в слое 0-100 см;

κ_s – объемная площадная магнитная восприимчивость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л. Н. Александрова // Л.: Наука, 1980. – 288 с.
2. Алексеев, А. О. Геохимические закономерности формирования состояния соединений железа в почвах сопряженных ландшафтов Центрального Предкавказья / А.О. Алексеев, Т. В. Алексеева, Е. Г. Моргун, Е. М. Самойлова // Литология и полезные ископаемые. – 1996. – № 1. – С. 12–22.
3. Алексеев, А. О. О формировании лепидокрокита в почвах / А. О. Алексеев, Т. В. Алексеева // Почвоведение. – 2000. – № 10. – С. 1203-1210.
4. Алексеев, А. О. Количественные оценки палеоэкологических изменений в позднем голоцене на юге Восточно-Европейской равнины на основе магнитных свойств почв / А. О. Алексеев, Г. В. Митенко, П. А. Шарый // Почвоведение. – 2020. – № 12. – С. 1425-1435.
5. Алексеев, А. О. Магнитная восприимчивость почв сопряженных ландшафтов / А. О. Алексеев, И. С. Ковалевская, Е. Г. Моргун, Е. М. Самойлова // Почвоведение. – 1988а. – № 8. – С. 27-35.
6. Алексеев, А. О. Магнитные свойства и минералогия соединений железа в степных почвах / А. О. Алексеев, Т. В. Алексеева, Б. А. Махер // Почвоведение. – 2003. – № 1. – С. 62-74.
7. Алексеев, А. О. Минералогия и геохимия гранулометрических фракций как инструмент изучения преобразований твердой фазы почв / А. О. Алексеев, В. В. Малышев, Т. В. Алексеева. // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. – 2025. – № 1. – С. 50-58.
8. Алексеев, А. О. Оксидогенез железа в почвах степной зоны / А. О. Алексеев, Т. В. Алексеева. // М.: ГЕОС, 2012. – 204 с.
9. Алексеев, А. О. Оксидогенез железа в почвах степной зоны: дис. ... доктора биол. наук 03.00.27 / А. О. Алексеев – М., 2010. – 298 с.
10. Алексеев, А. О. Почвенные индикаторы параметров палеоэкологических условий на юге Восточно-Европейской равнины в

четвертичное время / А. О. Алексеев, П. И. Калинин, Т. В. Алексеева // Почвоведение. – 2019. – № 4. – С. 389-399.

11. Алексеева Т. В. Минералогический состав илистой фракции почв сопряженных ландшафтов Ставропольской возвышенности / Т. В. Алексеева, А. О. Алексеев, И. С. Ковалевская [и др.] // Почвоведение. – 1988б. – № 9. – С. 113-124.

12. Алексеева, Т. В. Физико-химические и минералогические диагностические признаки солонцового процесса в почвах Нижнего Поволжья в позднем голоцене / Т. В. Алексеева, А. О. Алексеев, В. А. Демкин [и др.] // Почвоведение. – 2010. – № 10. – С. 1171-1189.

13. Алифанов, В. М. Палеокриогенез и закономерности пространственного варьирования магнитной восприимчивости черноземов центра Восточно-Европейской равнины / В. М. Алифанов, И. М. Вагапов, Л. А. Гугалинская, А. Ю. Овчинников // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – №13(1-5). – С. 1171-1175.

14. Алифанов, В. М. Распределение магнитной восприимчивости в профилях сложных палеокриоморфных почв / В. М. Алифанов, И. М. Вагапов, Л. А. Гугалинская // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14. – № 1-8. – С. 2028-2031.

15. Аринушкина, Е. В. Руководство по химическому анализу почв / Е. В. Аринушкина // М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 490 с.

16. Арсланов, Х. А. Геологический словарь: в 2 томах / Х. А. Арсланов, М. Н. Голубчина, А. Д. Искандерова и др. // Москва: Недра, 1973. – 456 с.

17. Бабанин, В. Ф. Изучение различных форм соединений железа и их роль в процессе почвообразования / В. Ф. Бабанин, В. О. Бойченко, Н. С. Минеева, А. В. Филатов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2017. – Т. 60. № 7. С. 91–96.

18. Бабанин, В. Ф. Магнетизм почв. Ярославль / В. Ф. Бабанин, В. И. Трухин, Л. О. Карпачевский [и др.] // М.: Изд-во ЯГТУ, 1995. – 219 с.

19. Башкин, В. Н. Биогеохимия / В. Н. Башкин, Н. С. Касимов // М.: Научный мир, 2004. – 648 с.

20. Белозерский, С. Н. Применение мессбауэровской спектроскопии к изучению форм железа в лесных почвах / Г. Н. Белозерский, М. И. Казаков, Э. И. Гагарина, А. А. Хантулеев // Почвоведение. – 1978. – № 9. – С. 35-45.
21. Будыко, М. И. Тепловой баланс земной поверхности / М. И. Будыко // – Л.: Гидрометеиздат, 1956. – 255 с.
22. Вагапов, И. М. Магнитная восприимчивость в оценке пространственной и профильной неоднородности почв, обусловленная палеоэкологическими факторами / И. М. Вагапов, А. О. Алексеев // Известия Российской академии наук. Серия географическая. – 2015. – № 5. – С. 99-106.
23. Вагапов, И. М. Магнитная восприимчивость в оценке пространственной и профильной неоднородности почв, обусловленная палеоэкологическими факторами / И. М. Вагапов, А. О. Алексеев // Известия Российской академии наук. Серия географическая. – 2015. – №. 5. – С. 99-106.
24. Вадюнина А. Ф. Использование магнитной восприимчивости для изучения почв и их картирования / А. Ф. Вадюнина, Ю. А. Смирнов // Почвоведение. – 1978. – № 7. – С. 87–96.
25. Водяницкий, Ю. Н. Гидроксиды железа в почвах (обзор литературы) / Ю. Н. Водяницкий // Почвоведение. – 2010. – № 11. – С. 1341-1352.
26. Водяницкий, Ю. Н. Дискуссионные вопросы интерпретации результатов химической экстракции соединений железа из почв / Ю. Н. Водяницкий, С. А. Шоба // Почвоведение. – 2014. – № 6. – С. 697.
27. Водяницкий, Ю. Н. Опыт составления картограммы магнитной восприимчивости дерново-подзолистой почвы / Ю. Н. Водяницкий // Почвоведение. – 1979. – №. 11. – С. 83-87.
28. Водяницкий, Ю. Н. Селективность реактива Мера-Джексона к Fe-содержащим минералам в почвах лесной зоны умеренного пояса / Ю. Н. Водяницкий // Почвоведение. – 2004. – № 4. – С. 452-466.
29. Водяницкий, Ю. Н. Ферригидрит в почвах / Ю. Н. Водяницкий, С. А. Шоба // Почвоведение. – 2016. – № 7. – С. 862-873.

30. Водяницкий, Ю. Н. Химия и минералогия почвенного железа / Ю. Н. Водяницкий // М.: Почв. институт им. В.В. Докучаева, 2003. – 238 с.
31. Водяницкий, Ю. Н., Шоба С.А. Магнитная восприимчивость как индикатор загрязнения тяжелыми металлами городских почв (обзор литературы) / Ю. Н. Водяницкий, С. А. Шоба // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. – 2015. – № 1. – С. 13–20.
32. Воробьева, Л. А. Химический анализ почв: Учебник / Л. А. Воробьева // М.: Изд-во МГУ, 1998. – 272 с
33. Гаррелс, Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р. М. Гаррелс, И. А. Крайст // М.: Мир, 1968. – 368 с.
34. Демкин, В. А. Палеопедологическое изучение археологических памятников степной зоны / В. А. Демкин, Я. Г. Рысков, А. О. Алексеев [и др.] // Известия Академии наук СССР. Серия географическая. – 1989. – № 6. – С. 40-51.
35. Демкин, В.А Развитие почв Прикаспийской низменности в голоцене / В.А. Демкин, И.В. Иванов // Пушино, ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1985. – 165 с.
36. Докучаев, В. В. Избранные сочинения: В 3-х т. / В. В. Докучаев // М: Сельхозгиз, 1948. – 3 т.
37. Дортман, Н. Б. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). Справочник геофизика / Н. Б. Дортман // М.: Недра, 1976. – 527 с.
38. Егоров, В. В. Классификация и диагностика почв СССР / В.В. Егоров, Е.Н. Иванова, В.М. Фридланд [и др.] // М.: Колос, 1977. – 225 с.
39. Ельцов, М. В. Изменение структуры почвенного покрова сухой степи в зависимости от интенсивности пастбищной нагрузки / М. В. Ельцов, А. В. Потапова, В.Н. Пинской [и др.] // Российский журнал прикладной экологии. – 2019. № 1 (17). – С. 21-25.
40. Заварзина, Д. Г. Роль железоредуцирующих бактерий в формировании магнитных свойств степных почв / Д. Г. Заварзина, А. О. Алексеев, Т. В. Алексеева // Почвоведение. – 2003. – № 10. – С. 1218-1227.

41. Заварзина, Д. Г. Трансформация минералов железа анаэробными бактериями содовых озер: дис. ... док. биол. наук 1.5.11 / Д. Г. Заварзина – М. 2023. – 250 с.
42. Золотая, Л. А. Возможности магнитных измерений при решении задач почвенной геофизики / Л. А. Золотая, М. В. Коснырева // Геофизика. – 2014. – № 4. – С. 63–68.
43. Золотокрылин, А. Н. Современные и ожидаемые изменения степного климата равнин России / А. Н. Золотокрылин // Степи Северной Евразии. – 2015. – С. 50-53.
44. Зонн, С. В. Железо в почвах / С. В. Зонн // М.: Наука, 1982. – 207 с.
45. Иванов, А. В. Магнитное и валентное состояние железа в твердой фазе почв. [Текст]: дис. ... канд. док. биол. наук 03.00.27 / Иванов А.В. – М. 2003. – 272 с.
46. Калинин, П. И. Биогеохимические процессы в степных ландшафтах Ергенинской возвышенности в голоцене / П. И. Калинин, И. Ю. Кудреватых, И. М. Вагапов [и др.] // Почвоведение. – 2018. – № 5. – С. 526-537.
47. Касимов, Н. С. Геохимия степных и пустынных ландшафтов. / Н. С. Касимов // М.: Изд-во МГУ, 1988. 253 с.
48. Катцов, В. М. Третий оценочный доклад об изменениях климата и их последствиях на территории Российской Федерации / В. М. Катцова; Росгидромет // Санкт-Петербург: Наукоемкие технологии, 2022 – 676 с.
49. Кауричев, И. С. О миграции органического вещества и железа в почвах солонцового комплекса лесостепи Западной Сибири / И. С. Кауричев, И. В. Базилинская // Известия Тимирязевской с.-х. академии. – 1965. – № 4. С. 5-9.
50. Кауричев, И. С. Почвоведение / И. С. Кауричев // М.: Колос, 1969. 543 с.
51. Лукашев, В. К. Геохимические поиски элементов в зоне гипергенеза: В 2-х кн. / В. К. Лукашев, К. И. Лукашев // М.: Наука и техника, 1967. 298 с.
52. Малышев, В. В. Соединения железа в степных почвах Восточно-Европейской равнины, связь с почвенными процессами и палеоклиматические

аспекты / В. В. Малышев, А. О. Алексеев // Почвоведение. – 2024. – № 9. С. 1207-1221.

53. Малышев, В. В. Сравнение площадных и профильных показателей магнитной восприимчивости степных почв Восточно-Европейской равнины / В. В. Малышев, А. О. Алексеев // Почвоведение. – 2023. – № 7. С. 843-852.

54. Марфунин, А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А. С. Марфунин // М.: Недра, 1975. – 327 с.

55. Морозов, В. В. Изоморфные замещения и другие магнитоминералогические особенности соединений железа в зоне гипергенеза [Текст]: автореферат дис. ... док. физ.-мат. наук 25.00.10, 03.00.27 / Морозов В. В. – М. 2006. – 41 с.

56. Перельман, А. И. Геохимия ландшафта / А. И. Перельман, Н. С. Касимов // М.: Изд-во МГУ, 1999. – 762 с.

57. Рысков, Я. Г, Геохимические обстановки в почвах сопряженных ландшафтов Центрального Предкавказья / Я. Г. Рысков, С. А. Олейник, Т. В. Алексеева [и др.] // Литология и полезные ископаемые. – 1993. – № 3. – С. 41-55.

58. Сергеев, Е. М. Лессовые породы СССР: В 2 т. / Е. М. Сергеев, Л. Г. Балаев, Г. А. Мавлянов и др. // М.: Недра, 1986. – 230 с.

59. Сидорова, В. А. Почвенно-географическая интерпретация пространственной вариабельности химических и физических свойств поверхностных горизонтов почв степной зоны / В. А. Сидорова, П. В. Красильников // Почвоведение. – 2007. – № 10. – С. 1168-1178.

60. Соколова, Т. А. (2019). Кислотно-основные свойства и состав глинистых минералов в ризосфере клена остролистного и ели обыкновенной в подзолистой почве / Т. А. Соколова, И.И. Толпешта, И. В. Данилин, Ю. Г. Изосимова, Т. С. Чалова // Почвоведение. – 2019. – №6. – С. 743-754.

61. Тюрин, И. В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии / И. В. Тюрин // М.: Наука, 1965. – 320 с.

62. Хитров, Н. Б. Выбор диагностических критериев существования и степени выраженности солонцового процесса в почвах / Н. Б. Хитров // Почвоведение. – 2004. – № 1. – С. 18–31.
63. Хитров, Н. Б. Связь почв солонцового комплекса Северного Прикаспия с микрорельефом / Н. Б. Хитров // Почвоведение. – 2005. – № 3. – С. 271-284.
64. Шарый, П. А. Связь NDVI лесов и характеристик климата Волжского бассейна / П. А. Шарый, Л. С. Шарая, Л. В. Сидякина // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2020. – Т. 17, № 4. – С. 154-163.
65. Шеин, Е. В. Теории и методы физики почв: Коллективная монография / Е. В. Шеин, Л. Ю. Карпачевский // М.: «Гриф и К», 2007. – 616 с.
66. Эдельгериев, Р. С. Х. Глобальный климат и почвенный покров России: проявления засухи, меры предупреждения, борьбы, ликвидация последствий и адаптационные мероприятия (сельское и лесное хозяйство) / Р. С. Х. Эдельгериев, А. Л. Иванов, И. М. Донник и др. // Москва: Издательство МБА, 2021. – 700 с.
67. Adriano, A. D. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals / A. D. Adriano // New York: Springer, 2001. – 867 p.
68. Alekseev, A. O. Magnetic susceptibility of soils as an ambiguous climate proxy for paleoclimate reconstructions / A. O. Alekseev, P. A. Shary, V. V. Malyshev // Quaternary International. – 2023. – V. 661. – P. 10-21.
69. Alekseeva, T. Late Holocene climate reconstructions for the Russian steppe, based on mineralogical and magnetic properties of buried palaeosols / T. Alekseeva, A. Alekseev, B. Maher [et al.] // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2007. – V. 249. – P. 103-127.
70. Allen, R. G. Crop Evapotranspiration-Guidelines for computing crop water requirements-FAO Irrigation and drainage paper 56 / R. G. Allen, L. S. Pereira, D. Raes [et al.] // Fao, Rome. – 1998. – V. 300 (9). – P. D05109.
71. Anand, R. R. The association of maghemite and corundum in Darling Range laterites, Western Australia / R. R. Anand, R. J. Gilkes // Soil Research. – 1987. – V. 25 (3). – P. 303-311.

72. Astakhov, V. Loessoids of Russia: Varieties and distribution /V. Astakhov, L. Pestova, V. Shkatova // *Quaternary International*. – 2022. – V. 620. – P. 24-35.
73. Balsam, W. (2004). Climatic interpretation of the Luochuan and Lingtai loess sections, China, based on changing iron oxide mineralogy and magnetic susceptibility / W. Balsam, J. Ji, J. Chen // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2004. – V. 223 (3–4). – P. 335–348.
74. Balsam, W. Determining hematite content from NUV/Vis/NIR spectra: Limits of detection / W. Balsam, J. Ji, D. Renock, B. C. Deaton [et al.] // *American Mineralogist*. – 2014. – V. 99 (11–12). – P. 2280–2291.
75. Balsam, W.L. Magnetic susceptibility as a proxy for rainfall: worldwide data from tropical and temperate climate / W. L. Balsam., B. B. Ellwood, E. R. Williams [et al.] // *Quaternary Science Reviews*. – 2011. V. 30. P. 2732-2744.
76. Beck, H. E. High-resolution (1 km) Köppen-Geiger maps for 1901–2099 based on constrained CMIP6 projections / H. E. Beck, T. R. McVicar, N. Vergopolan [et al.] // *Scientific data*. – 2023. – V. 10(1). – P. 724.
77. Bigham, J. M. Iron oxides / J. M. Bigham, R. W. Fitzpatrick, D. G. Schulze // *Soil mineralogy with environmental applications*. – 2002. – V. 7. – P. 323-366.
78. Blundell, A. Controlling factors for the spatial variability of soil magnetic susceptibility across England and Wales / A. Blundell, JA. Dearing, J. F. Boyle [et al.] // *Earth-Sci. Rev.* – 2009. – V. 95. – P. 158-188.
79. Bonneville, S. Solubility and dissimilatory reduction kinetics of iron (III) oxyhydroxides: a linear free energy relationship / S. Bonneville, T. Behrends, P. Van Cappellen // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2009. – V. 73. – P. 5273—5282.
80. Boukhalfa H. Chemical aspects of siderophore mediated iron transport / H. Boukhalfa, A. L. Crumbliss // *Biometals*. – 2002. – V. 15. – P. 325-339.
81. Brimhall, G. H. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis / G. H. Brimhall, W. E. Dietrich // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1987. – V. 51 (3). – P. 567-587.

82. Brutsaert, W. Evaporation into the Atmosphere. Theory, History and Applications / W. Brutsaert // Dordrecht: Springer, 1982. – 302 p.
83. Buggle, B. Iron mineralogical proxies and Quaternary climate change in SE-European loess–paleosol sequences / B. Buggle, U. Hambach, K. Müller [et al.] // Catena. – 2014. – V. 117. – P. 4-22.
84. Carlson, L. T. The effect of CO₂ and oxidation rate on the formation of goethite versus lepidocrocite from an Fe (II) system at pH 6 and 7 / L. T. Carlson, U. Schwertmann // Clay Minerals. – 1990. – V. 25 (1). – P. 65-71.
85. Carrillo-González, R. Mechanisms and pathways of trace element mobility in soils / R. Carrillo-González, J. Šimůnek, S. Sauvé [et al.] // Advances in agronomy. – 2006. – V. 91, – P. 111-178.
86. Cervi, E. C. Magnetic susceptibility as a pedogenic proxy for grouping of geochemical transects in landscapes / E. C. Cervi, B. Maher, P. C. Poliseli [et al.] // J. Appl. Geophys. – 2019. – V. 169. – P. 109-117.
87. Chaves, L. H. G. The role of green rust in the environment: a review / L. H. G. Chaves // Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. – 2005. – V. 9. – P. 284-288.
88. Chen, T. Characteristics and genesis of maghemite in Chinese loess and paleosols: mechanism for magnetic susceptibility enhancement in paleosols / T. Chen, H. Xu, Q. Xie [et al.] // Earth and Planetary Science Letters. – 2005. – V. 240 (3-4). – P. 790-802.
89. Childs, C. W. Ferrihydrite: A review of structure, properties and occurrence in relation to soils / C. W. Childs // Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde. – 1992. – V. 155 (5). – P. 441-448.
90. Colombo, C. Review on iron availability in soil: interaction of Fe minerals, plants, and microbes / C. Colombo, G. Palumbo, JZ. He [et al.] // Journal of soils and sediments. – 2014. – V. 14. – P. 538–548.
91. Cornell, R. M. Review of the hydrolysis of iron (III) and the crystallization of amorphous iron (III) hydroxide hydrate / R. M. Cornell, R. Giovanoli, W. Schneider // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 1989. – V. 46 (2). – P. 115-134.

92. Cornell, R. M. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses / R. M. Cornell, U. Schwertmann // Weinheim: Wiley-vch, 2003. – 664 p.
93. De Jong, E. Magnetic susceptibility of soils in different slope positions in Saskatchewan, Canada / E. De Jong, D. J. Pennock, P. A. Nestor // Catena. – 2000. – V. 40. – P. 291-305.
94. Dearing, J. A. Paleoclimate records from OIS 8.0–5.4 recorded in loess-paleosol sequences on the Matmata Plateau, southern Tunisia, based on mineral magnetism and new luminescence dating / J. A. Dearing, I. P. Livingstone, M. D. Bateman, K. White // Quaternary International. – 2001. – V. 76/77. – P. 43-56.
95. Duce, R. A. Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean / R. A. Duce, M. W. Tindale // Limnology and oceanography. – 1991. – V. 36 (8). P. 1715-1726.
96. Feder, F. In situ Mössbauer spectroscopy: Evidence for green rust (fougerite) in a gleysol and its mineralogical transformations with time and depth. Geochim / F. Feder, F. Trolard, G. Klingelhöfer [et al.] // Cosmochim. Acta. – 2005. – V. 69. – P. 4463–4483.
97. Feder, F. Quantitative estimation of fougerite green rust in soils and sediments by citrate—bicarbonate kinetic extractions / F. Feder, F. Trolard, G. Bourrié [et al.] // Soil Systems. – 2018. – V. 2 (4). – P. 54.
98. Fitzpatrick, R. W. Occurrence and properties of lepidocrocite in some soils of New Zealand, South Africa and Australia / R. W. Fitzpatrick, R. M. Taylor, U. Schwertmann [et al.] // Soil Research. – 1985. – V. 23 (4). – P. 543-567.
99. Fortin, D. Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals / D. Fortin, S. Langley // Earth-Science Reviews. – 2005. – V. 72 (1-2). – P. 1-19.
100. Gao, P. Similar magnetic enhancement mechanisms between Chinese loess and alluvial sediments from the Teruel Basin, NE Spain, and paleoclimate implications / P. Gao, J. Nie, D. O. Breecker [et al.] // Geophysical Research Letters. – 2022. – V. 49. – P. e2021GL096977.

101. Geiss C. E. Direct estimates of pedogenic magnetite as a tool to reconstruct past climates from buried soils / C. E. Geiss, R. Egli, C. Zanner C // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2008. – V. 113 (B11).
102. Geiss, C.E. Sediment magnetic signature of climate in modern loessic soils from the Great Plains / C. E. Geiss, C. W. Zanner // *Quaternary International*. – 2007. – V. 162-163. – P. 97-110.
103. Hao, Q. The record of changing hematite and goethite accumulation over the past 22 Myr on the Chinese Loess Plateau from magnetic measurements and diffuse reflectance spectroscopy / Q. Hao, F. Oldfield, J. Bloemendal, J. Torrent J., Z. Guo // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2009. – V. 114. – P. B12101.
104. Harris, I. Version 4 of the CRU TS monthly high-resolution gridded multivariate climate dataset / I. Harris, T. J. Osborn, P. Jones [et al.] // *Scientific data*. – 2020. – V. 7. – P. 109.
105. Heller, F. Paleoclimatic and sedimentary history from magnetic susceptibility of loess in China / F. Heller, T. S. Liu // *Geophysical Research Letters*. – 1986. – V. 13. – P. 1169-1172.
106. Hijmans, R. J. Very highresolution interpolated climate surfaces for global land areas / R. J. Hijmans, S. E. Cameron, J. L. Parra [et al.] // *Int. J. Climatol*. – 2005. – V. 25 (15). – P. 1965–1978.
107. Hyland, E. A new paleoprecipitation proxy based on soil magnetic properties: implications for expanding paleoclimate reconstructions / E. Hyland., N. D. Sheldon., R. Van der Voo [et al.] // *Geological Society of America Bulletin*. – 2015. – V. 127. – P. 975-981.
108. Jiang, Z. The magnetic and color reflectance properties of hematite: From Earth to Mars / Z. Jiang, Q. Liu, A. P. Roberts [et al.] // *Reviews of Geophysics*. – 2021. – V. 60 (1). – P. e2020RG000698.
109. Johnston, J. H. A detailed study of the transformation of ferrihydrite to hematite in an aqueous medium at 92 C / J. H. Johnston, D. G. Lewis D. G. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1983. – V. 47 (11). – P. 1823-1831.

110. Jordanova D., Jordanova N. Updating the significance and paleoclimate implications of magnetic susceptibility of Holocene loessic soils / D. Jordanova, N. Jordanova // *Geoderma*. – 2021. – V. 391. – P. 114982.
111. Kalinin, P.I. Chemical weathering in semi-arid soils of the Russian plain / P. I. Kalinin, I. Y. Kudrevatykh, V. V. Malyshev [et al.] // *Catena*. – 2021. – V. 206. – P. 105554.
112. Karim, Z. Characteristics of ferrihydrites formed by oxidation of FeCl₂ solutions containing different amounts of silica / Z. Karim // *Clays and Clay Minerals*. – 1984. – V. 32. – P. 181-184.
113. Ketterings, Q. M. Changes in soil mineralogy and texture caused by slash-and-burn fires in Sumatra, Indonesia / Q. M. Ketterings, J. M. Bigham, V. Laperche // *Soil Science Society of America Journal*. – 2000. – V. 64 (3). – P. 1108-1117.
114. Kong, X. Loess magnetic susceptibility flux: A new proxy of East Asian monsoon precipitation / X. Kong, W. Zhou, J. Warren Beck [et al.] // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2020. – V. 201. – P. 104489.
115. Kottek, M. World map of the Köppen–Geiger climate classification updated / M. Kottek, J. Grieser, C. Beck [et al.] // *Meteorologische Zeitschrift*. – 2006. – V. 15 (3). – P. 259–263.
116. Kraemer, S. M. Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores / S. M. Kraemer // *Aquatic sciences*. – 2004. – V. 66. – P. 3-18.
117. Kruglov, O. Mapping of the soil magnetic susceptibility for the erosion processes modeling / O. Kruglov, O. Menshov // *Eur. Association Geoscientists Engineers*. – 2019. V. 1. P. 1-5.
118. Kudrevatykh, I. The role of plant in the formation of the topsoil chemical composition in different climatic conditions of steppe landscape / I. Kudrevatykh, P. Kalinin, G. Mitenko [et al.] // *Plant and Soil*. – 2021. – V. 465 (1-2). – P. 453-472.
119. Lepre, C. J. Hematite reconstruction of Late Triassic hydroclimate over the Colorado Plateau / C. J. Lepre, P. E. Olsen // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2021. P. 118 (7). V. e2004343118.

120. Lindsay, W. L. The chemistry of iron in soils and its availability to plants / W. L. Lindsay, A. P. Schwab // *Journal of Plant Nutrition*. – 1982. – V. 5 (4-7). – P. 821-840.
121. Lindsay, W.L. Solubility and redox equilibria of iron compounds in soils. In: Stucki JW (ed) *Iron in soils and clay minerals* / W. L. Lindsay // Dordrecht: Springer Netherlands, 1988. – 37-62 p.
122. Liu, H. An overview of the role of goethite surfaces in the environment / H. Liu, T. Chen, R. L. Frost // *Chemosphere*. – 2014. – V.103. – P. 1-11.
123. Liu, Q.S. Mechanism of the magnetic susceptibility enhancements of the Chinese loess / Q. S. Liu, M. J. Jackson, S. K. Banerjee [et al.] // *Journal of Geophysical Research*. – 2004. – V.109 (B12).
124. Liu, X. Analysis on variety and characteristics of maghemite / X. Liu, J. Shaw, J. Jiang [et al.] // *Science China Earth Sciences*. – 2010. – V.53. – P. 1153-1162.
125. Lobkov, V. A. (2025). Spatial Distribution of Magnetic Parameters in Surface and Buried Soils of Suzdal Opolie / V. A. Lobkov, I. G. Shorkunov, E. V. Garankina, V. A. Shevchenko // *Eurasian Soil Science*. – 2025. – V. 58 (1). – P. 10.
126. Long, X. Climatic thresholds for pedogenic iron oxides under aerobic conditions: Processes and their significance in paleoclimate reconstruction / X. Long, J. Ji, V. Barrón, J. Torrent // *Quaternary Science Reviews*. – 2016. – V. 150. – P. 264–277.
127. Long, X. Rainfall-dependent transformations of iron oxides in a tropical saprolite transect of Hainan Island, South China: Spectral and magnetic measurements / Ji J. Long X, W. Balsam // *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*. – 2011. – V. 116 (F3).
128. Lovley, D. R. Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction / D. R. Lovley, D. E. Holmes, K. P. Nevin // *Adv. Microb. Physiol*. – 2004. – V. 49. – P. 219-286.
129. Lovley, D. R. Magnetite formation during microbial dissimilatory iron reduction. *Iron biominerals* / D. R. Lovley // Boston, MA: Springer US, 1991. – 151-166 p.
130. Lovley, D.R. Dissimilatory fe (iii) and mn (iv) reduction / D. R. Lovley // *Microbiological reviews*. – 1991. – V. 55 (2). – P. 259-287.

131. Maher B. A. Magnetic mineralogy of soils across the Russian Steppe: climatic dependence of pedogenic magnetite formation / B. A. Maher, A. Alekseev, T. Alekseeva // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2003. – V.201. – P. 321-341.

132. Maher, B. A. Variation of soil magnetism across the Russian steppe: its significance for use of soil magnetism as a palaeorainfall proxy / B. A. Maher, A. Alekseev, T. Alekseeva // *Quaternary Science Reviews*. – 2002. – V. 21. – P. 1571-1576.

133. Maher, B.A. Paleorainfall reconstructions from pedogenic magnetic susceptibility variations in the Chinese loess and paleosols / B. A. Maher, R. Thompson // *Quaternary Research*. – 1995. – V. 44. – P. 383-391.

134. Mahowald, N. M. (2009). Atmospheric iron deposition: global distribution, variability, and human perturbations / N. M. Mahowald, S. Engelstaedter, C. Luo [et al.], // *Annual review of marine science*. – 2009. – V. 1 (1). – P. 245-278.

135. Maxbauer, D.P. Magnetic mineral assemblages in soils and paleosols as the basis for paleoprecipitation proxies: a review of magnetic methods and challenges / D. P. Maxbauer, J. M. Feinberg, D. L. Fox // *Earth Science Review*. – 2016. – V. 155. – P. 28-48.

136. Meng, X., Quantifying soil goethite/hematite ratios: A new method based on diffuse reflectance spectra / X. Meng, G. K. Li, X. Long, S. Li, J. Ji // *Geophysical Research Letters*. – 2023. – V. 50(8). – P. e2022GL102280.

137. Mengel, K. Iron availability in plant tissues-iron chlorosis on calcareous soils / K. Mengel // *Plant and soil*. – 1994. – V. 165. – P. 275-283.

138. Moreno-Jimenez, E. Aridity and reduced soil micronutrient availability in global drylands / Moreno-Jimenez, E., Plaza, C., Saiz, H [et al.] // *Nature sustainability*. – 2019. – V. 2 (5). P. 371-377.

139. Murad, E. Mossbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents / E. Murad // *Clay Minerals*. – 2010. – V. 45 (4). – P. 413-430.

140. Murad, E. Mössbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization / E. Murad, J. Cashion // New York: Springer Science & Business Media, 2011. – 418 p.

141. Murad, E. Properties and behavior of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy / E. Murad // Iron in soils and clay minerals. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988. – 309-350 p.

142. Oliver, M.A. Tutorial guide to geostatistics: Computing and modelling variograms and kriging / M.A. Oliver, R. A. Webster // Catena. – 2014. – V. 113. – P. 56-69.

143. Orgeira, M. J. Compagnucci R. H. A quantitative model of magnetic enhancement in loessic soils / M. J. Orgeira, R. Egli // The Earth's magnetic interior. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. – 361-397 p.

144. Peel, M. C. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification / M.C. Peel, B.L. Finlayson, T.A. McMahon // Hydrology and earth system sciences. – 2007. – V. 11 (5). – P. 1633-1644.

145. Plane, J. M. C. Cosmic dust in the earth's atmosphere / J. M. C. Plane // Chemical Society Reviews. – 2012. – V. 41 (19). – P. 6507-6518.

146. Pringle, J. K. The use of magnetic susceptibility as a forensic search tool / J. K. Pringle, M. Giubertoni, N. J. Cassidy [et al.] // Forensic Sci. Int. – 2015. – V. 246. – P. 31-42.

147. Ramos, P. V. Magnetic susceptibility in the prediction of soil attributes in southern Brazil / P. V. Ramos, A. V. Inda, V. Barrón [et al.] // Soil Sci. Soc. Am. J. – 2021. – V. 85. – P. 102-116.

148. Refait, P. H. Mössbauer and XAS study of a green rust mineral; the partial substitution of Fe^{2+} by Mg^{2+} / P. H. Refait, M. Abdelmoula, F. Trolard [et al.] // Amer. Mineralogist. – 2001. – V. 86. – P. 731-739.

149. Roberts, A. P. Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) quantification in sedimentary magnetism: limitations of existing proxies and ways forward / A. P. Roberts, X. Zhao, D. Heslop [et al.] // Geoscience Letters. – 2020. – V. 7(1). – P. 8.

150. Robin, A. Iron dynamics in the rhizosphere: consequences for plant health and nutrition / A. Robin, G. Vansuyt, P. Hinsinger // Advances in agronomy. – 2008. – V. 99. – P. 183-225.

151. Römheld, V. Mobilization of iron in rhizosphere of different plant species / V. Römheld, H. Marschner // *Advances in plant nutrition*. – 1986. – V. 2. – P. 155–204.
152. Schwertmann, U. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite / U. Schwertmann, E. Murad // *Clays and Clay Minerals*. – 1983. – V. 31. – P. 277-284.
153. Schwertmann, U. Iron minerals in surface environments / U. Schwertmann, R.W. Fitzpatrick // *Catena Supplement*. – 1993. – V. 21. – P. 7-7.
154. Schwertmann, U. Iron oxides / U. Schwertmann, R. M. Taylor // *Minerals in soil environments*. – 1989. – V. 1. – P. 379-438.
155. Schwertmann, U. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization / U. Schwertmann, R. M. Cornell // New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. – 204 p.
156. Schwertmann, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments / U. Schwertmann // *Iron in soils and clay minerals*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988. – 267-308 p.
157. Schwertmann, U. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil / U. Schwertmann, N. Kämpf // *Soil Science*. – 1985. – V. 139 (4). – P. 344-350.
158. Schwertmann, U. Relations between iron oxides, soil color, and soil formation / U. Schwertmann // *Soil color*. – 1993. – V. 31. – P. 51-69.
159. Schwertmann, U. Solubility and dissolution of iron oxides / U. Schwertmann // *Plant and Soil*. – 1991. – V. 130. – P. 1–25.
160. Schwertmann, U. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals / U. Schwertmann // *Advances in soil science*. – 1985. – V. 1. – P. 171-200.
161. Schwertmann, U. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite / U. Schwertmann, H. Fechter // *Clay minerals*. – 1994. – V. 29 (1). – P. 87-92.
162. Sheldon, N. D. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols / N. D. Sheldon, N. J. Tabor // *Earth-science reviews*. – 2009. – V. 95 (1-2). – P. 1-52.

163. Sidorova, V.A, Soil-geographic interpretation of spatial variability in the chemical and physical properties of topsoil horizons in the steppe zone / V. A. Sidorova, P. V. Krasilnikov // *Eurasian Soil Science*. – 2007. – V. 40 (10). – P. 1042–1051.
164. Singer, M. B. Hourly potential evapotranspiration at 0.1 resolution for the global land surface from 1981-present / M. B. Singer, D. T. Asfaw, R. Rosolem [et al.] // *Scientific Data*. – 2021. – V. 8 (1). – P. 224.
165. Siqueira, D. S. Correlation of properties of Brazilian Haplustalfs with magnetic susceptibility measurements / M. B. Singer, D. T. Asfaw, R. Rosolem [et al.] // *Soil Use and Management*. – 2010. – V. 26. – P. 425-431.
166. Sposito, G. The chemistry of soils. Oxford University Press / G. Sposito // New York, 1989. – 277 p.
167. Stucki, J. W. Effects of iron oxidation states on the surface and structural properties of smectites / J. W. Stucki, K. Lee, L. Zhang [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2002. – V. 74 (11). – P. 2145-2158.
168. Stucki, J. W. Iron in soils and clay minerals / J. W. Stucki, B. A. Goodman, U. Schwertmann // Dordrecht: Springer, 1988. – 894 p.
169. Stumm, W. The dissolution of oxides and aluminum silicates: examples of surface-coordination-controlled-kinetics / W. Stumm, G. Furrer // *Aquatic Surface Chemistry*. New York: J Wiley and Sons, 1987. – 97-219 p.
170. Targulian, V. O. Soil system and pedogenic processes: Self-organization, time scales, and environmental significance / V. O. Targulian, P. V. Krasilnikov // *Catena*. – 2007. – V. 71 (3). – P. 373–381.
171. Taylor, R. M. Influence of chloride on the formation of iron oxides from Fe(II) chloride. II. Effect of [Cl] on the formation of lepidocrocite and its crystallinity / R. M. Taylor // *Clays Clay Miner.* – 1984. – V. 32. – P. 175–180
172. Taylor, R. M. Maghemite in soils and its origin. II. Maghemite syntheses at ambient temperature and pH 7 / R. M. Taylor, U. Schwertmann // *Clay Miner.* – 1974b. V. 10. – P. 299–310.

173. Taylor, R. M. The influence of aluminum on iron oxides. Part I. The influence of Al on Fe oxide formation from the Fe (II) system / R. M. Taylor, U. Schwertmann // *Clays and Clay Minerals*. – 1978. – V. 26. – P. 373-383.

174. Torrent, J. Influence of relative humidity on the crystallization of Fe (III) oxides from ferrihydrite / J. Torrent, R. Guzman, M. A. Parra // *Clays and Clay Minerals*. – 1982. – V. 30. – P. 337-340.

175. Torrent, J. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain / J. Torrent, A. Cabedo // *Geoderma*. – 1986. – V. 37 (1). – P. 57-66.

176. Uroz, S. Recent progress in understanding the ecology and molecular genetics of soil mineral weathering bacteria / S. Uroz, L. Picard, M. P. Turpault // *Trends in Microbiology*. – 2022. – V. 30 (9). – P. 882-897.

177. Vandenberghe, R. E. Application of Mössbauer spectroscopy in earth sciences / R. E. Vandenberghe, E. De Grave // *Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. – 91-185 p.

178. Yoo, K. The geochemical transformation of soils by agriculture and its dependence on soil erosion: An application of the geochemical mass balance approach / K. Yoo, B. Fisher, J. Ji [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2015. – V. 521. – P. 326-335.

179. Zawadzki, J. Geostatistical microscale study of magnetic susceptibility in soil profile and magnetic indicators of potential soil pollution / J. Zawadzki, P. Fabijańczyk, T. Magiera [et al.] // *Water, Air, Soil Poll.* – 2015. – V. 226. – P. 1-8.

180. soil-db.ru/map

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Связь прироста $\Delta\chi_{100}$ с климатическими параметрами

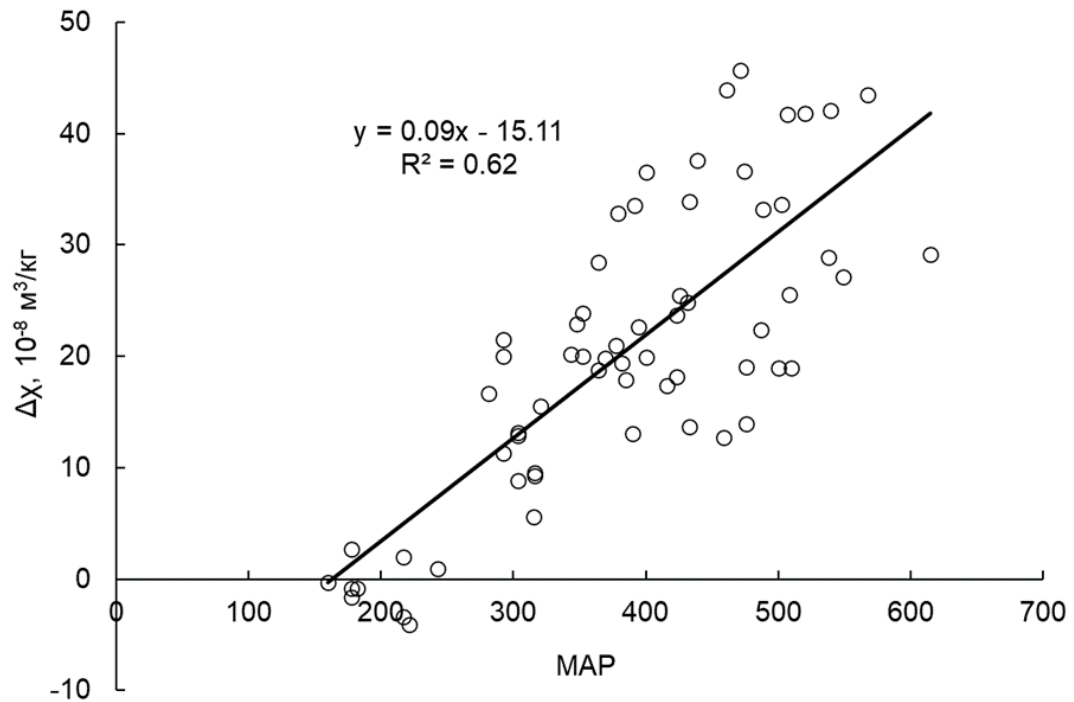


Рисунок 1 – Связь прироста удельной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi_{100}$) в слое 0-100 см со среднегодовым количеством осадков (MAP)

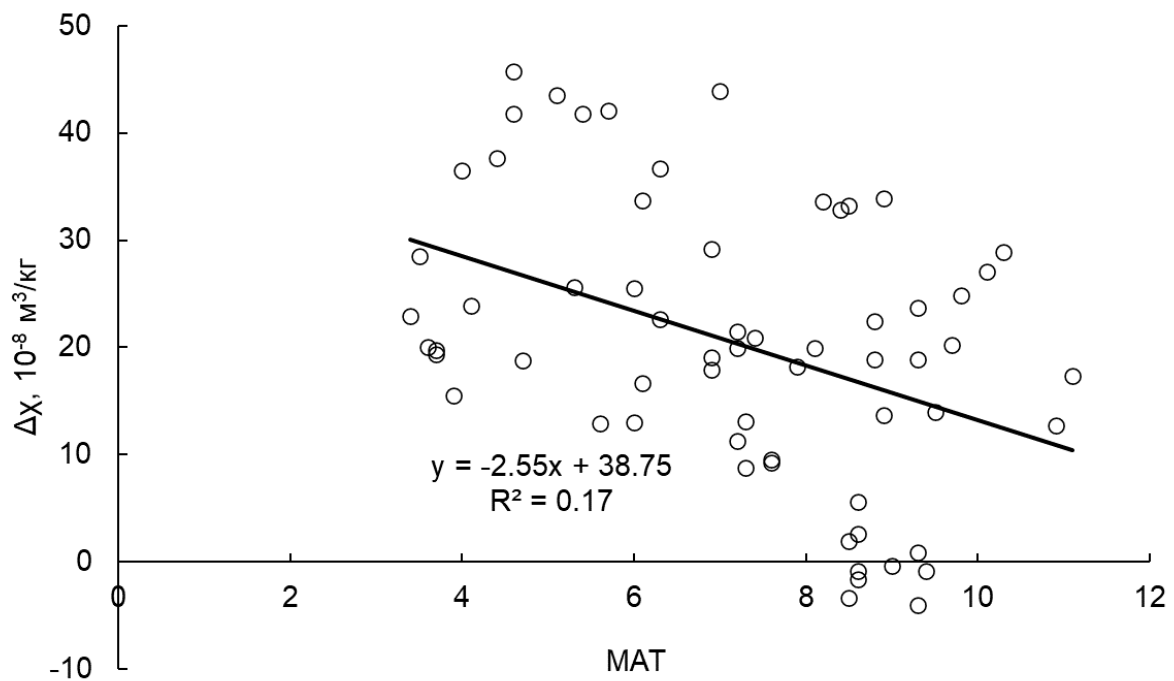


Рисунок 2 – Связь прироста удельной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$) в слое 0-100 см со среднегодовой температурой (MAT)

Рисунок 3 – Связь прироста удельной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$) в слое 0-100 см с индексом аридности климата? Де Мартона (IDM)

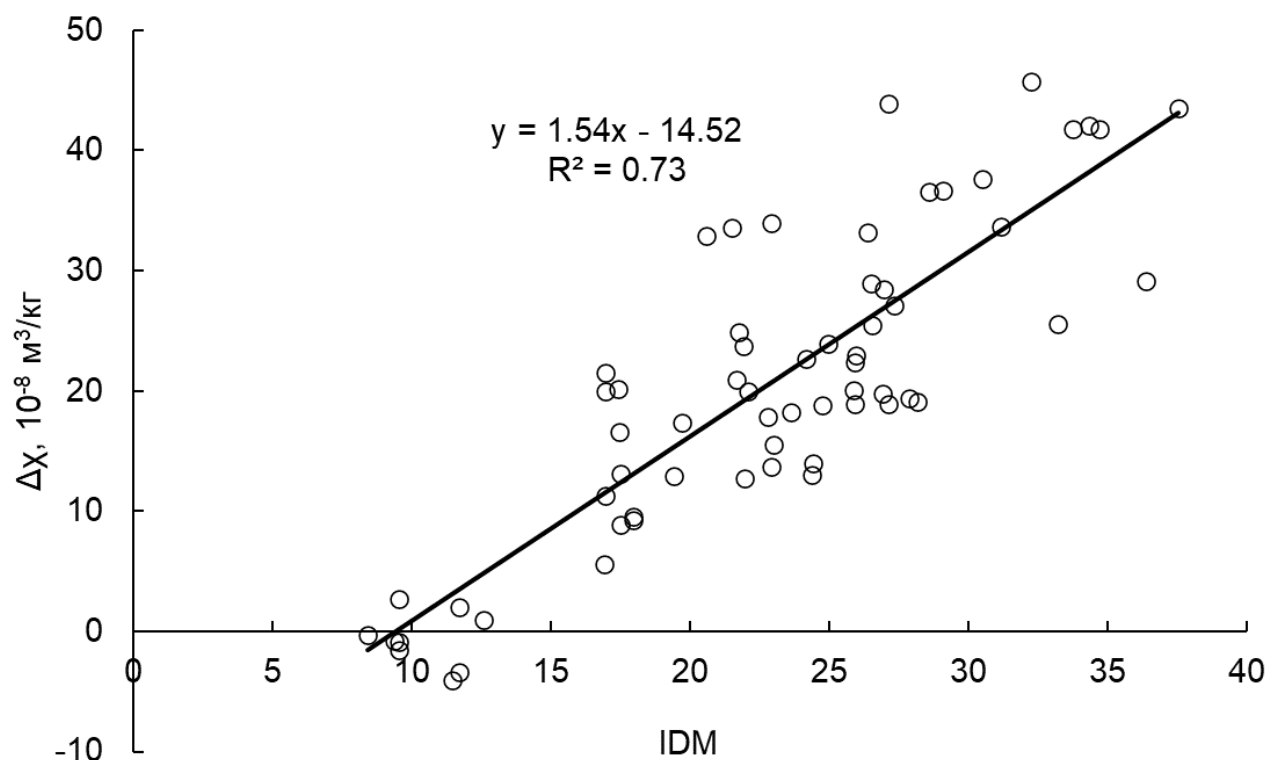


Рисунок 4 – Связь прироста удельной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$) в слое 0-100 см с фактической эвапотранспирацией, мм/год (АЕТ)

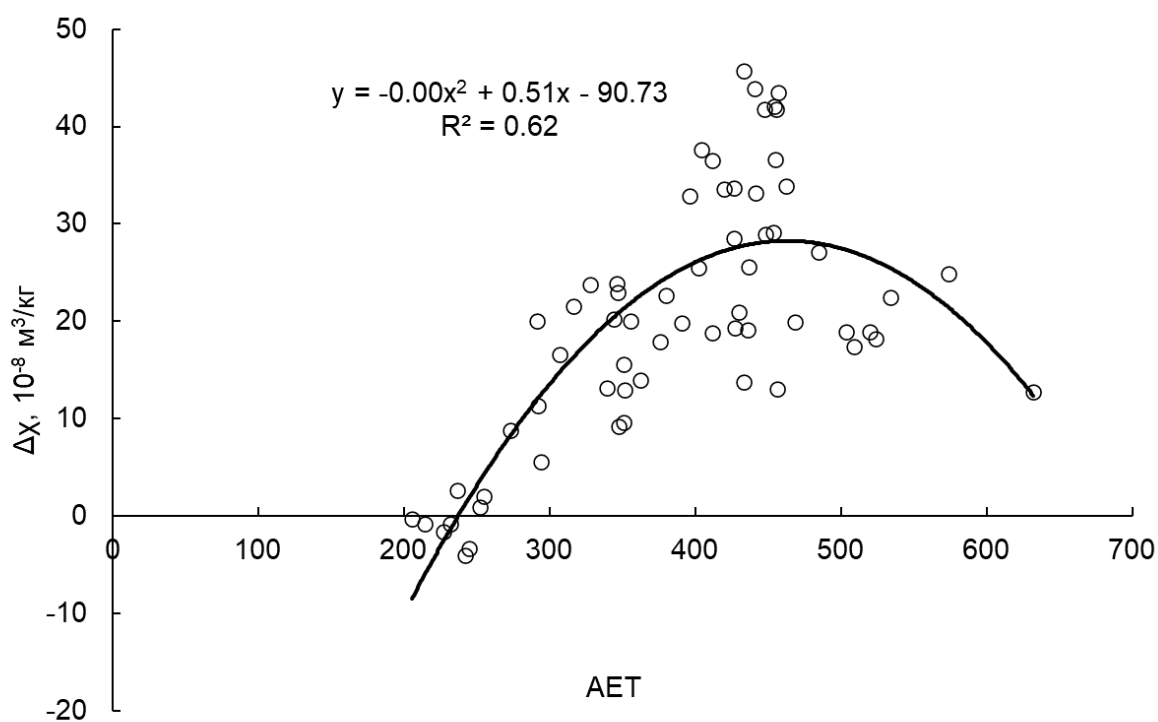


Рисунок 5 – Связь прироста удельной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$) в слое 0-100 см с потенциальной эвапотранспирацией (РЕТ)

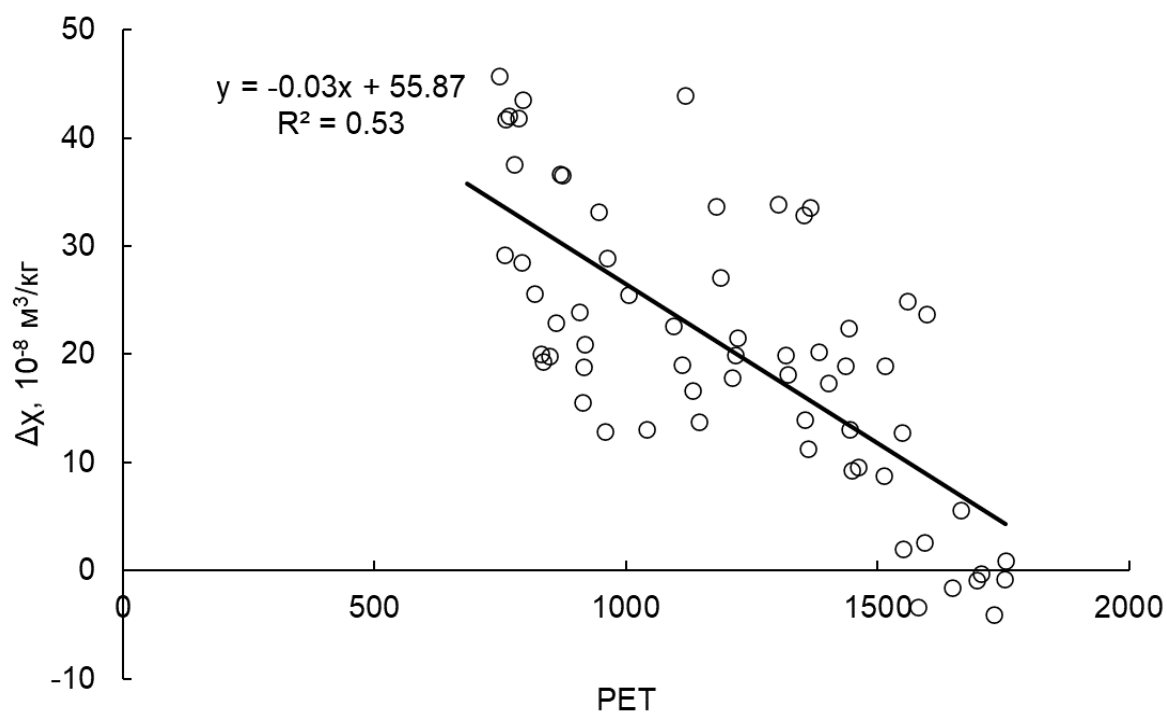


Рисунок 6 – Связь прироста удельной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$) в слое 0-100 см с индексом дефицита влаги (WD)

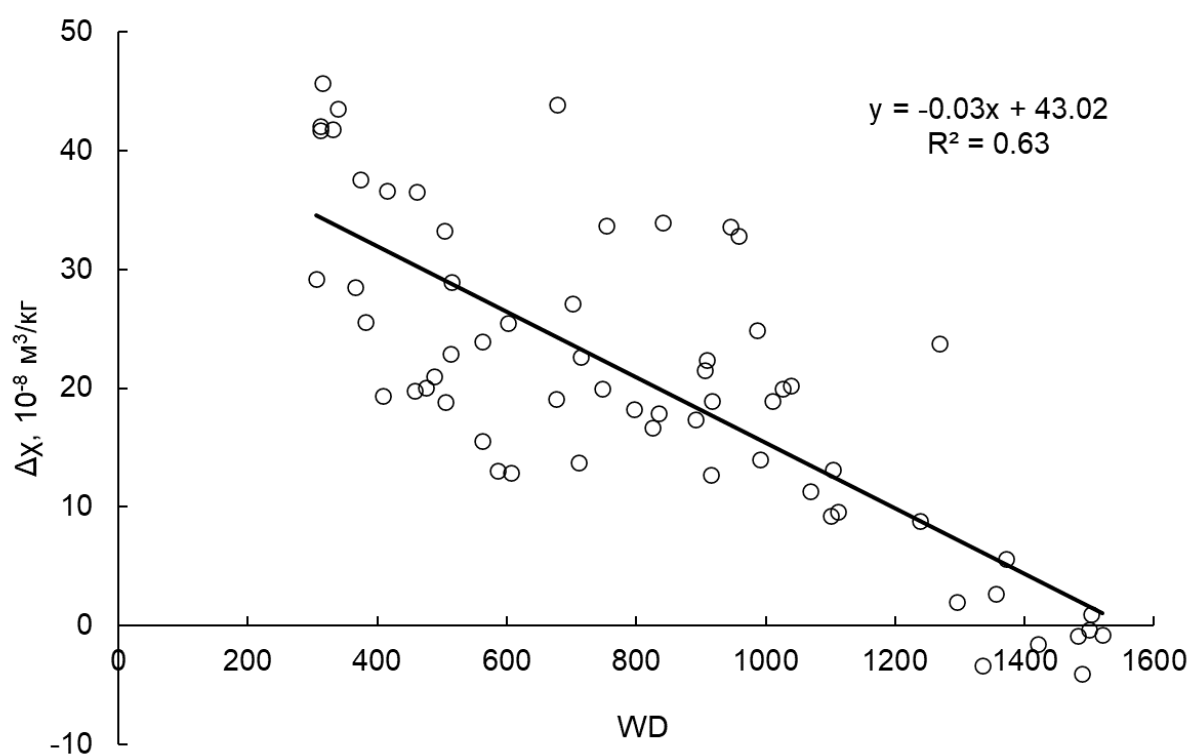


Рисунок 7 – Связь прироста удельной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$) в слое 0-100 см с индексом влажности (MI)

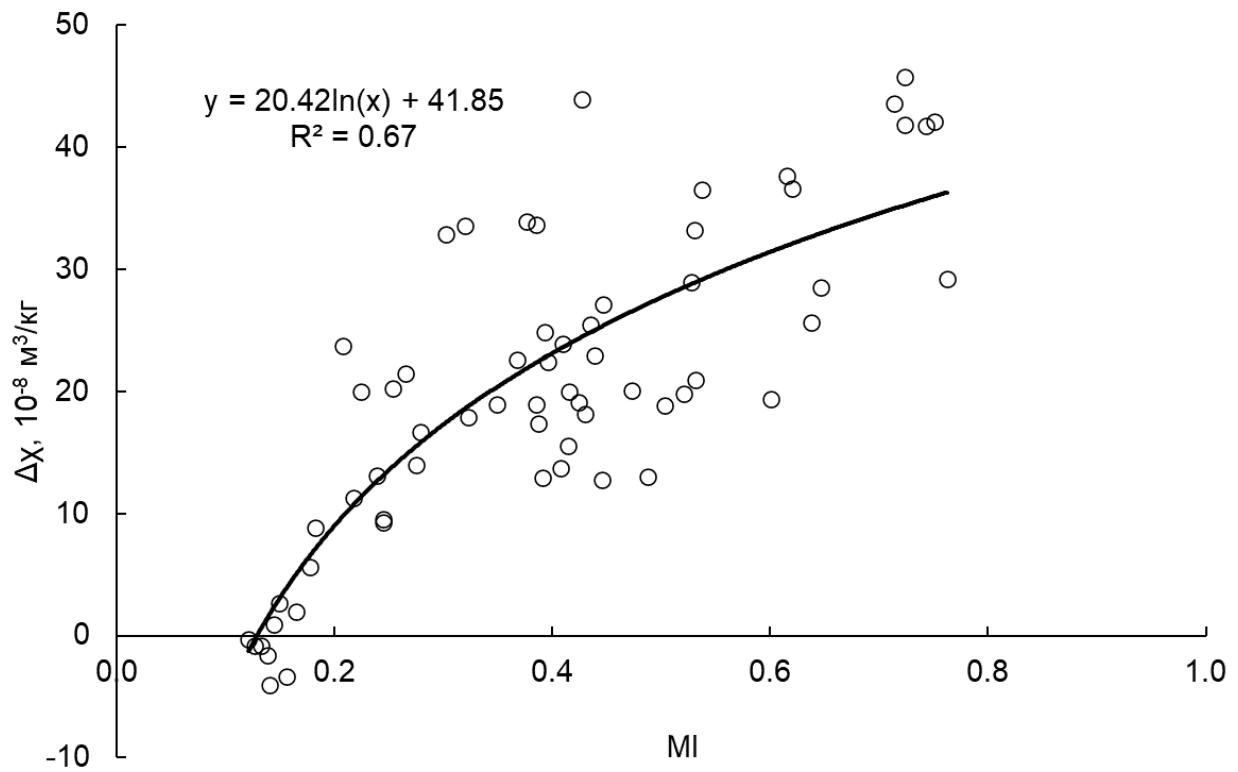
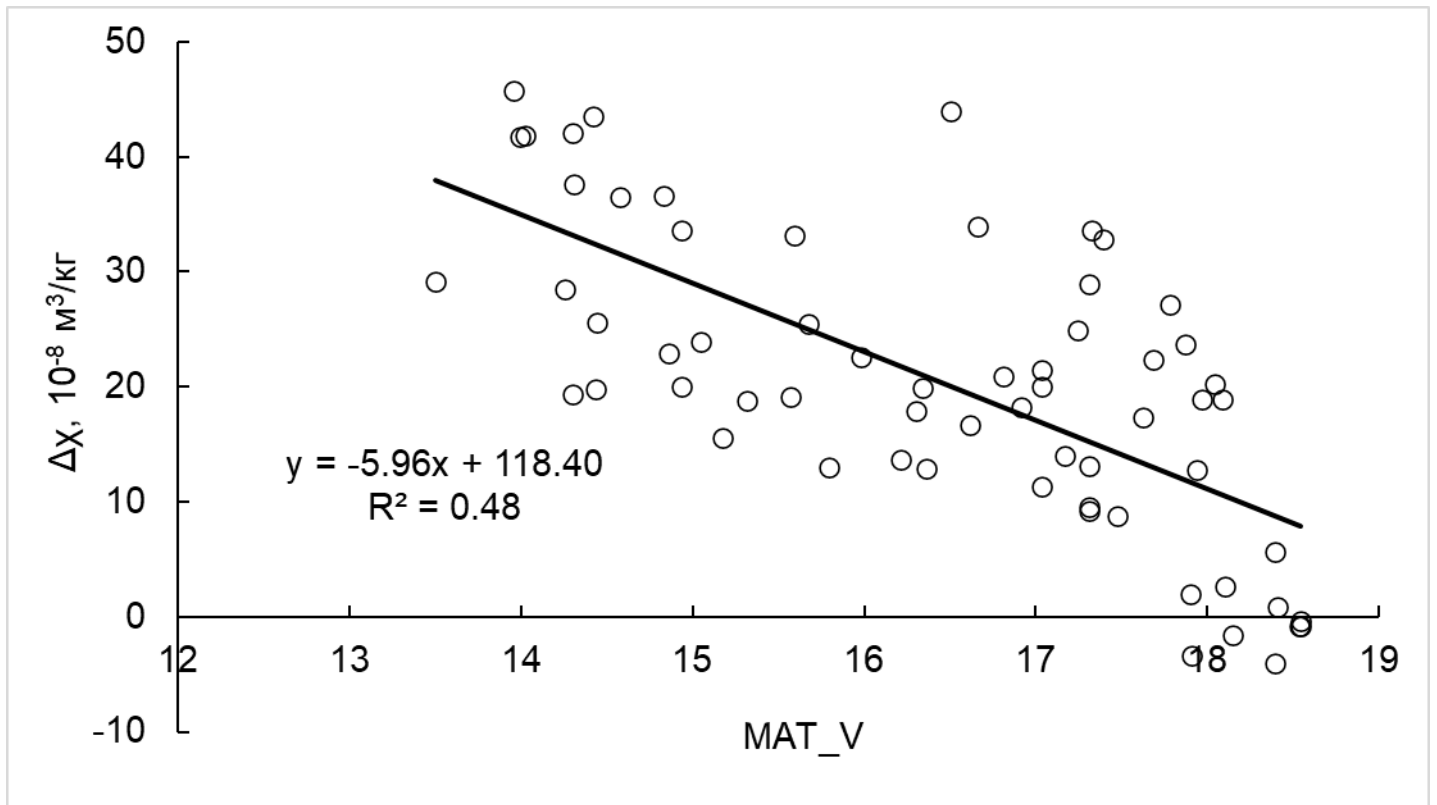


Рисунок 8 – Связь прироста удельной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$) в слое 0-100 см с индексом влажности (MI)



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица 1. Климатические параметры и координаты почв, использованных для изучения гранулометрических фракций

Название образца	Координаты	Тип почвы	MAT	MAP	IDM	WD	MI	AET	PET
2019_T15	52°49'39" N, 52°23'52" E	Чернозем южный	3.7	369	27	457	0.5	391	848
2020_T11	44°15'12" N, 43°16'4" E	Чернозем южный	8.9	433	23	840	0.4	463	1303
2020_T12	44°36'22" N, 42°45'53" E	Чернозем южный	10.3	538	27	514	0.5	448	963
2019_T13	51°49'25" N, 54°41'25" E	Чернозем южный	3.4	348	26	513	0.4	347	860
2020_T16	45°13'22" N, 38°36'2" E	Чернозем южный	10.5	589	29	883	0.4	606	1489
2019_T24	51°52'55" N, 40°21'49" E	Чернозем типичный	5.3	508	33	382	0.6	437	819
2020_T22	46°57'49" N, 38°56'54" E	Чернозем обыкновенный	8.8	510	27	101 1	0.3	504	1514
2019_T22	52°34'45" N, 49°26'29" E	Чернозем обыкновенный	4.4	439	30	373	0.6	404	777
2018_T23	46°16'12" N, 44°47'26" E	Светло- каштановая	8.6	315	17	137 1	0.2	294	1665
2018_T13	48°2'21" N, 46°32'23" E	Светло- каштановая солонцеватая	7.3	303	18	123 8	0.2	273	1511
2019_T3	48°39'43" N, 45°29'4" E	Светло- каштановая	7.2	292	17	106 9	0.2	339	1443
2019_T4	49°3'8" N, 46°46'48" E	Светло- каштановая солонцеватая	7.2	292	17	102 6	0.2	292	1361
2020_T8	45°58'16" N, 44°19'39" E	Светло- каштановая солонцеватая	9.7	343	17	103 8	0.3	344	1382
2018_T19	46°44'47" N, 48°28'19" E	Бурые полупустынные	9.0	160	8	150 0	0.1	205	1705
2018_T17	47°8'39" N, 47°35'46" E	Бурые полупустынные	8.6	178	10	142 0	0.1	227	1648
2018_T15	47°30'53" N, 47°8'51" E	Бурые полупустынные	8.5	217	12	133 5	0.2	245	1580

Примечание: MAP – среднегодовое количество осадков, мм/год; MAP_V и MAP_C – среднее многолетнее количество осадков за теплый и холодные периоды; MAT – среднегодовая температура, °C; IDM – индекс аридности Де Мартона; AET – фактическая эвапотранспирация, мм/год; PET – потенциальная эвапотранспирация, мм/год; WD – индекс дефицита влаги, мм/год; MI – индекс влажности.

Таблица 2. Гранулометрический состав почв, использованных для изучения гранулометрических фракций

Название образца	Слой, см	1-0.25	0.25-0.05	0.05-0.01	0.01-0.005	0.005-0.001	<0.001
2019 T15	0-10	3.18	20.26	31.68	4.2	13.52	27.16
2019 T15	10-20	3	15.04	33.4	2.8	16.48	29.28
2019 T15	20-30	2.67	19.57	23.36	8.2	15.32	30.88
2019 T15	125-150	1.21	20.91	22.32	4.56	15.68	35.52
2020 T11	0-10	0.17	27.99	24.52	7.24	13.64	26.44
2020 T11	10-20	3.4	22.28	20.92	10.4	15.4	27.6
2020 T11	20-30	4.48	16.78	22.92	10.08	14.88	30.36
2020 T11	125-150	3.14	18.18	23.24	4.96	21.36	29.12
2020 T12	0-10	0.12	5.8	18.64	6.8	21.52	47.12
2020 T12	10-20	0.33	5.35	18.4	6.84	22.79	46.29
2020 T12	20-30	0.25	4.41	19	7.54	21.16	47.64
2020 T12	125-150	0.17	6.15	18.72	4.6	20.52	49.84
2019 T13	0-10	1.47	15.89	25.64	8.16	16.32	36.52
2019 T13	10-20	1.19	13.13	22.36	9.88	14.28	39.16
2019 T13	20-30	1.03	12.13	22.8	9.8	14.24	40
2019 T13	125-150	1.14	11.42	26.48	3.68	13.52	43.76
2020 T16	0-10	0.3	2.9	26.56	9.8	14.08	46.36
2020 T16	10-20	0.1	2.66	27.48	9.64	12.6	47.52
2020 T16	20-30	0.2	1.84	27.4	8.04	14.56	47.96
2020 T16	125-150	0.29	6.03	23.76	9.68	16.28	43.96
2019 T24	0-10	0.08	7.96	27.68	10.64	16.48	37.16
2019 T24	10-20	0.08	5.48	26.68	13.68	16.48	37.6
2019 T24	20-30	0.1	4.26	28.76	12.44	17.56	36.88
2019 T24	125-150	0.08	3.68	28.16	5.84	19.32	42.92
2020 T22	0-10	0.12	20.46	19.16	7.28	19.36	27.96
2020 T22	10-20	0.014	13.39	29.24	8.04	18.04	31.28
2020 T22	20-30	0.09	14.95	23.72	5.8	21.08	34.28
2020 T22	150-175	0.03	15.65	24.16	12.16	12.76	35.24
2019 T22	0-10	3	8.38	25.44	9.64	17.4	36.64
2019 T22	10-20	3.23	9.81	26.72	10.16	17.2	32.88
2019 T22	20-30	3.22	8.7	27.36	9.12	17.32	34.28
2019 T22	125-150	2.28	9.48	27.48	9.68	14.2	36.88
2018 T23	0-10	0	10.76	43.08	2.16	32	12
2018 T23	10-20	0	23.44	30.04	2.52	22.68	21.32
2018 T23	20-30	0	23.44	30	5.32	19.72	21.52

Продолжение таблицы 2.

2018 T23	125-150	0	21.2	30.8	13.8	9.96	24.24
2018 T13	0-10	0.52	17.6	46.8	10.28	9.96	14.84
2018 T13	10-20	0.61	20.75	41.8	8.04	9.68	19.12
2018 T13	20-30	0.81	19.19	39.52	5.48	8.88	26.12
2018 T13	125-150	0.12	27.68	23.24	9.68	11.8	27.48
2019 T3	0-10	1.3	30.82	28.84	11.04	5	23
2019 T3	10-20	0.31	31.85	32.92	5.16	10.8	18.96
2019 T3	20-30	0.48	35.64	29.56	5.72	9.76	18.84
2019 T3	125-150	0.11	35.17	27.36	6.74	9.42	20.2
2019 T4	0-10	0.06	30.66	33.28	9.52	13.2	13.28
2019 T4	10-20	0.11	20.65	36.8	6.84	15.28	20.32
2019 T4	20-30	0.02	19.9	34.24	6.32	10.68	28.84
2019 T4	125-150	0.02	34.9	38.52	5.2	7.68	23.68
2020 T8	0-10	1.59	30.81	36.48	5.88	11.6	13.64
2020 T8	10-20	0.36	29.42	34.04	12.04	6.6	17.52
2020 T8	20-30	0.21	25.75	31.76	6.28	11.24	24.76
2020 T8	125-150	0.26	35.6	24.76	5.12	11	23.36
2018 T15	0-10	0.69	89.79	0.5	0.78	0.48	7.76
2018 T15	10-20	0.94	89.02	0.24	1.9	0.14	7.76
2018 T15	20-30	0.89	87.99	1.96	0.36	0.6	8.2
2018 T15	125-150	0.48	73.76	10.8	1	0.2	13.76
2018 T17	0-10	1.15	81.53	2.96	1.76	3.56	9.04
2018 T17	10-20	2.21	79.75	2.56	0.24	2.96	12.28
2018 T17	20-30	1.83	79.21	4.56	0.68	2.68	11.04
2018 T17	125-150	1.8	74.64	0.57	0.99	3.96	18.04
2018 T19	0-10	0.77	92.05	1.04	2.32	0.4	3.92
2018 T19	10-20	0.55	92.29	1.12	0.08	0.4	5.56
2018 T19	20-30	1.03	91.97	0.04	0.16	0.36	6.44
2018 T19	125-150	0.59	92.39	0.84	0.52	0.1	5.84