

УДК 631.4

СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В СТЕПНЫХ ПОЧВАХ ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ РАВНИНЫ, СВЯЗЬ С ПОЧВЕННЫМИ ПРОЦЕССАМИ И ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

© 2024 г. В. В. Малышев^{а, *}, А. О. Алексеев^а^аИнститут физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
ул. Институтская, 2а, Пушкино, Московская область, 142290 Россия

*e-mail: vladmalysheff@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.02.2024 г.

После доработки 06.04.2024 г.

Принята к публикации 10.04.2024 г.

Изучены общее содержание, формы и минералогический состав соединений железа почв лесостепной, степной и полупустынной зон от центрально-черноземных районов до Прикаспийской низменности и от Южного Урала до Керченского пролива. В исследование включены черноземы ($n = 40$) (Chernozems), каштановые ($n = 15$) (Kastanozems), солонцы ($n = 7$) (Solonetz), бурые полупустынные ($n = 7$) (Calcisols). На основании результатов выявлены характерные особенности распределения общего содержания железа, масс-баланса ($\tau_{\text{Fe,Zr}}$), форм соединений железа, его магнитной восприимчивости (χ) и минералогии в профилях почв. Распределение $\tau_{\text{Fe,Zr}}$ в исследуемых почвах отражает процессы и условия почвообразования, а также литологические особенности. Для более детального понимания процесса преобразований соединений железа в степных почвах изучены гранулометрические фракции (<2, 2–5, 5–10, 10–50 мкм) методом мессбауэровской спектроскопии и магнитной восприимчивости на примере чернозема выщелоченного, темно-каштановой, светло-каштановой солонцеватой и бурой полупустынной почвы. Показано, что большая доля Fe^{3+} в составе илистой фракции содержится в высокодисперсных оксидах и гидроксидах в суперпарамагнитном состоянии. В гумусово-аккумулятивных горизонтах степных почв фиксируется сокращение доли Fe^{2+} в алюмосиликатах в связи с процессами выветривания. Выявленная взаимосвязь отношения гетит/(гематит + гетит) в гумусово-аккумулятивных горизонтах почв с климатическими параметрами позволяет использовать его в дальнейшем при палеоклиматических реконструкциях. Мессбауэровской спектроскопией фиксируется значительное увеличение содержания несиликатного железа в гумусово-аккумулятивных горизонтах степных почв по сравнению с почвообразующей породой, что является важным подтверждением процесса формирования оксидов железа в ходе почвообразования. При сравнении методов определения 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.

Ключевые слова: гетит, гематит, магнитная восприимчивость, мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0032180X24090048, EDN: WMBOYG

ВВЕДЕНИЕ

Железо вовлечено во многие почвенные процессы, характерные для степной зоны (гумусоаккумуляция, оксидогенез, солонцеобразование, иллювиирование, выщелачивание и т.д.). Важными факторами, которые определяют геохимическое поведение железа в почвах, являются его широкая распространенность, подвижность (обусловленная 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 [53].

Поведение соединений железа в почвах тесно связано с физическими, химическими и биологическими процессами, происходящими в ней [27, 55]. Факторы, сопряженные с этими процессами, могут

существенно повлиять на относительное присутствие различных форм железа и, в свою очередь, на доступность железа как важного микроэлемента для живых организмов. Для них доступность железа в степной зоне может быть ограничена растворимостью и медленной кинетикой растворения железосодержащих минеральных фаз, что особенно характерно для нейтральных или щелочных сред, таких как карбонатные почвы [39]. До настоящего времени некоторые аспекты, связанные с биогеохимией железа в почвах степной зоны, изучены недостаточно и актуально получение более подробных знаний о процессах формирования соединений железа в почвах.

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 железа. Спектроскопия диффузного отражения позволяет определить относительное содержание гематита и гетита, но при определенных условиях и доминировании этих оксидов железа в почве [46, 59]. Также 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 содержание высококоэрцитивных минералов (гематита + гетит), но при количественном определении минералов возникают ошибки, из-за сложности перевода используемых значений в абсолютные концентрации [33, 50]. Для детального изучения минералогии и соотношения этих минералов с целью палеоклиматических реконструкций применяются дорогостоящие криогенные магнетометры [35]. Точное определение соотношения гетит/гематит в почвах стандартными минералогическими методами затруднено. Содержание гетита и гематита в почве часто ниже пределов обнаружения рентгенодифрактометрического метода [36], а их выделение в составе магнитных фракций из почв затрудняется антиферромагнитными свойствами данных минералов, поэтому для идентификации гетита и гематита лучше подходит мессбауэровская спектроскопия.

Мессбауэровская спектроскопия является информативным методом изучения почвенных компонентов и, в частности, определения характеристик оксидов и гидроксидов железа, в том числе для плохо кристаллизованных [9, 18, 48, 49]. Также мессбауэровская спектроскопия в почвоведении применяется для получения характеристик,

важных для определения степени окисления атомов железа в минералах, поскольку большинство методов не способны различать Fe^{2+} и Fe^{3+} , а химические анализы часто приводят к ненадежным результатам из-за окислительных или восстановительных побочных эффектов. Среди сверхтонких параметров изомерный сдвиг (δ_{Fe}) 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.

Раньше считалось, 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 [10, 15]. Однако в дальнейшем использование комплекса методов магнитной минералогии, геохимии и микробиологии продемонстрировало связь содержания магнитных минералов с биоклиматическими условиями почвообразования в степной зоне. В частности, изучение почв геохимически сопряженных ландшафтов отразило связь состояния соединений железа в почвах с ландшафтно-климатическими условиями. Была показана ведущая роль диссимилаторных железоредукторов в образовании супердисперсного биогенного магнетита в степных почвах и в формировании, в связи с этим профиля магнитной восприимчивости и намагниченности почв [2, 3, 8].

В степных почвах Восточно-Европейской равнины распространены следующие оксиды и гидроксиды железа: магнетит (Fe_3O_4), маггемит ($\gamma-Fe_2O_3$), гематит ($\alpha-Fe_2O_3$), гетит ($\alpha-FeOOH$), лепидокрокит ($\gamma-FeOOH$), ферригидрит ($Fe_5O_3(OH)_9$ или $Fe_5NO_8 \cdot 4H_2O$) [1–3, 12, 43]. По своей природе они могут быть образованы в ходе почвообразования, унаследованными от почвообразующей породы, а также привноситься в почву в результате техногенного загрязнения и космических выпадений. Основными параметрами, позволяющими определить происхождение минералов железа, выступают: форма и размер кристаллов, магнитные характеристики, приуроченность к гранулометрическим фракциям. Образование и стабильность различных минералов железа зависят от почвенно-климатических условий, таких как содержание влаги, окислительно-восстановительный потенциал (Eh), pH, присутствие органических лигандов, температура почвы и сезонные колебания этих параметров [2, 39, 47, 55].

В исследованиях, посвященных минералогии соединений железа степных почв [3, 2, 17, 12, 43], большое внимание уделялось формированию ферримагнетиков магнетита и маггемита. При этом их содержание составляет в почвах, как правило, не более 0.03% от общего количества железа [2, 24].

Несмотря на незначительное содержание, именно с новообразованием этих минералов связывают высокую магнитную восприимчивость гумусовых горизонтов автоморфных почв. Образование магнетита в степных почвах, как было указано ранее, связывают с диссимиляторными железовостанавливающими бактериями [2]. Новообразованный мелкодисперсный магнетит со временем может окислиться до маггемита [58]. Наиболее широко в степных почвах представлены гетит и гематит. Считается, что их образование происходит в конкурентных условиях среды. Гетит образуется из любого источника железа через раствор [52, 55]. Гематит формируется путем превращения (включая дегидратацию) ферригидрита, даже в присутствии избытка воды [21].

Содержание и формы железосодержащих минералов, а также магнитные свойства почв относят к числу информативных показателей используемых в палеопочвоведении. Магнитные свойства почв и пород являются важным архивом климатических условий и одним из показателей, широко используемых в палеоэкологических исследованиях для реконструкции уровня атмосферных осадков в различные исторические и геологические эпохи, чаще всего для палеопочв четвертичного периода. Формирующаяся в почве более высокая магнитная восприимчивость по сравнению с исходным материалом объясняется новообразованием магнитных железосодержащих минералов, которые считаются специфическим результатом почвообразовательного процесса [2, 25, 30–32, 34, 37, 41, 42, 44, 45]. Содержание почвенного магнетита используется как “магнитная запись” о предшествующих условиях окружающей среды степей и позволяет получать количественные реконструкции климата, а также количественно оценивать сдвиг природной границы на протяжении позднего голоцена на юге Восточно-Европейской равнины, обусловленного климатическими вариациями [2, 5, 20, 23, 24]. Однако следует учитывать и другие оксиды и гидроксиды железа, которые более важны с точки зрения общего объема минералов железа в почвах.

Цель работы – изучение содержания, форм и соединений железа, а также изменения его валентного состояния в связи с процессами почвообразования в различных типах степных почв. Проведено сравнение двух методов определения содержания несилкатного железа с помощью химической вытяжки Мера–Джексона и мессбауэровской спектроскопии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Изучены почвы южной части Восточно-Европейской равнины, собранные в ходе маршрутных исследований последних лет и охватывающие лесостепную, степную и полупустынную зону от

центрально-черноземных районов до Прикаспийской низменности и от Южного Урала до Керченского пролива: черноземы ($n = 40$) (Chernozems), каштановые ($n = 15$) (Kastanozems), солонцы ($n = 7$) (Solonetz), бурые полупустынные ($n = 7$) (Calcisols). Почвообразующими породами для черноземов, каштановых и солонцов, как правило, являются лёссы и лёссовидные суглинки. Бурые полупустынные сформированы на морской террасе позднечетвертичного периода, состоящей из суглинков, глин и песков [6, 23]. Отбор проб выполнялся на водораздельных территориях с помощью почвенного бура. Отбирали средний образец почвы из трех скважин на расстоянии 1 м друг от друга до почвообразующей породы по слоям через 10 см.

Валовой химический анализ определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Bruker Jaguar S6. Анализ проводили по методике измерений массовой доли элементов и оксидов в таблетированных пробах, составленной на основе государственных стандартных образцов (ООКО, СП). Для определения форм соединений железа и его валентного состояния использовали метод мессбауэровской спектроскопии (МС), измерения проводили на спектрометре MS-1104Em при комнатной температуре, при 90 К в азотном криостате, а также после прокалывания при 900°C. Модельную расшифровку и анализ мессбауэровских спектров осуществляли в программе Univem MS, изомерные химические сдвиги определяли 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-Келли)-тест. Полуколичественную оценку содержания основных групп глинистых минералов в составе илистой фракции осуществляли по методу Бискайя. Результаты минералогического анализа в дальнейшем использовали при подборе модели для обработки спектров МС.

Магнитные свойства почв и гранулометрических фракций изучали с помощью показателя удельной магнитной восприимчивости χ ($10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$), измеренного на приборе Kappabridge KLY-2.

Формы железа определены в соответствии с классификацией, предложенной Зонном [15]. Валовое (общее) содержание железа ($\text{Fe}_{\text{вал}}$), силикатное

($Fe_{вал} - Fe_D$) и несиликатное (Fe_D), извлекаемое из почвы методом Мера и Джексона, аморфное железо (Fe_0) определялось методом Тамма [14, 15]. 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 проводили в образцах, прокаленных при 900°C [8, 9]. В ходе высокотемпературной обработки все свободное железо переходит в гематит, содержание которого уверенно определяется по спектрам МС.

Для более детального понимания процесса преобразований соединений железа в степных почвах провели исследования образцов гранулометрических фракций (<2, 2–5, 5–10, 10–50 мкм) методом МС и магнитной восприимчивости на примере чернозема выщелоченного (Luvic Chernozem), темно-каштановой (Haplic Kastanozem), светло-каштановой солонцеватой (Haplic Kastanozem (Endosalic, Cambic)) и бурой полупустынной почвы (Luvic Calcisol (Endosalic)). Илстую фракцию (<2 мкм) выделяли методом отмучивания с разделением остатка на фракции различного гранулометрического размера (2–5, 5–10, 10–50 мкм).

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

$$\tau_{j,w} = \frac{C_{j,w}C_{i,p}}{C_{j,p}C_{i,w}} - 1,$$

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 [26, 56, 61].

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 [56], а колебания Zr по профилю 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 говорят о потере массы (т.е. истощении) элемента j по отношению к исходному материалу. Так как формула предполагает расчет относительно исходного материала, определить баланс массы в почвообразующей породе не представляется возможным. Балансовые изменения массы представляют собой соотношения и не имеют единиц измерения.

Взаимосвязь между фазами железа и гранулометрическим составом оценивали корреляционным анализом (коэффициент Пирсона) в среде программирования R (версия 4.3.1). Уровень значимости (α) для корреляционного анализа составил ≤ 0.05 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки изменения удельной магнитной восприимчивости (χ) и общего содержания железа (Fe_2O_3) в исследуемых почвах проведен анализ профильного распределения (рис. 1a, 1b). 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. Корреляционный анализ показал (рис. S1), 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.

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) $\times 10^{-8}$ м³/кг), а наибольшие к верхним горизонтам ((40–90) $\times 10^{-8}$ м³/кг). В бурых полупустынных почвах значения по профилю изменяются незначительно от 7 $\times 10^{-8}$ до 8 $\times 10^{-8}$ м³/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 [2]. Повышенное варьирование общего содержания железа и χ в почвообразующих породах черноземов и каштановых, обусловлено обширной территорией исследования, включающей не только лёссовидные суглинки, но и глинистые морские отложения и песчаники [23, 38].

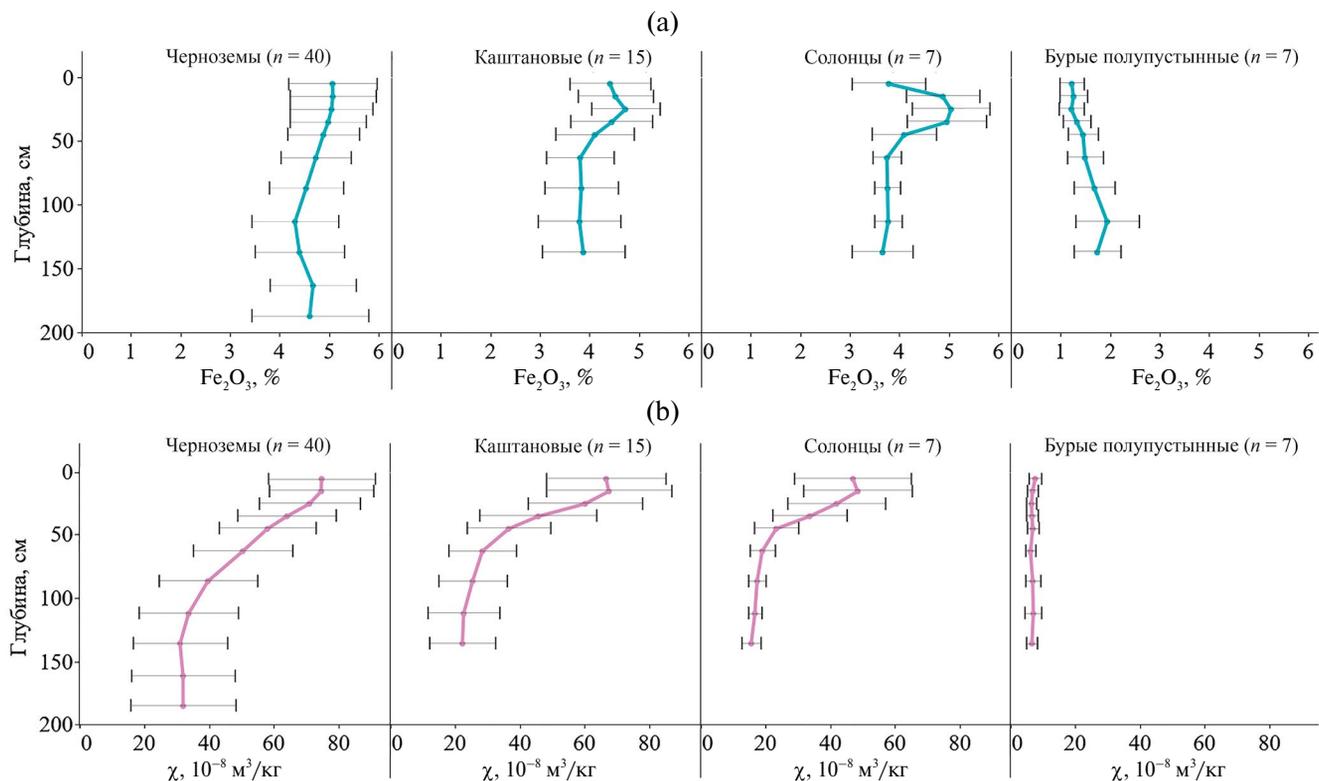


Рис. 1. Профильное распределение общего содержания железа (Fe_2O_3) и удельной магнитной восприимчивости (χ) со стандартным отклонением в степных почвах.

Для оценки перераспределения железа в профиле исследуемых почв был рассчитан геохимический баланс массы (τ) (рис. 2). 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. Резкое увеличение $\tau_{\text{Fe,Zr}}$ в профиле солонцов является результатом зависимости соединений железа от условий почвообразования и от степени выраженности солонцового процесса [7]. 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 [8, 24]. 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 верхние горизонты. 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.

Распределение железа в профиле степных почв определяется гранулометрическим составом, а именно илистой фракцией и фракцией тонкой пыли, так как в них Fe находится в составе алюмосиликатных минералов, оксидов и гидроксидов железа. При этом в черноземах и каштановых почвах фиксируется увеличение валового содержания Fe_2O_3 в гумусово-аккумулятивном горизонте на 0.4–0.6%, без увеличения содержания илистой фракции и фракции мелкой пыли. В солонцах накопление не фиксируется, так как железо перемещается из гумусово-аккумулятивного горизонта в солонцовый в результате элювиально-иллювиального распределения ила. В бурых полупустынных

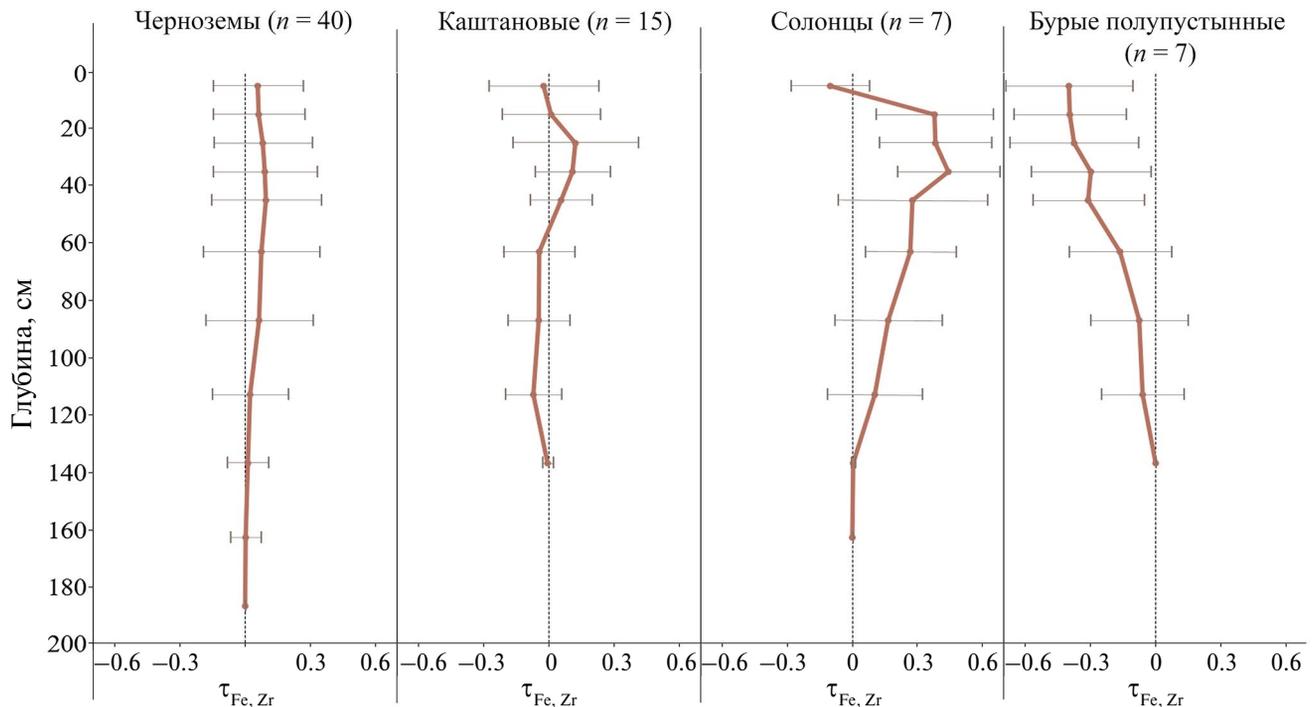


Рис. 2. Баланс массы (τ) для общего содержания железа относительно Zr со стандартным отклонением в степных почвах.

аккумуляции также нет. В черноземах и каштановых почвах накопление связано с процессами формирования несиликатных форм железа в верхней части профиля. Удельная магнитная восприимчивость показывает, что процесс формирования ферромагнитных минералов приурочен к гумусово-аккумулятивным горизонтам степных почв и является отражением биоклиматических условий их формирования. Так, максимальные значения χ приурочены к черноземам, развитым в условиях, где среднегодовое количество осадков составляет 450–600 мм/год, солонцы и каштановые – 200–400 мм/год, бурые полупустынные – 150–220 мм/год. Эти 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, в связи с этим железо может переходить в раствор и активно вовлекаться в биогеохимический круговорот,

накапливаясь в гумусовых горизонтах степных почв [16, 28, 40, 51].

По результатам МС в исследуемых почвах железо находится в трехвалентном состоянии, которое составляет 80–90%, соответственно доля Fe^{2+} составляет 10–20% (рис. 3а). 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+} от валового 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 климатом (осадками и температурой), составом органического вещества, реакцией среды (pH) и окислительно-восстановительным потенциалом почв (Eh). На основе

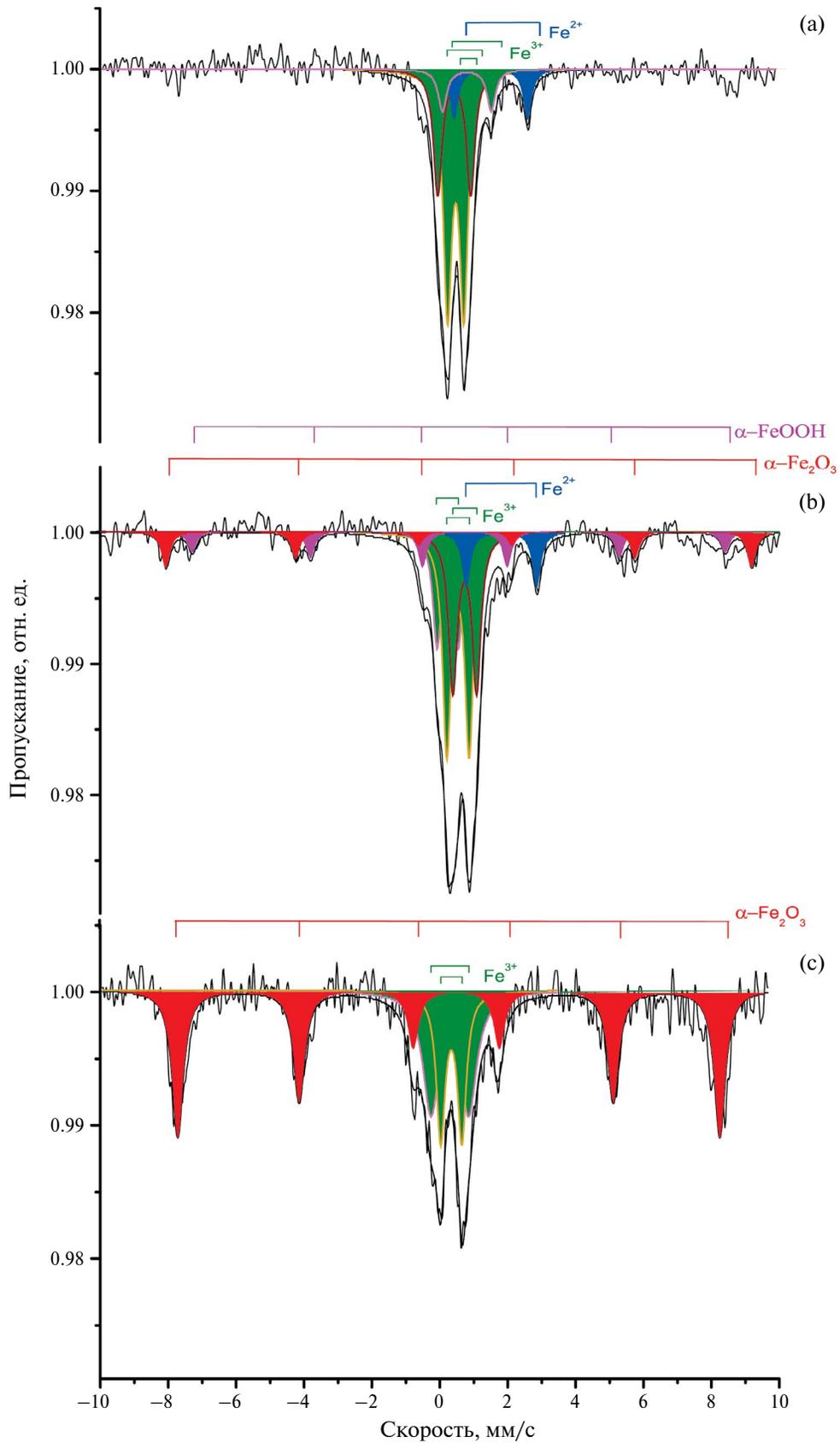


Рис. 3. Мессбауэровские спектры почв: комнатная температура (а), температура жидкого азота (90 К) (б), после прокаливании при 900°C (с).

изложенного выше можно заключить, что уменьшение значений $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ в гумусово-аккумулятивном горизонте от бурых полупустынных почв к черноземам отражает интенсивность выветривания алюмосиликатных минералов. По данным корреляционного анализа, отношение $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ положительно коррелирует с содержанием илистой фракции (<0.001 мм), фракцией мелкой ($0.001-0.005$ мм), средней пыли ($0.005-0.01$ мм) и крупной пыли ($0.01-0.05$ мм), следовательно возможные трансформации соединений железа будут связаны именно с этими фракциями.

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 прокаливании $900^{\circ}C$ на мессбауэровских спектрах четко фиксировался секстет гематита ($H_{эф} = 494$ кЭ) с площадью $40-60\%$ (рис. 3с), вклад от дублета Fe^{3+} , которому соответствуют высокодисперсные гидроксиды уменьшился. Следовательно, высокотемпературная обработка привела к тому, что все несиликатное железо перешло в крупнокристаллический гематит. На основе полученных данных можно заключить, что доля железа в составе оксидов и гидроксидов по данным МС 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.

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, 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 химических вытяжек подтверждают выводы, которые были сделаны другими авторами [15].

Поведение железа и его форм в профиле почв зависит от распределения железосодержащих минералов в гранулометрических фракциях как было показано выше. В связи с этим проведены детальные исследования мессбауэровских спектров

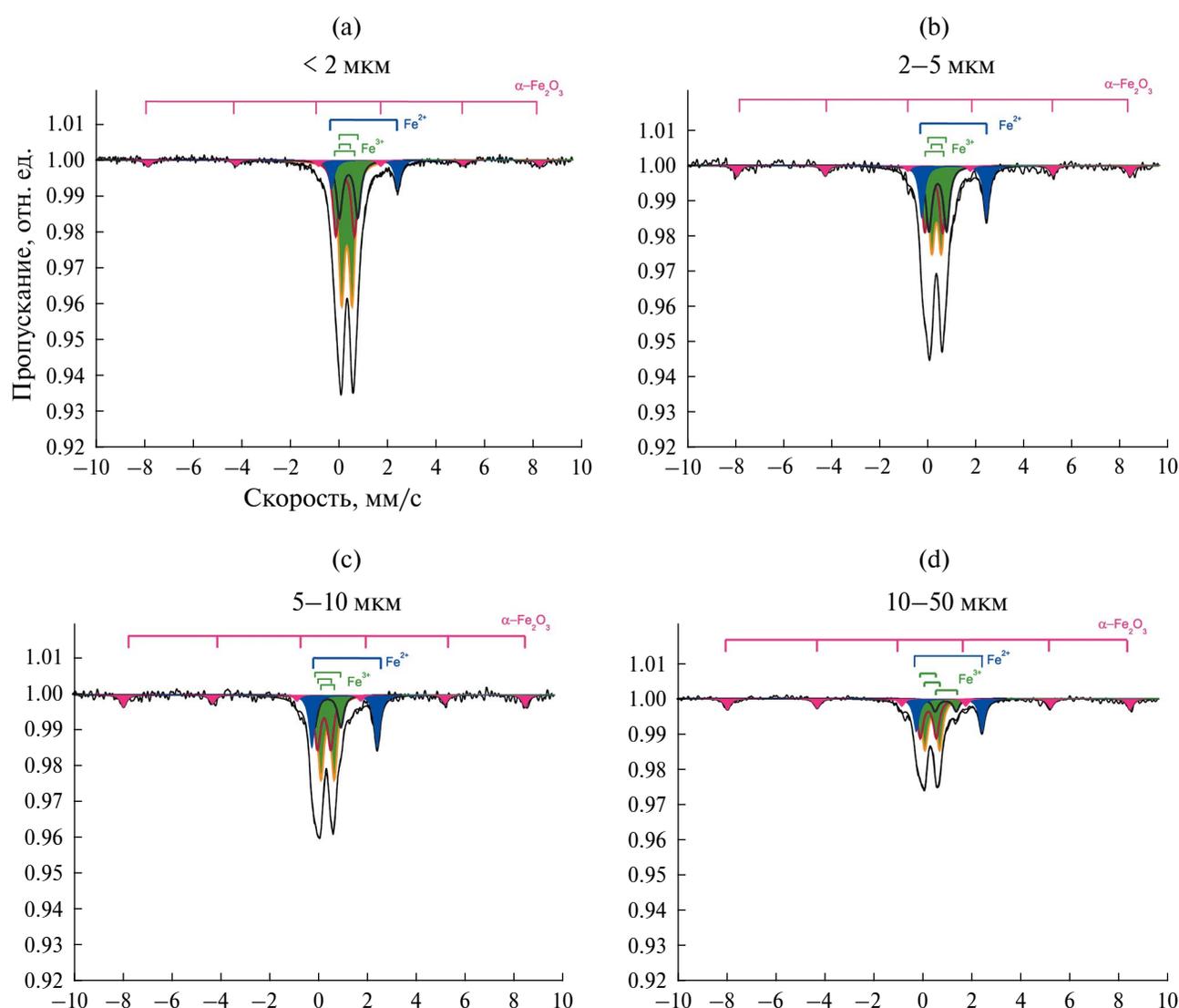
фракций и определен вклад разных гранулометрических фракций в общую магнитную восприимчивость гумусово-аккумулятивных горизонтов и почвообразующих пород для выборочных почв (чернозем выщелоченный, темно-каштановая, светло-каштановая солонцеватая, бурая полупустынная).

Основной вклад от 20 до 40% в удельную магнитную восприимчивость гумусово-аккумулятивного горизонта чернозема выщелоченного, темно-каштановой и светло-каштановой солонцеватой почвы вносит χ фракции крупной ($10-50$ мкм) и мелкой пыли ($2-5$ мкм), а также илистой фракции (<2 мкм) (табл. 1). При этом в почвообразующих породах вклад χ от илистой фракции и фракции мелкой пыли снижается, а от средней ($5-10$ мкм) и крупной пыли, а также мелкого песка ($50-250$ мкм) увеличивается. В бурой полупустынной почве наибольший вклад χ до 25% от фракции мелкого песка и средней пыли. В почвообразующей породе бурой полупустынной почвы основной вклад в χ вносят илестая фракция, фракции крупной пыли и среднего-крупного песка (>250 мкм). Полученные данные показывают перераспределение магнитного сигнала в ходе почвообразования в гранулометрических фракциях чернозема выщелоченного, темно-каштановой и светло-каштановой солонцеватой почвы, связанного, в первую очередь, с процессом оксидогенеза ферримагнитных минералов. Данный процесс приводит к формированию дисперсных форм магнетита [2–4], ассоциированного с глинистой матрицей в илестой фракции и фракции мелкой пыли. Также может происходить поступление микровключений сильномагнитного минерала в состав илестой фракции и тонкой пыли при дроблении крупноблочного материала почв [17]. Высокий вклад χ фракции крупной пыли определяется, по-видимому, ее наследуемостью от почвообразующей породы. В бурых полупустынных почвах процесс оксидогенеза железа выражен слабо, соответственно полученное перераспределение магнитного сигнала в них может определяться неоднородностью материала.

Спектры исследуемых гранулометрических фракций получены при комнатной температуре и представляют собой суперпозицию линий дублетов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Помимо этих дублетов отмечается секстет, являющийся типичным для почвенного гематита ($H_{эф} = 510$ кЭ) [60]. На спектрах хорошо фиксируется, что с увеличением размера фракций уменьшается общее содержание железа и увеличивается доля Fe^{2+} (рис. 4). В среднем отношение $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ увеличивалась от 0.1 до 0.3 от илестой к крупнопылевой фракции. Следовательно, илестую фракцию можно считать наиболее окисленной частью степных почв, так как она содержит наименьшее количество Fe^{2+} . В связи с двумя

Таблица 1. Вклад χ гранулометрических фракций в общую удельную магнитную восприимчивость исследованных почв, %

| Почва | Слой, см | Содержание фракции (мкм), % | | | | | |
|--------------------------------|----------|-----------------------------|-----|------|-------|--------|------|
| | | <2 | 2–5 | 5–10 | 10–50 | 50–250 | >250 |
| Чернозем выщелоченный | 0–10 | 44 | 21 | 4 | 23 | 7 | 2 |
| | Порода | 31 | 3 | 29 | 24 | 6 | 6 |
| Темно-каштановая | 0–10 | 44 | 16 | 8 | 22 | 9 | 1 |
| | Порода | 22 | 6 | 11 | 30 | 25 | 6 |
| Светло-каштановая солонцеватая | 0–10 | 40 | 17 | 8 | 28 | 7 | 0 |
| | Порода | 28 | 5 | 5 | 36 | 26 | 0 |
| Бурая полупустынная | 0–10 | 14 | 13 | 25 | 11 | 26 | 12 |
| | Порода | 28 | 7 | 13 | 24 | 9 | 19 |

**Рис. 4.** Мессбауэровские спектры илистой фракции (а), мелкой (б), средней (с) и крупной пыли (д).

последними утверждениями илестые фракции изучены подробнее.

Обработка мессбауэровских спектров илестых 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 К) привела к увеличению линий секстета, которое связано с наличием в образцах гетита ($H_{эф} = 470$ кЭ) и гематита ($H_{эф} = 525$ кЭ) в суперпарамагнитном состоянии и размером частиц 10–15 нм (рис. 3). Магнетит и маггемит в исследуемых образцах не обнаружены, так как их содержание в степных почвах составляет не более 0.03% от общего количества железа [2, 44], что не позволяет их обнаружить с помощью МС в образцах напрямую (без выделения магнитной фракции).

На основе данных минералогического состава и предварительной программной обработки мессбауэровских спектров илестой фракций применяли четырехдублетную и двухсекстетную модели. Так, Fe^{2+} может находиться в октаэдрическом окружении хлорита (I), а Fe^{3+} – в структуре иллита (II), смектита (III) и в составе высокодисперсной гидроокиси железа (IV). Минералы каолининовой группы обычно содержат незначительное количество изоморфного железа, поэтому при составлении расчетной модели они не учитывались.

Большая часть Fe^{3+} в илестой фракции исследуемых почв содержится в составе высокодисперсных гидроксидов в суперпарамагнитном состоянии и в слабоокристаллизованных формах соединений

железа (табл. 2). Илестые фракции верхних горизонтов 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+} в составе 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 [2]. В зависимости от окислительно-восстановительных условий, присутствия органического вещества и воды, Fe^{2+} окисляется и формирует слабоокристаллизованные высокодисперсные гидроксиды хорошо окристаллизованного гематита. Но при этом важно учитывать, что подобным путем возможно возникновение и других минералов железа, таких как магнетит. 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 [19].

Содержание гетита в илестой фракции чернозема и каштановых почвах изменяется в диапазоне от 9 до 14%. Для всех изученных почв, кроме бурой полупустынной характерно увеличение содержания гематита в гумусово-аккумулятивных горизонтах относительно почвообразующей породы. В бурых полупустынных почвах содержание гетита

Таблица 2. Содержание фаз железа в илестых фракциях исследуемых почв по результатам мессбауэровской спектроскопии ($t = 90$ К), % от общей площади спектра

| Фаза соединений железа | Чернозем выщелоченный | | Темно-каштановая | | Светло-каштановая солонцеватая | | Бурая полупустынная | | Параметры мессбауэровского спектра | | |
|------------------------|-----------------------|--------|------------------|--------|--------------------------------|--------|---------------------|--------|------------------------------------|-----------------|---------------|
| | 0–10 см | порода | 0–10 см | порода | 0–10 см | порода | 0–10 см | порода | δ , мм/с | Δ , мм/с | $H_{эф}$, кЭ |
| Fe^{2+} , (I) | 4.2 | 5.2 | 4.5 | 9.2 | 8.8 | 10.3 | 12.3 | 14.4 | 1.26 | 2.79 | – |
| Fe^{3+} , (II) | 3.7 | 6.7 | 7.7 | 7.2 | 5.9 | 7.1 | 10.2 | 11.4 | 0.33 | 0.73 | – |
| Fe^{3+} , (III) | 1.6 | 7.3 | 0 | 6.8 | 0 | 5.2 | 0 | 0 | 0.46 | 0.43 | – |
| Fe^{3+} , (IV) | 71.4 | 64 | 64.5 | 57.1 | 65.4 | 54.7 | 59.7 | 56.4 | 0.46 | 0.56 | – |
| α - Fe_2O_3 | 8.2 | 3.2 | 10.9 | 5.7 | 10.6 | 10.8 | 10.3 | 9.9 | 0.47 | –0.19 | 525 |
| α - $FeOOH$ | 11 | 13.6 | 12.6 | 14 | 9.3 | 11.9 | 7.6 | 7.9 | 0.47 | –0.25 | 470 |
| Gt/(Hm+Gt) | 0.57 | 0.81 | 0.54 | 0.71 | 0.47 | 0.52 | 0.42 | 0.44 | – | – | – |

Примечание. I – Fe^{2+} в октаэдрическом окружении хлорита. II, III, IV – Fe^{3+} в структуре иллита, смектита и в составе высокодисперсного гидроксида железа соответственно. δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, $H_{эф}$ – эффективное магнитное поле.

ниже (7–8%), а содержание гематита не изменяется по профилю и не превышает 10%. Определение количественного содержания гетита и гематита, позволило рассчитать отношение гетит/(гематит + гетит), далее – $Gt/(Hm + Gt)$, которое используется как показатель связанный с климатическими параметрами [42, 54, 57]. Данное отношение уменьшается от 0.57 до 0.42 (табл. 2) в верхнем слое исследуемых почв от черноземов к бурым полупустынным почвам, при соответственном снижении количества среднегодовых осадков в этих же почвах от 540 до 180 мм/год и повышении среднегодовой температуры от 7 до 8.5°С. Отношение $Gt/(Hm + Gt)$ основано на том, что образование этих минералов в ходе педогенеза происходит в конкурентных условиях среды [29, 42]. Нехватка воды и высокая температура способствуют превращению ферригидрита ($Fe(OH)_3$) (α - $FeOOH$) в гематит (α - Fe_2O_3) – форму железа, более устойчивую и менее подвижную в почвах [21, 54]. Предполагается, что ферригидрит является необходимым предшественником образования гематита по твердофазному механизму, который до конца не изучен. Превращению ферригидрита в гематит явно способствуют щелочные значения рН, повышенная температура и низкая активность воды [57]. По данному пути формирования ферригидрит не всегда трансформируется именно в гематит, возможно и образование гетита. В отличие от гематита образование гетита из ферригидрита как в кислой, так и в щелочной средах

включает фазу растворения ферригидрита с последующим осаждением гетита из раствора.

В связи с полученными данными можно предположить, что во всех исследованных почвах кроме бурой полупустынной в верхнем слое формирования гематита в илистой фракции преобладает над формированием гетита, чему способствуют щелочные значения рН, уменьшение влажности и повышенная температура [6]. Следовательно, для степных почв становится возможным использование отношения $Gt/(Hm + Gt)$, как палеоклиматического показателя для реконструкции осадков. Однако требуется дальнейшая проверка данного показателя в дополнительных исследованиях с учетом результатов для погребенных почв.

Сравнение двух методов определения несиликатного железа (рис. 5) показало, что с помощью МС фиксируется содержание железа в несколько раз больше, чем при обработке реактивом Мера–Джексона. Максимальные различия возрастают в гумусово-аккумулятивных горизонтах, для которых выявлено накопление новообразованных оксидов и гидроксидов железа. При этом 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

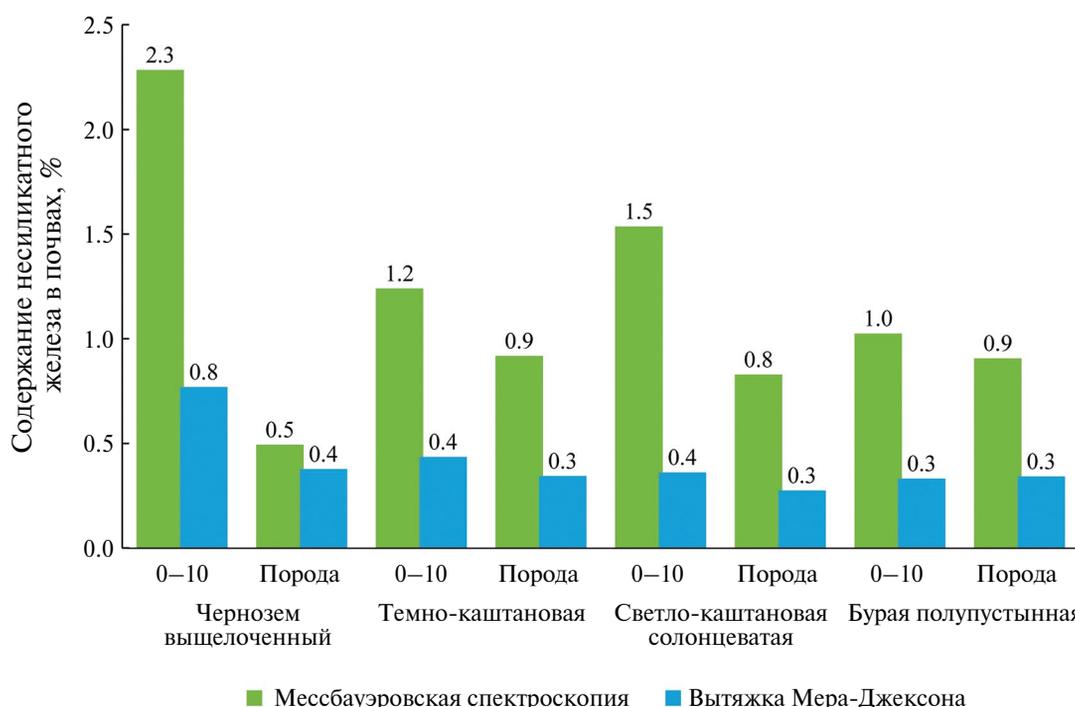


Рис. 5. Содержание несиликатного железа в почвах (валовое, %), полученное с помощью мессбауэровской спектроскопии и вытяжки Мера–Джексона.

супердисперсных оксидов и гидроксидов железа с глинистыми минералами или агрегатами, которые выступают протекторами при химической обработке. Выход железа в вытяжку сильно зависит от размера минеральных частиц, строения кристаллической решетки, степени гидратированности оксидов и гидроксидов, наличия примесей [10, 11, 13]. Соответственно вытяжка Мера–Джексона отражает реакцию железосодержащих соединений на изменение окислительно-восстановительных условий [9], а не реальное содержание несиликатных форм железа. Таким образом, действие химических вытяжек целесообразно контролировать методами минералогического анализа, желателен применение мессбаэровскую спектроскопию, позволяющую получить более полную картину о состоянии соединений железа в почвах [49, 57, 60].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что соединения железа в степных почвах являются важным показателем, изменяющимся в зависимости от условий почвообразования. Распределение железа в профиле степных почв определяется гранулометрическим составом, а именно илистой фракцией и фракцией тонкой пыли, так как в них Fe находится в составе алюмосиликатных минералов, оксидов и гидроксидов. В солонцах наблюдается перемещение железа из гумусово-аккумулятивного горизонта в солонцовый в результате элювиально-иллювиального распределения ила. В бурых полупустынных накопления 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 оксидов железа гематита и частично магнетита. Это подтверждается наличием во многих гранулометрических фракциях (<2, 2–5, 5–10, 10–50 мкм) гематита (с площадью секстета 5–10%), несомненно вносящего вклад в магнитную восприимчивость почв и почвообразующих пород. Распределение $\tau_{Fe,Zr}$ в исследуемых почвах отражает процессы выноса и привноса Fe связанного с типом почвообразования, а также литологическими особенностями.

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.

Мессбаэровская спектроскопия и вытяжка Мера–Джексона, подтверждают 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, определенное методом мессбаэровской спектроскопии, значительно превышает результаты, полученные вытяжкой Мера–Джексона, особенно для гумусово-аккумулятивных горизонтов почв, где выявлено накопление новообразованных высокодисперсных оксидов и гидроксидов железа. Рекомендуются учитывать полученные данные при использовании химической вытяжки Мера–Джексона для определения несиликатных форм железа и по возможности контролировать ее действие дополнительными методами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 24-24-00244).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

При подготовке настоящей работы авторы не использовали инструменты искусственного интеллекта. Авторы берут на себя полную ответственность за содержание публикации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0032180X24090048>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев А.О., Алексеева Т.В. О формировании лепидокрокита в почвах // Почвоведение. 2000. № 10. С. 1203–1210.
2. Алексеев А.О., Алексеева Т.В. Оксидогенез железа в почвах степной зоны. М.: ГЕОС, 2012. 204 с.

3. *Алексеев А.О., Алексеева Т.В., Махер Б. А.* Магнитные свойства и минералогия соединений железа в степных почвах // Почвоведение. 2003. № 1. С. 62–74.
4. *Алексеев А.О., Ковалевская И.С., Моргун Е.Г., Самойлова Е.М.* Магнитная восприимчивость почв сопряженных ландшафтов // Почвоведение. 1988. № 8. С. 27–35.
5. *Алексеев А.О., Калинин П.И., Алексеева Т.В.* Почвенные индикаторы параметров палеоэкологических условий на юге Восточно-Европейской равнины в четвертичное время // Почвоведение. 2019. № 4. С. 389–399.
<https://doi.org/10.1134/S1064229319040021>
6. *Алексеев А.О., Митенко Г.В., Шарый П.А.* Количественные оценки палеоэкологических изменений в позднем голоцене на юге Восточно-Европейской равнины на основе магнитных свойств почв // Почвоведение. 2020. № 12. С. 1425–1435.
7. *Алексеева Т.В., Алексеев А.О., Демкин В.А., Алексеева В. А., Соколовская З., Хайнос М., Калинин П.И.* Физико-химические и минералогические диагностические признаки солонцового процесса в почвах Нижнего Поволжья в позднем голоцене // Почвоведение. 2010. № 10. С. 1171–1189.
<https://doi.org/10.1134/S1064229310100029>
8. *Алексеева Т.В., Алексеев А.О., Ковалевская И.С., Осина Г.Н., Моргун Е.Г.* Минералогический состав илистой фракции почв сопряженных ландшафтов Ставропольской возвышенности // Почвоведение. 1988. № 9. С. 113–124.
9. *Бабанин В.Ф., Бойченко В.О., Минева Н.С., Филатов А.В.* Изучение различных форм соединений железа и их роль в процессе почвообразования // Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. 2017. № 7. С. 91–96.
<https://doi.org/10.6060/tcct.2017607.5443>
10. *Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О., Иванов А.В., Морозов В.В.* Магнетизм почв. Ярославль—М.: Изд. ЯГТУ, 1995. 219 с.
11. *Водяницкий Ю. Н.* Селективность реактива Мера—Джексона к Fe-содержащим минералам в почвах лесной зоны умеренного пояса // Почвоведение. 2004. № 4. С. 452–466.
12. *Водяницкий Ю.Н.* Соединения железа и их роль в охране почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2010. 282 с.
13. *Водяницкий Ю.Н., Шоба С.А.* Дискуссионные вопросы интерпретации результатов химической экстракции соединений железа из почв // Почвоведение. 2014. № 6. С. 697–697.
14. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв: учебник. М.: Изд-во МГУ, 1998. 272 с.
15. *Зонн С.В.* Железо в почвах. М.: Наука, 1982. 207 с.
16. *Касимов Н.С.* Геохимия степных и пустынных ландшафтов. М.: Изд-во МГУ, 1988. 253 с.
17. *Иванов А.В.* Магнитное и валентное состояние железа в твердой фазе почв. Автореф. дис. ... д. б. н. М., 2003. 41 с.
18. *Марфуни А.С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-67112-8>
19. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Изд-во МГУ, 1999. 762 с.
20. *Татьянченко Т.В., Алексеева Т.В., Калинин П.И.* Минералогический и химический составы разновозрастных подкуранных палеопочв южных Ергеней и их палеоклиматическая интерпретация // Почвоведение. 2013. № 4. С. 379–379.
21. *Чухров Ф.В., Ермилова Л.П., Горшков А.И.* Гипергенные окислы железа в геологических процессах. М.: Наука, 1975. 207 с.
22. *Хитров Н.Б.* Выбор диагностических критериев существования и степени выраженности солонцового процесса в почвах // Почвоведение. 2004. № 1. С. 18–31.
23. *Alekseev A.O., Shary P.A., Malyshev V.V.* Magnetic susceptibility of soils as an ambiguous climate proxy for paleoclimate reconstructions // Quaternary International. 2023. V. 661. P. 10–21.
24. *Alekseeva T., Alekseev A., Maher B., and Demkin V.* Late Holocene climate reconstructions for the Russian steppe, based on mineralogical and magnetic properties of buried palaeosols // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2007. V. 249 (1–2). P. 103–127.
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.01.006>
25. *Balsam W.L., Ellwood B.B., Ji J., Williams E.R., Long X., El Hassani A.* Magnetic susceptibility as a proxy for rainfall: worldwide data from tropical and temperate climate // Quaternary Science Reviews. 2011. V. 30. P. 2732–2744.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.06.002>
26. *Brimhall G.H., Dietrich W.E.* Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. V 51 (3). P. 567–587.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90070-6)
27. *Carrillo-González R., Šimůnek J., Sauvé S., and Adriano D.* Mechanisms and pathways of trace element mobility in soils // Advances in agronomy. 2006. V. 91. P. 111–178.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(06\)91003-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(06)91003-7)
28. *Colombo C., Palumbo G., He JZ, Pinton R., Cesco S.* Review on iron availability in soil: interaction of Fe minerals, plants, and microbes // Journal of Soils and Sediments. 2014. V. 14. P. 538–548.
<https://doi.org/10.1007/s11368-013-0814-z>
29. *Cornell R.M., and Schwertmann U.* The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses. Weinheim: Wiley-vch. 2003. 664 p.
<https://doi.org/10.1515/corrrev.1997.15.3-4.533>

30. *Dearing J.A., Livingstone I.P., Bateman M.D., White K.* 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 // *Quaternary International*. 2001. V. 76/77. P. 43–56.
31. *Gao P., Nie J., Brecker D.O., Gallagher T., Serach L., and Alonso-Zarza A.M.* Similar magnetic enhancement mechanisms between Chinese loess and alluvial sediments from the Teruel Basin, NE Spain, and paleoclimate implications // *Geophysical Research Letters*. 2022. V. 49. P. e2021GL096977. <https://doi.org/10.1029/2021GL096977>
32. *Geiss C.E., Zanner C.W.* Sediment magnetic signature of climate in modern loessic soils from the Great Plains // *Quaternary International*. 2007. V. 162–163. P. 97–110. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2006.10.035>
33. *Hao Q., Oldfield F., Bloemendal J., Torrent J., and Guo Z.* 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 // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 2009. V. 114. P. B12101. <https://doi.org/10.1029/2009JB006604>
34. *Heller F., and Liu T.S.* Paleoclimatic and sedimentary history from magnetic susceptibility of loess in China // *Geophysical Research Letters*. 1986. V. 13. P. 1169–1172. <https://doi.org/10.1029/GL013i011p01169>
35. *Hyland E., Sheldon N.D., Van der Voo R., Badgley C., Abrajevitch A.* A new paleoprecipitation proxy based on soil magnetic properties: implications for expanding paleoclimate reconstructions // *Geological Society of America Bulletin*. 2015. V. 127. P. 975–981. <http://dx.doi.org/10.1130/B31207.1>
36. *Jiang Z., Liu Q., Roberts A.P., Dekkers M.J., Barrón V., Torrent J., and Li S.* The magnetic and color reflectance properties of hematite: From Earth to Mars // *Reviews of Geophysics*. 2021. V. 60(1). P. e2020RG000698. <https://doi.org/10.1029/2020RG000698>
37. *Jordanova D., Jordanova N.* Updating the significance and paleoclimate implications of magnetic susceptibility of Holocene loessic soils // *Geoderma*. 2021. V. 391. P. 114982. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.114982>
38. *Kalinin P.I., Kudrevatykh I.Y., Malyshev V.V., Pilguy L.S., Buhonov A.V., Mitenko G. V., and Alekseev A.O.* Chemical weathering in semi-arid soils of the Russian plain // *Catena*. 2021. V. 206. P. 105554. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105554>
39. *Kraemer S.M.* Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores // *Aquatic sciences*. 2004. V. 66. P. 3–18. <https://doi.org/10.1007/s00027-003-0690-5>
40. *Kudrevatykh I., Kalinin P., Mitenko G., Alekseev A.* The role of plant in the formation of the topsoil chemical composition in different climatic conditions of steppe landscape // *Plant and Soil*. 2021. V. 465(1–2). P. 453–472. <https://doi.org/10.1007/s11104-021-05019-3>
41. *Liu Q.S., Jackson M.J., Banerjee S.K., Maher B.A., Deng C.L., Pan Y.X., and Zhu R.* Mechanism of the magnetic susceptibility enhancements of the Chinese loess // *Journal of Geophysical Research*. 2004. V. 109(B12). <https://doi.org/10.1029/2004JB003249>
42. *Long X., Ji J., Barrón V., and Torrent J.* Climatic thresholds for pedogenic iron oxides under aerobic conditions: Processes and their significance in paleoclimate reconstruction // *Quaternary Science Reviews*. 2016. V. 150. P. 264–277. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.08.031>
43. *Maher B.A., Alekseev A., Alekseeva T.* Magnetic mineralogy of soils across the Russian Steppe: climatic dependence of pedogenic magnetite formation // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2003. V. 201(3–4). P. 321–341. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(03\)00618-7](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(03)00618-7)
44. *Maher B.A., and Thompson R.* Paleorainfall reconstructions from pedogenic magnetic susceptibility variations in the Chinese loess and paleosols // *Quaternary Research*. 1995. V. 44. P. 383–391. <https://doi.org/10.1006/qres.1995.1083>
45. *Maxbauer D.P., Feinberg J.M., and Fox D.L.* Magnetic mineral assemblages in soils and paleosols as the basis for paleoprecipitation proxies: a review of magnetic methods and challenges // *Earth Science Review*. 2016. V. 155. P. 28–48.
46. *Meng X., Li G.K., Long X., Li S., and Ji J.* Quantifying soil goethite/hematite ratios: A new method based on diffuse reflectance spectra // *Geophysical Research Letters*. 2023. V. 50(8). P. e2022GL102280. <https://doi.org/10.1029/2022GL102280>
47. *Moreno-Jimenez E., Plaza C., Saiz H., Manzano R., Flagmeier M., and Maestre F.T.* Aridity and reduced soil micronutrient availability in global drylands. *Nature sustainability*. 2019. V. 2(5). P. 371–377. <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0262-x>
48. *Murad E.* Properties and behavior of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy // *Iron in soils and clay minerals*. Dordrecht: Springer Netherlands. 1988. V. 217. P. 309–350. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4007-9_12
49. *Murad E., Cashion J.* Mössbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization. N.Y.: Springer, 2003. 418 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9040-2>
50. *Roberts A.P., Zhao X., Heslop D., Abrajevitch A., Chen Y.H., Hu P., Jiang Z., Liu Q., and Pillans B.J.* Hematite (α -Fe₂O₃) quantification in sedimentary magnetism: limitations of existing proxies and ways forward // *Geoscience Letters*. 2020. V. 7(1). P. 8. <https://doi.org/10.1186/s40562-020-00157-5>
51. *Schwertmann U.* Solubility and dissolution of iron oxides // *Plant and Soil*. 1991. V. 130. P. 1–25. <https://doi.org/10.1007/BF00011851>
52. *Schwertmann U.* Transformation of hematite to goethite in soils // *Nature*. 1971. V. 232(5313). P. 624–625. <https://doi.org/10.1038/232624a0>

53. *Schwertmann U., Fitzpatrick R.W.* Iron minerals in surface environments // *Catena supplement*. 1992. V. 21. P. 7–30.
54. *Schwertmann U., Kämpf N.* Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil // *Soil Science*. 1985. V. 139(4). P. 344–350.
55. *Schwertmann U., Taylor R.M.* Iron oxides // *Minerals in soil environments*. 1989. V. 1. P. 379–438. <https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed.c8>
56. *Sheldon N.D., Tabor N.J.* Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols // *Earth-science reviews*. 2009. V. 95(1–2). P. 1–52.
57. *Stucki J.W., Goodman B.A., and Schwertmann U.* Iron in soils and clay minerals. Springer Dordrecht. 1988. 894 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-4007-9>
58. *Taylor R.M., Schwertmann U.* Maghemite in soils and its origin: II. Maghemite syntheses at ambient temperature and pH 7 // *Clay Minerals*. 1974. V. 10(4). P. 289–298. <https://doi.org/10.1180/claymin.1974.010.4.07>
59. *Torrent J., Barrón V.* Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides // *Encyclopedia of surface and Colloid Science*. 2002. V. 1. P. 1438–1446.
60. *Vandenbergh R.E., De Grave E.* Application of Mössbauer spectroscopy in earth sciences // *Mössbauer spectroscopy*. Berlin: Springer, 2013. P. 91–185. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32220-4_3
61. *Yoo K., Fisher B., Ji J., Aufdenkampe A., and Klaminder J.* The geochemical transformation of soils by agriculture and its dependence on soil erosion: An application of the geochemical mass balance approach // *Sci. Total Environ*. 2015. V. 521. P. 326–335. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90070-6)

Iron Compounds in Steppe Soils of the East European Plain, Connection with Soil Processes and Paleoclimatic Aspects

V. V. Malyshev^{1, *}, and A. O. Alekseev¹

¹*Institute of physical, chemical and biological problems of soil science of the Russian Academy of Sciences, Pushchino, 142290 Russia*

*e-mail: vladmalyscheff@yandex.ru

The total content, forms and mineralogy of iron compounds of soils of forest-steppe, steppe and semi-desert zones from the central chernozem regions to the Caspian lowland and from the Southern Urals to the Kerch Strait have been studied. The subjects of the study were Chernozems ($n = 40$), Kastanozems ($n = 15$), Solonetz ($n = 7$), Calcisols ($n = 7$). Based on the results obtained, characteristic features of the distribution of total iron content, mass balance ($\tau_{\text{Fe,Zr}}$), forms of iron compounds, magnetic susceptibility (χ) and mineralogy of iron in soil profiles were revealed. The distribution of $\tau_{\text{Fe,Zr}}$ in the studied soils reflects the processes and conditions of soil formation, as well as lithological features. For a more detailed understanding of the process of transformation of iron compounds in steppe soils, studies of granulometric fractions (<2, 2–5, 5–10, 10–50 μm) by the method of Mossbauer spectroscopy and magnetic susceptibility were carried out on samples of Luvic Chernozem, Haplic Kastanozem, Haplic Kastanozem (Endosalic, Cambic) and Luvic Calcisol (Endosalic). It is shown that a large fraction of Fe^{3+} in the silt fraction is contained in highly dispersed oxides and hydroxides in the superparamagnetic state. In humus-accumulative horizons of steppe soils, a decrease in the Fe^{2+} fraction in aluminosilicates due to weathering processes is recorded. The revealed interrelation of the goethite/(hematite + goethite) ratio in humus-accumulative horizons of soils with climatic parameters allows to use it in future paleoclimatic reconstructions. The Mössbauer spectroscopy records a significant increase in non-silicate iron in the accumulative humus horizons of steppe soils in comparison with the soil-forming rock, which is an important confirmation of the formation of iron oxides during soil formation. When comparing methods for determining non-silicate iron in soils (Mössbauer spectroscopy and Mehr-Jackson extraction), significant differences in the results were revealed due to a decrease in free forms of iron when isolated by the chemical method.

Keywords: goethite, hematite, magnetic susceptibility, Mossbauer spectroscopy