Н. И. ГОРБУНОВ

МИНЕРАЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЧВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРОБЛЕМАМ
ПОЧВОВЕДЕНИЯ И МЕЛИОРАЦИИ ПОЧВ
ИНСТИТУТ АГРОХИМИИ И ПОЧВОВЕДЕНИЯ

549.

Н. И. ГОРБУНОВ

МИНЕРАЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЧВ

3107

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1978

УДК 631.42

Горбунов Н. И. **Минералогия и физическая химия почв.** М., «Наука», 1978.

В монографии описаны главнейшие минералы, встречающиеся в почвах: их состав, распространение, структура, диагностика, значение для почвенного плодородия, а также физико-химические свойства почв в целом и составляющих ее компонентов.

В книге обсуждаются важные практические вопросы: влияние орошения на почву, прогноз пригодности в сельском хозяйстве пород, оказавшихся на поверхности в результате добычи полезных ископаемых, и приемы их улучшения.

Табл. 72, ил. 36, библ. 458 назв.

Ответственный редактор

доктор биологических наук
Д. С. ОРЛОВ

Г $\frac{40304—323}{055(02)—78}$ 784-78

© Издательство «Наука», 1978 г.

ЗАДАЧИ МИНЕРАЛОГИИ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПОЧВ

Обсуждение в этой книге двух фундаментальных разделов почвоведения — минералогии и физико-химии почв — имеет достаточно оснований. Оба раздела тесно связаны благодаря взаимному проникновению наук. Это можно показать на многочисленных примерах, что и сделано нами в приведенных ниже главах. Усовершенствованные инструментальные и другие лабораторные методы широко используются как в минералогических, так и физико-химических исследованиях. Без применения физико-химических приемов и методов в ряде случаев нельзя решить задачи минералогии почв.

Если обратиться к истории наук, то нетрудно заметить, как минералогия заимствовала достижения физики и физико-химии. Напомним, что термографический метод предложил известный физико-химик Н. С. Курнаков, а затем этот метод стал применяться для диагностики минералов, определения гидрофильности почв, изучения фазовых равновесий и превращений. Минералоги развили учение о парагенезе минералов, используя физико-химические методы и знание законов термодинамики. Рентгеновский метод был разработан физиками, а теперь он широко используется минералогами и биологами. В последнее время серия спектральных методов уже внедрена в минералогию и почвоведение.

Термодинамические законы обычно используются в физической химии при изучении различных реакций. Но те же законы применяются в минералогии и почвоведении для определения констант обменных реакций катионов, энергии связи элементов в минералах, энергетики почвообразовательных процессов.

Общие задачи минералогии почв состоят в изучении следующих вопросов:

1. Закономерностей распространения минералов в почвах и породах;
2. Генезиса минералов и минеральных ассоциаций;
3. Состава, структуры, состояния и свойств минералов;
4. Значения минералов для физико-химических свойств почв и плодородия;
5. Природы связи минералов с органическим веществом, элементами, водой и газами;

6. Разработки и усовершенствования методов диагностики минералов.

Разумеется, эти задачи можно детализировать и выделить наиболее актуальные. Хотя минералы составляют преобладающую часть почв, изучать их надо с учетом того, что в почве присутствуют органические вещества, раствор, организмы, газы. Минералы и органическую часть почв изучают на различных по масштабу и деятельности уровнях. Условно можно назвать 14 уровней: 1) межзональный, 2) зональный, провинциальный, 4) природно-ландшафтный, 5) антропогенно-ландшафтный, 6) почвенно-литологический, 7) почвенно-профильный, 8) полиминеральный, 9) мономинеральный, 10) органо-минеральный, 11) элементный, 12) элементно-подвижный, 13) электронно-структурный, 14) конформационный.

В зависимости от поставленных задач почву изучают на одном или нескольких уровнях. Например, при решении проблемы закономерностей распространения минералов работают на нескольких уровнях. Агрохимическая характеристика почв проводится на двенадцатом уровне. Структурный анализ минералов обычно проводится на полиминеральном и мономинеральном уровне. Изучение выветривания минералов проводится на нескольких уровнях. При разделении труда между различными учреждениями и лицами было бы целесообразно составлять координационный план с охватом всех уровней.

Меньше всего уделяется внимания электронно-структурному уровню, поэтому на нем мы далее остановимся подробно.

Физическая химия как самостоятельная наука имеет свои задачи и методы. Она изучает существо физических и химических процессов и их взаимосвязей, а главное внимание уделяется изучению законов химических процессов, химического равновесия, строения и свойств атомов, молекул, вещества, чтобы предсказать ход реакций и конечный результат. Из физической химии выделилось несколько самостоятельных дисциплин, в частности физическая химия силикатов и полимеров, электрохимия и др.

Применительно к почвоведению можно назвать следующие наиболее важные физико-химические проблемы:

1. Термодинамика почвенных процессов и почвообразования в гетерогенных неравновесных условиях открытой системы (энергетика почвообразования, направление и возможность реакций, энергия кристаллических решеток и превращения минералов);

2. Кинетика процессов (изменение во времени почв и ее компонентов, трансформация минералов, сегрегация их при передвижении);

3. Взаимодействие твердой, жидкой и газообразной фаз (органо-минеральные комплексы, связь кристаллических минералов с аморфными веществами, растворимость);

4. Природа и прочность связи элементов в минералах (вещественный состав, структура минерала, дисперсность, природа

химической связи, координационное число, электронная структура);

5. Физико-химия высокодисперсных систем (диссоциация, сорбция, пептизация, тиксотропия, гидратация, гидролиз, буферность, электрокинетические явления, оглеенность, слитость);

6. Разработка методов физико-химического анализа.

В последнее время в почвоведении широко применяются те же методы, которые используются при изучении минералов: рентген-дифрактометрический, термографический, инфракрасный спектроскопический, нейтронно-активационный, электронного зондирования, потенциометрический, полярографический, ЯМР, атомно-абсорбционный, оптический. Физическая химия является теоретической базой ряда прикладных отраслей науки. От ее достижений зависят успехи почвоведения и агрохимии. Коллоидную химию рассматривают либо как раздел физической химии, либо как самостоятельную науку о свойствах гетерогенных высокодисперсных систем и протекающих в ней процессах (Воюцкий, 1976).

Сопоставляя задачи минералогии и физической химии, нетрудно убедиться в их тесном контакте. Физико-химия изучает строение и свойства вещества преимущественно на атомном и молекулярном уровнях, а минералогия интересуется теми же вопросами на уровне кристаллических образований. Изучение свойств растворов входит в задачу физико-химии, но поскольку почвенные растворы находятся во взаимодействии с минералами, то они входят в сферу интересов минералогии.

Физическая химия почв опирается главным образом на методы термодинамики, кинетики, квантовой механики. Вопросы энергетики почвообразования и энергии связи между элементами в кристаллической решетке минералов решаются при помощи термодинамических расчетов. Предпринимались попытки применять законы термодинамики для предвидения образования минералов в гетерогенных системах (Коржинский, 1973; Гаррелс и Крайст, 1968), в частности, в почвах. Однако преждевременно говорит о реальных успехах. Даже для простых систем имеется много методических и экспериментальных трудностей. Не будем их перечислять, а ограничимся приведением высказываний ученых, которые специально занимались прогнозом парагенезиса минералов. Гаррелс и Крайст (1968) пишут: «Необходимы дальнейшие работы, прежде чем мы сможем произвести достаточно обоснованные расчеты взаимодействия второстепенных составляющих природных вод» (с. 111). В книге Д. С. Коржинского (1973) сказано еще яснее: «Физико-химическая интерпретация наблюдаемых парагенезисов довольно сложна и нередко включает некоторые элементы гипотетичности» (с. 275). «Только на основе систематического анализа парагенезисов минералов возможно построение обоснованных физико-химических теорий различных процессов минералообразования» (с. 280).

Приведенные высказывания предупреждают о возможных ошибках, которые можно сделать при формальном использовании фундаментальных законов термодинамики. Надо иметь в виду, что для простых систем расчет возможен. Если в растворе имеется смесь солей, то при выпаривании они кристаллизуются, при этом наблюдается определенная очередность образования минералов-солей. Используя законы равновесия фаз, можно рассчитать, какие ассоциации минералов могут образоваться. Аналогичным образом происходит образование силикатных минералов из расплава. Термодинамика позволяет предсказать направление реакций и ее результат. Однако для нас большой интерес представляет скорость реакций. К сожалению, вопросы кинетики разработаны слабо. В работах по диффузии ионов в почве используются уравнения, включающие скорость. Но во многих исследованиях на это не обращают внимания и ограничиваются определением результатов реакции в равновесном состоянии системы. Например, так изучают обменные реакции катионов.

Значение кинетики чрезвычайно велико, особенно для понимания трансформации минералов, результатов гипсования солонцов, распространения питательных веществ, внесенных с удобрениями. В качестве хороших примеров можно назвать изучение скорости промывки почв и многих водно-физических констант и параметров.

В литературе по почвоведению мало сведений о применении квантовой механики, поэтому остановимся на этом вопросе. Одновременно обсудим и другой вопрос — о природе химической связи. Оба учения необходимы для объяснения свойств минералов, из которых состоит почва, а также для понимания прочности связи между атомами в их кристаллической решетке. Сущность квантовой теории состоит в признании корпускулярно-волновой природы электрона. Электроны, компенсирующие заряд ядра, имеют двойственную природу: они являются частицей и волной. При объяснении явлений в одних случаях необходимо опираться на признание электрона как материальной частицы (например, при объяснении давления света), в других — волной (например, при объяснении дифракции, отражения и т. п.). При перемещении электрона с одной оболочки на другую, ближе расположенную к ядру, выделяется квант энергии.

Для пояснения сказанного целесообразно напомнить некоторые сведения о структуре атомов. Н. Бор (1913) предполагал, что атом состоит из положительно заряженного ядра и компенсирующего заряд электронов. Электроны находятся на оболочках, расположенных на различном расстоянии от ядра. Они называются уровнями и обозначаются символами *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q* (рис. 1). Положение электронов на разных энергетических уровнях характеризуется главными квантовыми числами.

Благодаря последующим исследованиям эта модель получила дальнейшее усовершенствование и в настоящее время на каждом

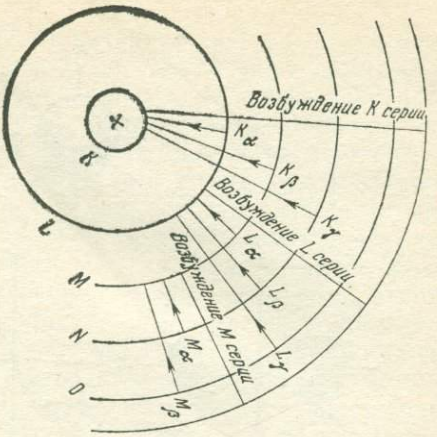


Рис. 1. Схема электронных орбит

уровне различают подуровни, характеризующие форму электронных облаков, или орбитали (рис. 2). Энергетически электроны, находящиеся на одинаковых уровнях, но на разных подуровнях, неодинаковы. Энергия этих электронов характеризуется побочными квантовыми числами и обозначают символами: орбиталь s имеет форму шара, p — гантелей, d — четырех лепестков. Электронные облака могут образовать гибридные формы орбиталей.

Наиболее простую структуру оболочек и орбиталей имеет водород. У него лишь один уровень K и один подуровень s, поэтому электронную структуру водорода обозначают $1s^1$. Электронную структуру калия можно записать так: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$. Это означает, что калий на первой K-оболочке имеет два электрона на s-подуровне, на второй L-оболочке имеются два электрона на s-подуровне и шесть электронов на p-подуровне, на третьей M-оболочке находятся два электрона на s-подуровне и шесть электронов на p-подуровне; на четвертой N-оболочке находится один внешний электрон ($4s^1$).

Электронная структура натрия ($1s^22s^22p^63s^1$) имеет сходство с оболочкой калия, но отличается тем, что не имеет N-оболочки. Так как оба элемента имеют одинаковые внешние подуровни ($3s^1$), то свойства их аналогичны. Электронная структура магния сходна с натриевой, но имеет на внешней оболочке два электрона ($4s^2$). По этому признаку магний ближе стоит к кальцию ($4s^2$).

Квантовая теория обязывает уточнить ряд классических представлений о механизме реакций. Например, традиционные и привычные сведения о целочисленных валентностях имеют ограниченные значения; валентности могут быть $^1/_2$, $1^1/_2$, 2, $2^1/_2$. Понятие «кислоты» и «основания» прежде связывали с присутствием отдиссоциированных в воде ионов водорода и гидроксила. Теперь известно, что такое условие необязательно. В некоторых соединениях вообще не имеет смысла оперировать с валентностями.

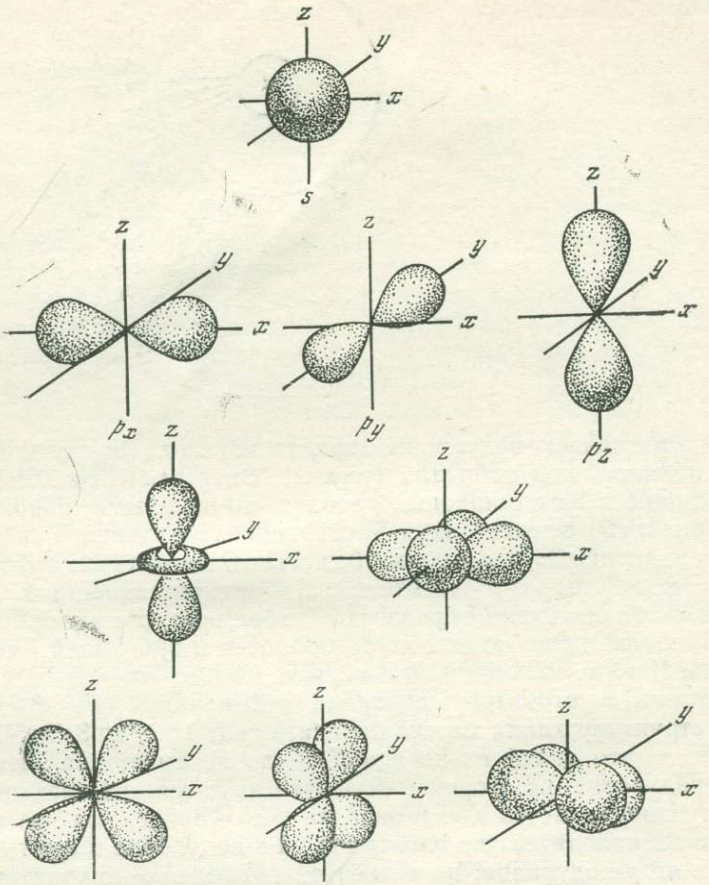


Рис. 2. Формы *s*-, *p*- и *d*-электронных орбиталей

Изменилось содержание понятия радиуса атомов и ионов как постоянных величин. Другой смысл вкладывается в механизм связи между ионами, атомами, молекулами. Законы и понятия классической химии широко используются, но для предвидения направления и конечного результата реакции они в ряде случаев недостаточны.

В соответствии с подуровнями (иногда их называют электронной конфигурацией) различают следующие семейства элементов: *s*-семейство: Na, K, Ca, Mg; *d*-семейство: Cu, Co, Fe, Mn, Ti; *p*-семейство: Si, Al, C, N, O, Cl, S, P. Кроме того, элементы разделяют на имеющие оболочку инертных газов: типические — имеющие и *s*- и *p*-подуровни; переходные элементы — *d*-семейства и внутрипереходные *f*-семейства.

Для почвоведов представляют интерес первые три семейства и особенно переходные элементы. В последних валентность определяется не только внешними электронами, но также электронами, находящимися на *d*-подуровне предпоследней оболочки. Участие электронов подуровней важно знать для объяснения механизма оглеения, так как ряд элементов и комплексных соединений меняет валентность под влиянием восстановительных процессов. Изменение валентности связано с отрывом и переносом электронов, а для этого требуется энергия. Вероятным ее источником является органическое вещество. Большую роль играют каталитические реакции. От природы связи и электронной структуры атомов зависят их электроотрицательность, потенциал ионизации, сродство к электронам, реакционная способность.

Для определения оглеения обычно пользуются цветом почвы и количеством двухвалентного железа. Однако не всегда можно опираться на эти показатели, так как в ряде случаев двухвалентное железо отсутствует, а оглеение имеется. Электронная структура атомов дает основания пользоваться другими элементами из *d*-семейства: Mn, Ti, Fe. Переходные элементы кроме переменной валентности обладают еще двумя свойствами: способностью образовывать комплексы и гидраты. Известно, что железо иногда входит в состав хелатных органо-минеральных соединений, которые часто встречаются в почве. Они легко передвигаются, железо в них входит в анионный комплекс и не способно коагулировать коллоиды. Если же железо находится в форме катиона, т. е. образует гуматы железа, то подвижность их незначительна. В этом соединении железо способствует структурообразованию. Подвижность гидроокислов железа наблюдается также в том случае, если они окружены пленкой гидрофильных органических веществ.

Способность переходных элементов к комплексообразованию должна увеличивать адсорбционную способность в сравнении с элементами *s*-семейства, так как надо ожидать не только ионную связь, но и ковалентную. Ковалентная связь образуется различным образом. Например, при перекрытии облаков двух атомных орбиталей *s*-элементов. При этом образуется общая орбиталь. Такая связь может образоваться также при перекрытии *s*- и *p*-орбиталей. В обоих случаях перекрывание орбиталей происходит по прямой, соединяющей ядра атомов; она называется простой ковалентной, или σ-связью. В более сложных случаях происходит перекрывание облаков, образованных четырьмя или шестью электронами, при этом образуется π-связь. Такое явление часто встречается в органических соединениях, соответственно при двойных или тройных связях (рис. 3).

В настоящее время различают пять типов связи: ионную, ковалентную, молекулярную, водородную, металлическую. Установившейся терминологии типов связи нет, поэтому некоторые авторы выделяют лишь три основных типа: ионную, ковалентную,

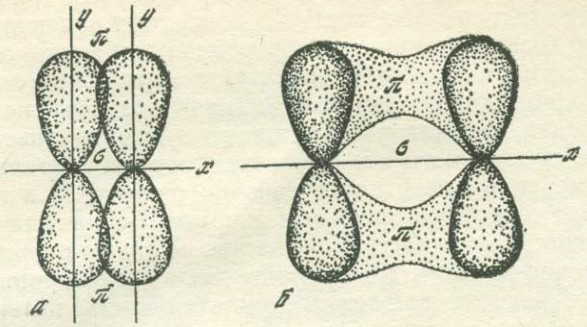


Рис. 3. σ- и π-связи.

а — σ-связь образуется перекрыванием электронных облаков в направлении оси *x* (p_x-электроны); *б* — π-связь образуется перекрыванием электронных облаков, вытянутых вдоль оси *y* (p_y-электроны)

металлическую. Другие исследователи считают необходимым в ковалентной связи различать донорно-акцепторную, или координационную. Такая связь образуется в случае передачи пары электронов одной из взаимодействующих частиц. Донором может быть частица, содержащая на внешнем энергетическом уровне электронную пару, не участвующую в образовании связи с другой частицей (неподеленную электронную пару).

Остановимся на разъяснении форм (типов) связи. Ионную связь нетрудно понять на примере строения молекулы хлористого натрия. Это соединение состоит из противоположно заряженных ионов, которые притягиваются друг к другу согласно закону Кулона, т. е. с силой, прямо пропорциональной величине заряда и обратно пропорциональной квадрату расстояния. Ионы натрия и хлора образовались благодаря приобретению протона натрием и отдаче его хлором. В кристалле хлористого натрия имеются бесконечные цепочки этих ионов, располагающихся в трех направлениях, поэтому кристалл можно рассматривать как одну гигантскую молекулу. Каждый ион имеет шесть соседних ионов противоположного заряда, поэтому координационное число хлористого натрия равняется шести. Бывают и более сложные кристаллы, с другими координационными числами. В минералах часто встречаются соединения с координационными числами 3, 4, 6, 8, 12. Прочность ионной связи достаточно велика — 20—30 ккал/моль, радиус действия 2—3 Å.

Ковалентная связь характеризуется общностью электронных оболочек. Например, в соединении SiO_2 (кварц) имеется общая для кремния и кислорода электронная оболочка, благодаря чему этот минерал имеет большую прочность связи — порядка 50—200 ккал/моль, радиус действия 1—2 Å. Ковалентная связь широко распространена в алюмосиликатах, но она встречается, как

правило, одновременно с ионной. Например, ион калия в слюдах и гидрослюдах обычно связан более слабыми ионными силами, поскольку противоположный заряд находится в тетраэдрическом слое. Если заряд находится в октаэдре, связь становится еще слабее. Такое явление наблюдается в низкозарядных глинистых минералах.

Так называемые поглощенные основания преимущественно связаны на внешней поверхности коллоидов и минералов более слабыми связями, чем ковалентная. Они обмениваются на другие ионы без значительного изменения энергии. Однако некоторые ионы на внешней поверхности коллоидов могут образовать и ковалентную связь.

В простых химических реакциях ковалентная связь остается неразорванной. Например, в реакции гипса с хлористым натрием последний замещает кальций, но ион SO_4^{2-} остается неизменным, так как сера и кислород связаны ковалентно. Железо и алюминий с гуминовой кислотой могут давать по крайней мере две формы связи: ионную, когда образуются гуматы железа или алюминия, и ковалентную, когда железо входит в анионную часть органо-железистого комплекса. Хелатные соединения могут быть весьма подвижными, а гуматы железа — скоагулированными малоподвижными соединениями. Условия для образования скоагулированных гелей и пептизированных коллоидов различны.

Для образования соединений того или иного типа главными факторами являются реакция среды, окислительно-восстановительные условия, влажность. Детально механизм образования соединений не изучен, но можно сказать, что он связан с условиями среды. В нормальных условиях в алюмосиликатах изоморфное замещение кремния на алюминий маловероятно, так как кремний связан ковалентно, а кроме того, плотно окружен атомами кислорода.

Третий тип связей (молекулярная связь) обусловлен силами Ван-дер-Ваальса. Эта связь возникает между нейтральными молекулами, в которых центры зарядов смещены, например, у молекулы воды. Притяжение между молекулами происходит вследствие смещения зарядов к концам молекул. Эти силы являются слабыми (5 ккал/моль), радиус действия их составляет 2—3 Å. Они резко убывают при увеличении расстояния между молекулами. Такой тип связи наблюдается при адсорбции газов, воды и различных дипольных молекул на поверхности твердых и жидких тел, а также при слипании коллоидных частиц в более крупные. При взаимодействии между разнородными частицами это явление называют адгезией, а при слипании однородных — когезией. Следует оговориться, что слипание может обусловливаться не только силами Ван-дер-Ваальса.

Четвертый тип связи встречается преимущественно в металлах, характеризуется отсутствием принадлежности электронов

одному определенному атому (они принадлежат всем атомам) и является довольно прочной.

Пятый тип связи (водородная связь) необычен и обусловлен различными причинами. Наиболее приемлемо объяснение, основанное на электрической природе этой связи. Ион водорода имеет один заряд и обычно взаимодействует с одним зарядом другого иона. Однако установлено, что к связанному водороду может присоединиться и другой ион. Водородная связь наблюдается в гумусовых веществах почв, в некоторых силикатах и в воде. Водородная связь этого типа может возникать между группами COOH и COOH, C=O и COOH, C=O и OH, OH и OH. Кроме того, возможна водородная связь типа NH ... O, например NH_2 и COOH, NH_2 и OH, NH_2 и C=O, NH и COOH.

Водородная связь является слабой: 5—8 ккал/моль, радиус действия 2,4—3,1 Å. Для сравнения укажем, что теплота сублимации органических веществ с большими молекулами равна 40—50 ккал/моль, а теплота сгорания гумусовых веществ — 4600 кал/г.

Водородную связь в воде нетрудно понять, если допустить внедрение облака электронов водорода в облако кислорода. Эта связь не является синонимом связи Ван-дер-Ваальса, а по прочности превышает последнюю и составляет 5—10 ккал/моль. Водородная связь широко распространена в природе (рис. 4).

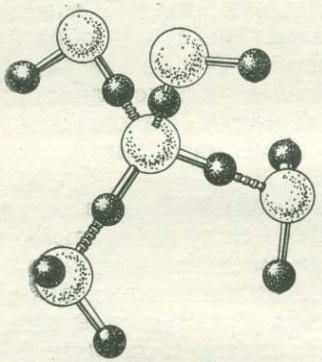


Рис. 4. Модель молекулы воды, окруженной по тетраэдру четырьмя ближайшими соседями: белый шар — кислород, черный шар — водород, гладкое соединение — ковалентная связь, винтовое соединение — водородная связь

Квантовая химия позволяет уточнить понятие кислотности и основности. Согласно теории диссоциации Аррениуса кислотность обусловлена водородным ионом, образующимся при диссоциации соединений. Такое простое толкование не охватывает все соединения. Непривычным кажется, что в соляной кислоте основанием является хлор. По современной теории одни и те же соединения могут быть кислотой и основанием в зависимости от того, в каком растворителе они находятся и с каким другим соединением сравниваются.

Согласно распространенной донорно-акцепторной теории (а всего теорий кислотности более пяти) кислотой называется такое соединение, при растворении которого увеличивается концентрация положительных ионов растворителя, $H_2O \ldots HCl = OH^{3+} + Cl^-$. Основанием называется соединение, при растворении которого увеличивается концентрация отрицательных ионов растворителя, например $NH_3 \ldots H—OH = NH_4^+ + OH^-$. Таким образом, вода является амфотерным соединением, она может быть и кислотой, и основанием.

Согласно другой, протонной теории кислотой следует считать вещества, стремящиеся отдать протоны, а основанием — вещества, стремящиеся их присоединить. В зависимости от конкретных условий пользуются различными теориями. Приведенные определения имеют прямое отношение к природе почвенной кислотности, которую следует уточнить в свете высказанных соображений.

Электронная структура элементов позволяет предсказывать направление реакций. Например, чем меньше радиус атома, тем сильнее связан электрон с ядром. Легче отдают электроны те атомы, у которых на внешней оболочке мало электронов: элементы 1—3-й групп периодической системы. Если не достроена оболочка до структуры инертных газов, то элементы более реакционноспособны.

В органической химии и отчасти в неорганической для свойств имеют значение формы молекул, характер расположения атомов в пространстве (конформация), от чего зависят длина и направленность связей.

Приведенные примеры — лишь — небольшая часть фактов, которые следует учитывать при планировании и объяснении экспериментов. Очевидно, что почву надо изучать с учетом достижений физической химии. Следует отметить, что одним из первых пропагандистов такого подхода к почвоведению был профессор МГУ Е. П. Троицкий.

Обсудим вопрос о соотношении между составом и свойствами почв. Обычно почвоведы определяют валовой химический состав почвы и ила, поглощенные катионы, значение pH, подвижные элементы, минералогический состав ила, механический состав почв, содержание и групповой состав гумуса. Эти показатели в ряде случаев недостаточны для прогноза свойств почв. Рациональное использование почв и приемы их улучшения должны разрабатываться с учетом не только их состава, но и свойств. К сожалению, последним уделяется меньше внимания. Между составом и свойствами имеется несомненная связь, однако не всегда можно по составу предвидеть важные для земледелия свойства. Почва является слишком сложным телом природы, поэтому даже детальное изучение ее компонентов с применением совершенных приемов и методов не всегда дает ответ на вопросы практики.

Необходимо искать такие приемы исследований и анализы, которые позволили бы не только характеризовать почву в настоящее время и генезис в прошлом, но и прогнозировать ее развитие и изменения. В предлагаемой книге мы пытались сделать крен в сторону изучения не только термодинамики, но и кинетики процессов. В этом аспекте нами изучалась скорость разрушения минералов, скорость обменных реакций катионов и др. В результате опытов удалось установить прочность связи элементов в минералах, уточнить ряды подвижности, сделать прогноз изменений минералов и почв под влиянием природных и антропогенных факторов.

Для понимания скорости превращения алюмосиликатных минералов под действием воды и солевых растворов, например при орошении, целесообразно привлекать не только сведения об электронной структуре атомов, но и правила Полинга. В одном из них указано, что устойчивость минералов больше в том случае, если тетраэдры соприкасаются вершинами, и меньше при соприкосновении гранями и ребрами. Кроме этого правила большое значение для выветривания имеют координационные числа, которые в свою очередь зависят от соотношения радиусов катионов и анионов. Согласно Полингу и Магнусу, структура и вид координационных полиэдров зависит от отношения радиуса катиона ($r_к$) и радиуса аниона ($r_а$).

В экспериментальной практике приходится опираться на это правило потому, что элементы в структуре могут иметь разные координационные числа, а от них зависит скорость выветривания минералов. Например, калий в мусковите имеет координационное число 14, а в биотите 12. Чем больше координационное число, тем больше элемент защищен от выщелачивания. Однако это правило нарушается степенью дисперсности минералов.

Следовательно, возникают трудности, которые обязывают ставить модельные опыты для выявления суммарного значения различных факторов, влияющих на скорость разложения минералов. Они проводятся в условиях непрерывного оттока продуктов реакции. Чтобы приблизить модельные опыты к природным условиям, в качестве растворителя используют воду и раствор соли. Модели, в которых используются кислоты, щелочи, высокие концентрации солей и повышенная температура, мы избегали, тем более, что такие опыты известны из литературы (Дьяконов, 1966; Дьяконов, Львова, 1967); Nagasawa, Newman, 1974).

Почвоведение находится на стыке многих наук: геологии, физики, химии, кристаллографии, агрохимии, биологии, земледелия. Работ, посвященных связям с этими науками, не очень много; автор попытался это сделать в той мере, в какой имелись собственные исследования. Из других вопросов, также недостаточно разработанных, можно назвать следующие: количественное определение минералов, влияние природных и антропогенных факторов

на минералы и физико-химические свойства почв, скорость разрушения, трансформации и образование минералов в почвах, природа и прочность связи минералов с органическим веществом почв с целью управления процессом образования водопрочной структуры, образование минералов из аморфных веществ, роль минералов, степени их дисперсности и природных условий при оглеении почв, образование слитности, тиксотропии, почвенной корки, приемы использования в сельском хозяйстве нерудных минералов, поднятых на поверхность при добыче полезных ископаемых, использование изменений минералов для прогнозирования эволюции почв и их свойств.

Эти вопросы обсуждены в книге, но экспериментальных данных не так много, чтобы считать их решенными однозначно. В разных природных зонах они должны решаться по-разному. Обычно минералогический состав используется для характеристики почв, по нему судят о ее настоящем и прошлом, но мало данных об использовании минералогических данных для прогноза изменения состава почв и физико-химических свойств в будущем.

В связи с успехами смежных с почвоведением дисциплин, особенно физики, химии, физико-химии, в настоящее время наблюдается тенденция более детального изучения почв, составляющих ее компонентов и некоторых свойств. Например, кроме химического и минералогического состава почв в целом, определяют состав и свойства механических элементов (Воронин, 1959; Манучаров, 1971; и др.). Кроме определения катионного состава поглощающего комплекса изучают степень диссоциации катионов и активность последних в растворе. Наряду с изучением обменных реакций катионов в статических равновесных условиях проводятся также опыты при непрерывном удалении продуктов обмена (Рыжова, Горбунов, 1975). Кроме изолированного анализа минеральной и органической частей почвы уделяют внимание их взаимодействию.

В последние годы стали выделять из почвы три категории ила: водно-пептизированный, агрегированный и прочносвязанный, с последующим определением в них минералов. Более детально стали изучать запасы элементов питания растений в почвах в зависимости от их минералогического состава и степени дисперсности. Ранее принятые анализы почв дополнились новыми или забытыми.

Дифференцированное изучение почв способствует получению новой информации, но таит в себе некоторую опасность неправильного толкования данных. Важно не только иметь детальные сведения о химическом и минералогическом составе почвы и ее компонентов, но и увязать их со свойствами почв, так как конечная задача состоит в том, чтобы управлять свойствами почв и плодородием. Если бы почва состояла из одного минерала, то многие свойства можно было бы предвидеть. Но в почве присутствует ассоциация минералов, поэтому ее свойства необходимо

определить. К сожалению, об этом забывают, что приводит к неправильному использованию минералогических данных.

Никто не сомневается в значении минералов для свойств почв. Однако не следует забывать о том, что органическое вещество, несмотря на его малое количество, резко изменяет свойства минералов и почвы в целом. Кроме органического вещества в почве присутствуют раствор, микроорганизмы. Если расчленить почву на механические элементы, а затем снова их смешать, то прежняя почва не получится. Аналогичным образом обстоит дело с минералогическим и химическим составом. Сумма сведений о составе необходима, но недостаточна для характеристики почвы, так как она не является простым сложением состава и свойств компонентов. Творческое толкование этих сведений является одним из главных направлений почвоведения.

В предлагаемой читателю книге сделана попытка расчлененного описания отдельных минералов и свойств, а затем обсуждены теоретические и практические аспекты минералогии и физической химии почв. Объекты изучения в основном собраны автором.

Из актуальных задач, которые следовало бы решать в ближайшие годы, назовем следующие:

1. Изучение минералогического состава почв, структуры и физико-химических свойств минералов, встречающихся в почвах, породах и взвесях рек, а также минералогических ассоциаций с целью решения генетических вопросов почвоведения и выявления их роли в формировании свойств и плодородия почв. Эти задачи должны решаться с учетом достижений термодинамики, кинетики и квантовой теории.

2. Изучение влияния природных и антропогенных факторов: орошения, осушения, обработки, противоэрозионных мероприятий, удобрения, на изменение минералов (растворение, трансформацию, синтез), передвижение их в профиле и по поверхности с целью направленного регулирования и разработки прогноза изменений состава и свойств почв.

3. Исследование скорости разрушения, синтеза и трансформации минералов под влиянием факторов современного почвообразования и приемов использования почв.

4. Усовершенствование качественных и особенно количественных методов определения минералов на основе применения современных приемов, аппаратуры и инструментов.

5. Исследования природы химической связи минералов с органическим веществом с целью разработки мероприятий по созданию водопрочной структуры; выявление влияния органического вещества на свойства минералов.

6. Изучение энергии кристаллической решетки минералов, энергетики почвообразования и парагенеза минералов.

7. Определение содержания в минералах, почвах, породах, эрозионных и ирригационных наносах макро- и микроэлементов,

с подразделением их на потенциальный, ближний и непосредственный резервы.

8. Изучение прочности связи адсорбированных минералами и почвой катионов и анионов, а также ионов и молекул кристаллической решетки с целью уточнения рядов устойчивости минералов под влиянием факторов выветривания и составление прогноза обеспеченности растений питательными веществами.

9. Определение содержания водно-пептизированного и агрегированного илов в почвах и изменения их количества под влиянием состава поглощенных катионов, орошения, оглеения, осушения, гипсования, известкования, внесения минеральных удобрений и т. п.

10. Изучение аморфных минеральных веществ (SiO_2, R_2O_3) и минералов-солей.

11. Изучение свойств отдельных минералов, их ассоциаций и почв: гидрофильности, диссоциации, поверхностных соединений, набухания.

12. Изучение кинетики взаимодействия с поглощающим комплексом извести, гипса, минеральных удобрений при влажности почв, близкой к естественной, в богарных и орошаемых условиях.

13. Изучение механизма образования почвенной корки, слитности, тиксотропии.

14. Изучение природы почвенной кислотности и буферности.

15. Исследование солевых равновесий в засоленных почвах.

16. Изучение природы и объективных показателей оглеения почв.

17. Разработка классификации пород промышленных карьеров и приемов их использования в народном хозяйстве на основании количественных физико-химических и минералогических признаков.

Объем книги позволил рассмотреть лишь часть вопросов минералогии и физической химии почв.

3107

ПОРОДЫ И ИХ СОСТАВ

Почвы формируются на горных породах различного происхождения и состава. По происхождению горные породы делятся на три группы: 1) магматические, или изверженные; 2) осадочные, образовавшиеся в результате перемещения материала водой, ветром и осаждения его; 3) метаморфические, возникшие в результате метаморфизма магматических и осадочных пород.

Каждая группа подразделяется на более мелкие классификационные единицы по происхождению, строению, минералогическому и химическому составу. Например, магматические породы подразделяются на глубинные, или интрузивные, и излившиеся, или эффузивные, и т. д.

ИЗВЕРЖЕННЫЕ ПОРОДЫ

Изверженные породы по содержанию кремнезема разделяют на три большие группы: кислые, средние и основные (табл. 1, 2). Также выделяют группу ультраосновных пород, которая отличается низким содержанием кремнезема, меньше 40—42%.

Кислые породы

Граниты относятся к интрузивным кислым породам. Они состоят на 40—60% из полевого шпата (ортоклаза), кварца (20—40%), кислого плагиоклаза, минералов групп слюд, амфиболов, иногда пироксенов. Вследствие значительного содержания ортоклаза и кварца гранит часто имеет светлую окраску. Темноцветных минералов в граните мало. Содержание плагиоклазов в гранитах колеблется. Большое количество плагиоклазов встречается в биотитовых и роговообманковых гранодиоритах, т. е. в менее кислых породах, чем гранит.

Граниты — легкие породы, удельный вес их равен примерно 2,7. Они широко распространены в разных районах СССР: в Карелии, в Сибири, Средней Азии, на Украине, в центральной части Кавказа, на Урале, Дальнем Востоке. В зависимости от минералогического состава различают биотитовые, мусковитовые, роговообманковые и другие граниты. Строение гранитов зернистое. Благодаря присутствию кварца и ортоклаза гранит устойчив при выветривании. Плагиоклазы выветриваются легче,

Таблица 1. Средний химический состав пород, % (по Торопову и Булак, 1953)

Порода	Гигроскопическая вода	SiO_2	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$
Кислые (65—75% SiO_2)											
Гранит	0,84	70,18	0,39	1,78	1,57	14,47	1,99	0,88	4,11	3,48	7,70
Гранодиорит	1,04	65,01	0,57	2,65	1,74	15,94	4,42	1,91	2,75	3,70	6,47
Липарит	1,47	72,80	0,39	0,88	1,45	13,49	1,20	0,38	4,46	3,38	8,52
Средние (52—65% SiO_2)											
Трахит	1,26	60,68	0,38	2,62	2,64	17,74	3,09	1,12	5,74	4,43	5,30
Андезит	1,26	59,59	0,77	3,13	3,34	17,31	5,80	2,75	2,04	3,58	5,24
Диорит	1,27	58,90	0,76	4,04	2,89	16,47	6,14	3,57	2,11	3,46	5,46
Сиенит	1,16	60,19	0,67	3,28	2,74	16,28	4,30	2,49	4,49	3,98	5,66
Основные (40—52% SiO_2)											
Базальт	1,62	49,06	1,36	6,37	5,38	15,70	8,95	6,17	1,52	3,11	4,35
Габбро	1,45	48,24	1,97	5,95	3,16	17,88	10,99	7,51	0,89	2,55	4,12
Диабаз	1,89	50,10	1,45	7,78	3,84	15,34	8,94	5,79	0,97	3,07	4,78

Таблица 2. Изверженные породы и их минералогический состав

Порода	Минералогический состав
Кислые (65—75% SiO_2)	
Гранит (интрузивная)	Кварц, кислый плагиоклаз, слюды, амфиболы, изредка пироксены и ортоклаз
Гранодиорит (интрузивная)	Содержит те же минералы, что и гранит, но отличается от последнего повышенным количеством роговой обманки, меньшим содержанием кварца и темноцветных минералов
Липарит (эффузивная)	Аналог гранита. Полевые шпаты, биотит. Роговые обманки, стекло
Средние (52—65% SiO_2)	
Трахит (эффузивная)	Полевой шпат, биотит, амфибол, ромбический пироксен, иногда кварц
Диорит (интрузивная)	Полевой шпат, роговая обманка, авгит, иногда биотит, кварца нет
Порфирит (эффузивная)	Аналог андезита. Плагиоклазы, роговые обманки—в кислых, пироксены—в основных. Стекло
Сиенит (интрузивная)	Полевой шпат, роговая обманка, иногда пироксены и биотит, кварца нет или мало
Основные (40—52% SiO_2)	
Базальт (интрузивная)	Аналог габбро. Основной плагиоклаз, пироксен, иногда биотит, кварца нет
Габбро (интрузивная)	Плагиоклазы (лабрадор), пироксен (авгит и др.), иногда роговая обманка, биотит, редко кварц
Диабаз (эффузивная)	Плагиоклазы, пироксены, стекло

чем ортоклазы. Кварц при механическом выветривании измельчается.

Гранодиорит — интрузивная порода, имеет промежуточный состав между гранитом и диоритом. Состоит из плагиоклаза, нескольких цветных минералов, биотита, пироксена, иногда содержит кварц.

Липарит относится к кислым эффузивным породам, является излившимся аналогом гранита. Окраска породы светло-серая, красноватая. По минералогическому составу отличается от гранита, а по химическому сходен. Строение липарита порфировое, т. е. характеризуется наличием стекловидной или мелкозернистой массы с вкраплением крупных кристаллов. Удельный вес липарита 2,3—2,7.

Средние породы

К средним интрузивным породам относится *сиенит*. Главным минералом сиенита является полевой шпат, в качестве примеси содержатся роговая обманка, авгит, иногда биотит; кварца нет или мало. Удельный вес 1,57—2,79, цвет светлый. Строение средне- и мелкозернистое.

Трахит является эффузивной породой. Структура порфировидная, крупные кристаллы, включенные в стекловидную массу, состоят из полевого шпата, реже пироксена, а мелкие — из плагиоклаза, биотита и роговой обманки. Встречаются трахиты зернистые и пористые. Пористые легко выветриваются. Темноцветные минералы — биотит и роговая обманка. Удельный вес 2,4—2,7. Трахиты встречаются на Украине, в восточной части Приазовья и других местах.

Андезит — эффузивная плагиоклазовая порода. Структура его разнообразная. Андезит состоит из зерен полевого шпата, роговой обманки, пироксена, мало слюды. Различают андезиты светло-серые и черные, напоминающие базальт и содержащие небольшое количество плагиоклазов. Удельный вес 2,6—2,86. Андезиты распространены в Закавказье, иногда одновременно с базальтами встречаются на Украине, Северном Кавказе, Камчатке, Дальнем Востоке. Лавовые потоки Казбека, Эльбруса состоят из андезитов. В Армении встречаются андезито-базальтовые туфы с пузырчатой структурой.

Порфирит — эффузивная средняя плагиоклазовая порода, палеотипный аналог андезита. Состоит из плагиоклаза, примеси пироксена, роговой обманки и следующих минералов: серицита, хлорита, эпидота. Структура различная.

Порфириты бывают андезитовые и базальтовые. Окрашены в зеленоватый, желтоватый и темные цвета. Порфириты и сопровождающие их туфы встречаются на Кавказе, Украине, Алтае, Дальнем Востоке, в Сибири, Закавказье, Казахстане, Азербайджане.

Диорит — средняя интрузивная порода. Основной минерал в диорите — полевой шпат, присутствуют роговая обманка, авгит, иногда биотит, средний плагиоклаз, кварца нет или мало. Светлые минералы преобладают над темными, последних около 25%. Окраска серая, зеленовато-серая. Встречается в краевых частях интрузий, главным образом малых форм: дайки, штоки и т. п.

С кислыми и основными породами диорит связан переходами. В первом случае присутствуют полевой шпат и кварц, во втором — плагиоклаз.

Основные породы

Базальт — эффузивная бескварцевая порода. Состоит из основного плагиоклаза, пироксена, часто вулканического стекла, иногда биотита, кварц отсутствует. Структура мелкозернистая, с преобладанием микролитов над стеклом. Цвет черный, темно-серый. Удельный вес 2,6—3,11. Встречается часто с андезитом в виде шаровых отдельностей. Распространен в Армении, Грузии, Забайкалье, Сибири и на Украине.

Дацит — эффузивная порода, в основной массе которой выделяются кальций-натриевые полевые шпаты, кварц, биотит, роговые обманки, пироксены. Аналог гранодиоритов.

Габбро — интрузивная средне- и крупнозернистая порода. Главная составная часть представлена основным плагиоклазом (обычно лабрадор) и пироксеном (авгит, диопсид, гиперстен), реже встречаются кварц, ортоклаз, микроклин, а в гибридных формах — кварц; распространена на Украине, Урале, Кольском полуострове, в Карелии. Удельный вес 2,8—3,1. Окраска серая, зеленая до черной. Излившимися аналогами габбровой магмы являются базальт и диабаз или базальтовый порфирит.

Диабаз — эффузивная порода, аналог габбро. Диабаз состоит из плагиоклаза и пироксена; имеет тонкую структуру, в которой хорошо выражены беспорядочно расположенные плагиоклазы, а промежутки заполнены цветными минералами, главным образом авгитом. Из плагиоклазов в диабазе чаще встречается лабрадор.

Вследствие содержания плагиоклаза, пироксена и отчасти хлорита цвет диабаза зеленоватый и зеленовато-серый. При выветривании диабаза порода принимает коричневую и бурую окраску. Диабаз встречается на Кавказе, Урале, Украине, в Карелии и других районах СССР.

Химический состав пород колеблется в широких пределах, хотя содержание кремнезема (основной признак) является довольно устойчивым (см. табл. 1).

По данным, приведенным Н. А. Тороповым и Л. Н. Булак (1953) для 700 образцов, изверженные породы содержат полевых шпатов 60%, кварца 12%, амфиболов и пироксенов 17%, слюд 4%, прочих минералов 6%, несиликатов 1%. Таким обра-

зом, алюмосиликаты составляют около 85% веса породы. Эти же минералы присутствуют и в ряде осадочных пород.

На территории СССР почвы, сформированные на изверженных породах, занимают большую площадь. В качестве примеров можно указать на красноземы в Грузинской ССР, дерново-подзолистые почвы Карельской АССР. Площади таких почв встречаются на Урале, Украине, в республиках Средней Азии и Кавказа, на Дальнем Востоке, крайнем северо-востоке, Забайкалье, Алдане. Поэтому мы привели общую характеристику этих пород, так как, во-первых, по химическому и минералогическому составу они иногда имеют много общего с осадочными породами; во-вторых, теоретические вопросы почвообразования легче выяснить именно в том случае, когда изучаются почвы, развитые на изверженных породах. Кроме того, почвы, развитые на этих породах, имеют большое хозяйственное значение, например на красноземах Грузинской ССР разводят цитрусовые и другие субтропические культуры.

ОСАДОЧНЫЕ И МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ

Осадочные породы играют огромную роль в образовании почв. По происхождению осадочные породы делят на три группы: механические (обломочные); химические, органогенные. Осадочные породы механического происхождения представляют собой продукты дезинтеграции и разрушения других пород и сохраняются в рыхлом или сцементированном состоянии в процессе диагенеза и эпигенеза. По величине обломков эти породы разделяются на пять групп: 1) грубозернистые, с диаметром частиц более 1—2 *мм*, 2) песчаные, с диаметром частиц 0,1—2 *мм*, 3) алевритовые, с диаметром частиц 0,01—0,1 *мм*, 4) пелитовые, с диаметром частиц меньше 0,01 *мм*, 5) разнозернистые.

Осадочные породы химического происхождения образуются путем выделения осадков из водных растворов, например в лагунах, местах выхода грунтовых вод, на дне морей и озер. Органогенные осадочные породы слагаются из скелетов известковых, кремневых и других организмов, остатков растительности и т. п.

Большинство почв сформировано на обломочных породах разного механического состава. Вместе с тем во многих почвах и почвообразующих породах встречается материал химического и органогенного происхождения. В ряде случаев химические и органогенные осадки составляют небольшую долю почвенной массы, но их значение очень велико как для свойств почв, так и для понимания их генезиса.

Метаморфические породы, на которых развиваются почвы, встречаются сравнительно часто. Типичными представителями этих пород являются сланцы разного происхождения и состава.

Чтобы понять свойства почв, необходимо рассмотреть свойства и химический состав входящих в них минералов. В настоящей книге главное внимание уделено минералам, входящим в группу силикатов, т. е. имеющим в основе своего состава кремний.

МИНЕРАЛЫ, ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ В КРУПНЫХ ФРАКЦИЯХ ПОЧВ

В почвенных частицах крупнее 0,001—0,002 *мм* обычно преобладают так называемые первичные минералы, или минералы, образовавшиеся из расплавленной магмы при высоких температурах и давлении в глубоких слоях Земли, затем поднятые или излившиеся на поверхности.

Первичные минералы встречаются во всех почвообразующих породах и почвах. Чтобы оценить значение первичных минералов для свойств почв, необходимо познакомиться с их распространением, химическим составом, структурой, свойствами, диагностическими признаками. Здесь будет рассмотрена лишь небольшая часть первичных минералов. Следует оговориться, что деление минералов на первичные и вторичные, на крупнозернистые и высокодисперсные условно.

В большинстве почв СССР первичные минералы преобладают над вторичными. Исключение составляют латериты, красноземы, слитые почвы, в которых первичных минералов часто по весу меньше, чем вторичных. Наиболее распространенными являются алюмосиликаты. Они составляют около 85% веса земной коры. По химическому составу первичные минералы весьма разнообразны, однако главными составными элементами являются кремний и алюминий. Оба эти элемента занимают особое место в химии и кристаллохимии. Особенность кремния состоит в том, что он имеет четыре заряда, вследствие чего дает много разнообразных соединений. Особенность алюминия состоит в том, что он замещает кремний, дает соединения с ним и кислородом, т. е. обладает свойствами катиона и аниона. Ниже мы опишем лишь наиболее распространенные и часто встречающиеся в почве минералы.

ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ

Показатели преломления колеблются от 1,52 до 1,59; $Np—Ng = 0{,}006 \div 0{,}013$. По химическому составу полевые шпаты разделяются на калиевые, кали-натриевые и натрий-кальциевые, или плагиоклазы. К калиевым полевым шпатам относятся: ортоклаз $KAlSi_3O_8$, микроклин $KAlSi_3O_8$, к кали-натриевым — анортоклаз $(K, Na)AlSi_2O_8$ и санидин. К плагиоклазам относятся: альбит, олигоклаз, андезит, лабрадор, битовнит, анортит.

Полевые шпаты — наиболее распространенные в почве и породах минералы. Содержание их в изверженных породах в среднем составляет 60%. Осадочные породы также богаты полевыми шпатами, где количество их колеблется в широких пределах и зависит от породы, ее сортировки под влиянием воды и ветра, условий выветривания.

Полевые шпаты являются одним из важных источников образования вторичных, в том числе глинистых минералов. Полевые шпаты при выветривании и почвообразовании переходят через аморфную фазу в серицит, гидрослюды, монтмориллонит, каолинит, галлуазит, опал, гидраргиллит и другие минералы. Выветривание полевых шпатов идет с различными скоростями. Калиевые полевые шпаты (ортоклаз, микроклин) более устойчивы против выветривания, чем кальций-натриевые.

Плагиоклазы состоят из изоморфных смесей альбита и анортита в различных соотношениях и обозначаются символами *Ab*, *An*. Например, олигоклаз имеет символ $Ab_{80}An_{20}$, что указывает на содержание в этом минерале 80% альбита и 20% анортита. Молекулярное соотношение $SiO_2 : R_2O_3$ в полевых шпатах изменяется от 2 до 6. Например, в ортоклазе оно равняется 5,8, в анортите 2, в альбите 6. В зависимости от содержания альбита и анортита плагиоклазы разделяют на кислые, средние и основные.

К кислым плагиоклазам относятся: 1) альбит $NaAlSi_3O_8$, который состоит из SiO_2 (68,8%), Al_2O_3 (19,4%), Na_2O (11,79%); 2) олигоклазы — содержат анортита 10—30%, альбита 90—70%. К средним: 1) андезиты — содержание анортита составляет 30—50%, альбита 70—50%; 2) лабрадоры — анортита содержится 50—70%, альбита 50—30%. К основным: 1) битовниты — анортит составляет 70—90%, альбит 30—10%; 2) анортиты — содержат анортита 90—100%. Анортит состоит из SiO_2 (43,28%), Al_2O_3 (19,40%), CaO (20,1%), соотношение $SiO_2 : Al_2O_3 = 2$.

Все полевые шпаты имеют сходную кристаллическую структуру: они образуют моноклинные и триклинные кристаллы с развитыми гранями по (010), (001), (110). Ясная спайность имеется по второму пинакоиду (010) и хорошая по пинакоиду (001). Основным элементом кристаллической решетки силикатов, в том числе полевых шпатов, является кремнекислородный тетраэдр. Часть кремния замещается на алюминий, вследствие чего возникает свободная валентная связь.

Кремне-кислородные тетраэдры объединяются в различные сочетания, образуя типы структур: островные, цепные, ленточные, листоватые, каркасные. Каркасная распространена в полевых шпатах, цепная — в пироксенах, листоватая (слоистая) — в слюдах, хлоритах, глинистых минералах, ленточная — в амфиболах, островная — в оливине (рис. 5).

Полевые шпаты и продукты их преобразования существенно влияют на свойства почвы. Крупные зерна полевых шпатов, ана-

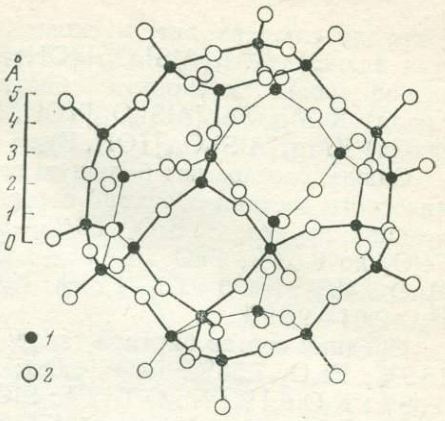


Рис. 5. Схематическое изображение каркасной структуры

1 — центры ионов кремния;
2 — центры ионов кислорода

логично кварцу, влияют на физические свойства. По мнению некоторых авторов, из натриевых полевых шпатов образуется сода, что является причиной возникновения содовых солончаков. Согласно этому взгляду, из полевых шпатов образуется силикат натрия, который реагирует с углекислотой атмосферы и превращается в бикарбонаты и карбонаты.

Ортоклаз — один из источников калийного питания растений, хотя слюдам и гидрослюдам принадлежит в этом отношении более важная роль, так как они содержат калий в более доступной растениям форме. Из полевых шпатов калий усваивается лишь в том случае, когда частицы минерала измельчены до размера менее 0,001 *мм*.

Полевые шпаты обычно определяются по оптическим признакам, а высокодисперсные — рентгендифрактометрическим и другими методами. С помощью микроскопа можно определить показатели светопреломления, строение поверхности, форму зерен, превращение в другие минералы. Некоторые авторы рекомендуют для определения полевых шпатов применять метод окрашивания. При разделении минералов с помощью жидкостей полевые шпаты попадают в легкую фракцию ($d<2{,}9$). Определять полевые шпаты термографическим методом не имеет смысла, так как в интервале от 20 до 1200° они не дают термических эффектов. Термограмма этих минералов имеет форму прямой линии. В смеси с другими минералами почв полевые шпаты поглощают тепло и уменьшают термические эффекты от глинистых минералов. На это обстоятельство следует обратить внимание, так как в случае большого содержания полевых шпатов кривые нагревания глинистых минералов резко изменяются.

На рентгенограммах полевых шпатов имеется богатый спектр интенсивных отражений, который приведен ниже.

СЛЮДЫ

В группу слюд входят: мусковит (калийная слюда, глиноземистая слюда) $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, серицит — тонкочешуйчатая разновидность мусковита; биотит (железисто-магнезиальная слюда) $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$, флогопит (магнезиальная слюда) $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$.

Слюды составляют большую группу минералов сложного химического состава. Средний состав мусковита колеблется в следующих пределах: SiO_2 38,85—53,01%; Al_2O_3 23,56—46,19%; Fe_2O_3 до 8,33%; FeO до 6,55%; CaO до 3,93%; MgO до 8,9%; MnO 2,48%; Na_2O 0,03—4,25%; K_2O 2,3—13,91%; F 0,15—4,77%; H_2O 2,04—9,99%.

Средний состав биотита таков: SiO_2 36,4%; TiO_2 1,15%; Al_2O_3 16,9%; Fe_2O_3 7,58%; FeO 14,6%; MnO 0,48%; MgO 9,3%; CaO 0,88%; K_2O 8,1%; Na_2O 1,12%; $SiO_2 : R_2O_3 = 1{,}84$. Один из флогопитов Урала имеет состав: SiO_2 39,8%; Al_2O_3 15,6%; Fe_2O_3 3,98%; CaO 0,29%; MgO 25,1%; K_2O 9,9%, Na_2O 0,83%; H_2O 2,7%; $SiO_2 : R_2O_3 = 3{,}2$. Молекулярное соотношение $SiO_2 : R_2O_3$ в слюдах колеблется от 1,5 до 3,5.

Слюды широко распространены в породах и почвах. Значительное количество слюд можно встретить в аллювиальных почвах, почвах пустынь, во всех взвесях рек и ирригационных наносах. В древних корах и почвах, распространенных в зоне влажного субтропического климата, количество слюд меньше.

В кислых изверженных породах и развитых на них почвах преимущественно встречается светлая слюда (мусковит), в основных — темноцветная (биотит). Количество слюд в почве обусловливается не только составом первичной породы, но и сортировкой ее компонентов при переотложении водой и ветром. Размер зерен слюд может быть весьма различным; при механическом анализе слюды попадают в неодинаковые по размерам фракции, в том числе в предколлоидные и коллоидные.

Различают несколько модификаций слюд: $1M$, $2M_1$, $2M_2$, $3T$. Символ $1M$ обозначает однослойную моноклинную форму, $2M_1$ и $2M_2$ — два типа двухслойной моноклинной формы, $3T$ — трехслойную тригональную. Кроме того, выделяют модификацию $1M_d$. Рентгенограммы названных модификаций отличаются одна от другой. Интенсивность отражений от слюд резко изменяется в зависимости от их состава.

Слюды относятся к трехслойным минералам, т. е. их структура состоит из чередования двух слоев кремне-кислородных тетраэдров и одного октаэдра (рис. 6). Между тетраэдрическими слоями помещается калий. Слюды образуют кристаллы моноклинной сингонии, имеют хорошую спайность в одном направлении по базопинакоиду (001).

Слюды могут образоваться из различных первичных минералов и сами являются преимущественно первичными. Слюды можно синтезировать в искусственных условиях при высоких

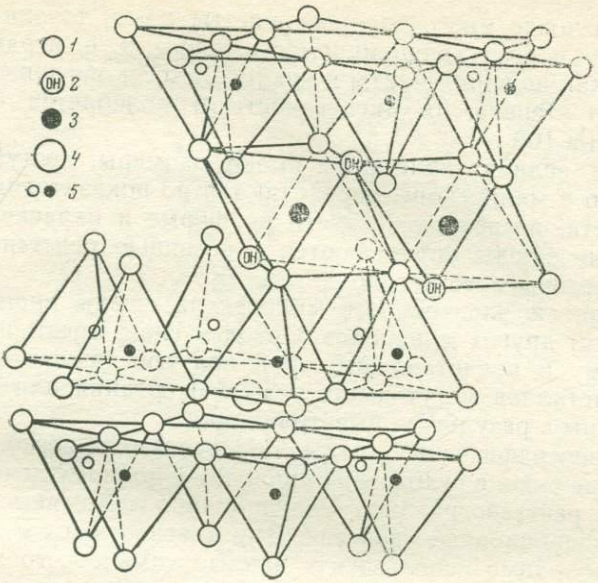


Рис. 6. Схематическое изображение структуры мусковита

1 — кислород; *2* — гидроксилы; *3* — алюминий; *4* — калий; *5* — кремний (на $^1/_4$ замещен алюминием)

температуре и давлении. Вопрос о синтезе слюд в природных условиях достоверно не изучен.

Гидрофильность слюд различна и зависит от их дисперсности. Слюды имеют большое значение для агрохимических и физических свойств почвы. Они являются, особенно мусковит, источником калийного питания растений. Установлено, что из тонкодисперсного мусковита хорошо усваивается калий. По мере перехода слюд в гидрослюды подвижность и доступность калия увеличивается. Энергия поглощения калия коллоидами велика, вследствие чего в поглощающем комплексе многих почв обнаруживается 0,5—10 мг-экв калия на 100 *г* почвы. Валовое содержание калия в илистой фракции почв колеблется от 2,0 до 3%, редко больше. В некоторых почвах имеется недостаток калия, например, в красноземах, латеритах, что объясняется малым содержанием в них слюд и гидрослюд и богатством почв минералами каолинитовой группы, которые почти не содержат калия.

По данным ряда авторов, часть поглощенного калия при высушивании почвы переходит в необменную форму, что объясняется защемлением его в микроагрегатах, сцементированных коллоидами, и в межслоевом пространстве кристаллической решетки минералов.

Если в почве много крупнозернистых слюд, то они увеличивают водо- и воздухопроницаемость почвы, т. е. играют такую же роль, как полевые шпаты и кварц. Емкость поглощения слюд зависит от степени их дисперсности и колеблется от 10 до 30 мг-экв на 100 г.

Слюды, если их кристаллы имеют размеры, доступные рассмотрению в микроскопе, определяются по показателям преломления света, погасанию, отчасти по форме и окраске. Высокодисперсные слюды определяются с помощью рентгенографического и термического методов.

С помощью электронного микроскопа слюды иногда можно отличить от других минералов. Осколки слюд имеют неправильную форму и представляют собой полупрозрачные пластинки. Края кристаллов могут иметь резкие очертания или быть корродированы в результате выветривания.

Рентгенографически слюды определяются легко. Сильное растирание слюд в сухом виде приводит к полному исчезновению линий на рентгенограммах. Одновременно изменяются оптические и адсорбционные свойства. Для диагностики слюд и гидрослюд необходимо использовать данные химического анализа, в частности, валовое содержание калия и магния.

В илистой и коллоидной фракциях почв и пород калий в основном связан с гидрослюдами.

ХЛОРИТЫ

Хлориты относятся к водным силикатам алюминия, магния, железа, хрома. По условиям образования хлориты обычно являются первичными минералами, но могут быть и вторичными. Хлориты обнаружены во фракции менее 0,001 мм и более крупных. Они кристаллизируются в моноклинной сингонии, имеют хорошую спайность по (001). Кристаллическая решетка их состоит из слоев слюдистого и бруситового типов (рис. 7). Хлориты имеют облик оолитов и чешуек, последние в отличие от слюд хрупкие. Окраска преимущественно зеленая. Диагностика высокодисперсных хлоритов производится главным образом с помощью рентгенографического, а крупнозернистых — оптического методов.

Ввиду сходства базальных отражений хлоритов с отражениями других минералов определять хлориты трудно, если их мало в почве. Железистые хлориты легко растворяются в разведенной соляной кислоте при нагревании, а железисто-магнезиальные к кислотам относительно устойчивы. При нагревании хлориты теряют воду из бруситовых слоев (при 570—620°). Это свойство позволяет определять хлориты термическим методом. К хлоритам относятся минералы клинохлор, прохлорит, шамозит (табл. 3).

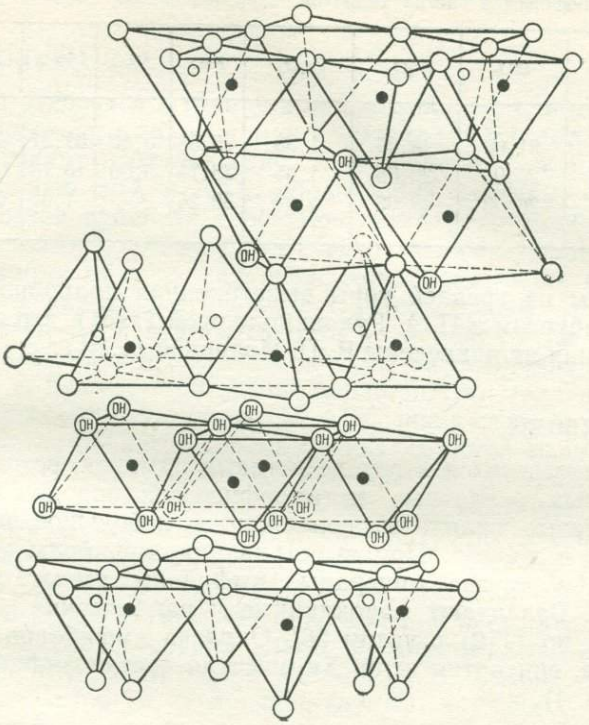


Рис. 7. Схематическое изображение структуры хлорита
Условные обозначения см. на рис. 6

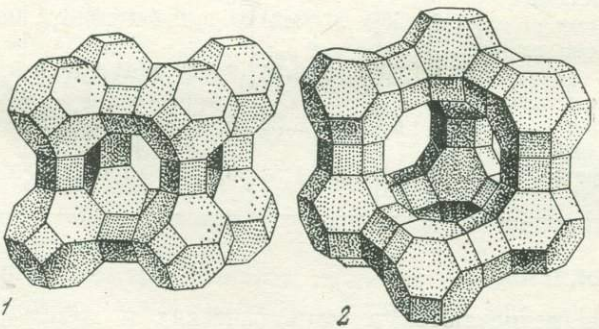


Рис. 8. Схематическое изображение структуры цеолитов
1 — кубооктаэдры цеолитов тип А; *2* — фожазит

Таблица 3. Химический состав хлоритов, % (Чирвинский, 1953)

Минерал	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O
Клинохлор	31,66	16,29	1,33	5,55	0,43	31,27	0,42	13,0
Прохлорит	26,0	20,06	1,65	23,74	0,06	16,72	0,27	11,3
Шамозит	26,09	18,05	2,23	39,24	—	1,93	0,56	10,6

Хлориты из древней коры выветривания подробно описаны И. И. Гинзбургом и И. А. Рукавишниковой (1951), а термические исследования их приведены В. П. Ивановой (1961).

АМФИБОЛЫ

Амфиболы относятся к группе роговых обманок, встречаются в изверженных, осадочных, метаморфических породах и почвах. Это магниевые силикаты, содержащие небольшое количество алюминия и железа. При выветривании амфиболы могут превратиться в другие минералы. Амфиболы имеют ленточную структуру. Различают моноклинные и ромбические амфиболы. Спайность по (110) с углом 56°. Окраска амфиболов зеленоватая, бурая, синеватая и др. Химический состав амфиболов сложен (табл. 4).

Таблица 4. Химический состав амфиболов и пироксенов, %

Минерал	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
Роговая обманка из щелочно-известковых гранитов	47,9	0,46	6,27	3,24	11,2	0,25	12,9	14,2	0,67	1,69	0,97
Роговая обманка из сиенитов	48,1	0,90	6,16	6,86	9,80	0,59	11,8	13,1	0,59	1,69	0,79
Моноклинные пироксены из гранитов	51,9	0,40	1,63	6,29	6,77	—	19,5	11,2	0,44	1,83	0,01
Ромбические пироксены из габбро-норитов	51,0	0,01	3,84	1,37	15,47	0,40	5,70	21,59	0,04	0,20	0,22

ПИРОКСЕНЫ

Пироксены встречаются в магматических и метаморфических породах. Они характеризуются тем, что в них кремнекислородные тетраэдры образуют бесконечную цепочку. Спайность по (110) с углом 89°. Так же, как и амфиболы, различают моноклинные пироксены и ромбические. В качестве типичного пред-

ставителя моноклинных пироксенов можно назвать диопсид. Амфиболы и пироксены определяются обычно оптическим методом.

ЦЕОЛИТЫ

Цеолиты относятся к группе алюмосиликатов. С помощью рентгенографического анализа еще в 30-х годах удалось расшифровать структуру цеолитов (рис. 8). Установлено, что они состоят из тетраэдров SiO_4 и AlO_4, образующих каркасы. Алюмосиликатный остов пронизан сообщающимися между собой полостями и каналами в несколько ангстрем, способствующих диффузии и свободному обмену катионов, компенсирующих отрицательный заряд каркаса, а также поглощению воды. Внутри большой полости шабазита помещается 13 молекул воды. Катионная емкость достигает нескольких сот миллиграмм-эквивалентов на 100 *г*, т. е. больше, чем у монтмориллонита. Вода из цеолитов удаляется постепенно, а при 150—200° полностью.

Семейство цеолитов весьма велико. В одной из первых классификаций (1937 г.) цеолиты разделены на три типа: 1) с жесткими каркасами: анальцим, шабазит; 2) с жесткими каркасами, связанными между собой нежестко: натролит и его аналогии; 3) с каркасами определенной величины. Впоследствии оказалось, что третий тип нереален. В соответствии со структурой цеолиты бывают изометрические, волокнистые, пластинчатые.

На основании строения алюмокремнистого остова в последнее время, в соответствии с идеями Н. В. Белова, намечается деление цеолитов на следующие группы: анальцит, клиноптилолит, натролит, филлипсит, ломонтин, моденит, гейландит, шабазит, фожазит. Эти группы детально описаны в монографии Э. Э. Сендерова и Н. И. Хитарова (1970), содержащей большое количество экспериментальных данных и литературных сведений.

Цеолиты широко распространены в почвах, породах, осадках пресноводных и соленых озер, морей, океанов. В последних в большом количестве обнаружены филлипсит, клиноптиллолит и гейландит. При подъеме дна водных бассейнов цеолиты оказываются на поверхности и, следовательно, в почве. Но это не самый важный путь проявления цеолитов. По литературным данным, они образуются в породах и почвах при низких температурах и давлении. А. Е. Ферсман указывал на развитие их в поверхностных условиях в результате изменения основного плагиоклаза. Образование цеолитов отмечалось в щелочных почвах (сероземах, солонцах).

Размер кристаллов цеолита преимущественно 0,1—0,01 *мм*, но их находили в иле и коллоидах. Этот факт еще раз подтверждает необходимость изучения всех фракций почв. Обнаружение цеолитов в разных фракциях заслуживает внимания при решении проблемы генезиса минералов.

Методика рентгенографического и инфракрасно-спектроскопического методов для определения цеолитов разработана удовлетворительно. Для каждого типа цеолитов имеются достоверные диагностические признаки.

В СССР имеется несколько месторождений цеолитов: на различных участках Русской платформы, в Забайкалье и Северном Кавказе, на Урале, в Якутии, Забайкалье, Туве, Казахстане. Несколько месторождений обнаружено в США, Африке и др.

Образование цеолитов происходит путем взаимодействия поровых растворов солей натрия, кальция и других с алюмосиликатами и кремниевыми соединениями, содержащимися в аморфной части почв, в том числе органических остатках. Реакция особенно вероятна в порах и трещинах при заполнении их водой. Известны случаи образования цеолитов при участии глинистых и темноцветных минералов. В процессе эволюции цеолиты одного типа переходят в другие. Например, гейландит замещается ломонтином, филлипситом, эрионитом, шабазитом, анальцитом.

Образованию цеолитов препятствует низкая растворимость солей алюминия и кремнезема. Они образуются при благоприятных реакции, окислительно-восстановительных условиях и влажности. Обычными спутниками цеолитов являются кальцит, доломит, халцедон, опал, полуторные окислы, глинистые минералы.

Процесс синтеза цеолитов связывают с условиями диагенетических, катагенетических, метаморфических изменений осадочных пород.

Цеолиты готовят в лабораторных и промышленных масштабах, они используются как адсорбенты. Соотношение $SiO_2 : Al_2O_3$ различное и колеблется в пределах 2—12. Например, натролит имеет формулу $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$, анальцим $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$.

Зафиксирована скорость образования цеолитов. Во Франции обнаружены цеолиты в стенах строений 2000-летнего возраста. Однако в искусственных условиях при температуре 230° удалось синтезировать цеолит за 17 дней.

КВАРЦ И МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ КРЕМНЕЗЕМА

К этой группе минералов кроме кварца следует отнести тридимит, кристобалит, халцедон (волокнистая скрытокристаллическая разновидность кремнезема), опал — аморфный минерал состава $SiO_2 \cdot nH_2O$ и аморфный порошковидный и коллоидный кремнезем.

Кварц является наиболее распространенным представителем окристаллизованной окиси кремния. Он встречается во всех почвах. Кварц образуется в глубоких слоях Земли при повышенных температуре и давлении, а также на поверхности из горячих источников. В почвах почти всегда имеется значительное коли-

чество первичного кварца, но иногда, по мнению некоторых авторов, встречается вторичный, характеризующийся удлиненными кристаллами. Остается неясным, образуется ли он на месте за время почвообразования или для этого требуется более длительное время. Возможно, вторичный кварц в почве унаследован от породы. Предполагается образование кварца в почве из раствора и в результате кристаллизации фитолитарий. Однако этот вопрос нельзя считать решенным. Нередко можно встретить кристаллы кварца в порах остывшей лавы, в местах выхода растворов из горной породы, в окаменевших растениях и костях животных. Растворимость кварца ничтожна (Айлер, 1959).

Кварц обычно кристаллизуется в тригональной сингонии с пирамидами на обоих концах. Кварц относится к очень устойчивым минералам и его можно встретить в пылеватой и более крупных фракциях даже самых древних почв. В предколлоидной и коллоидной фракциях кварц встречается часто, но в небольших количествах (2—3%).

При выветривании различных минералов, а также из растворов часто образуются аморфные соединения кремнезема. При разложении растительности в почву попадают кремневые образования — фитолитарии, являющиеся аморфными соединениями. Аморфный кремнезем является составной частью диатомовых водорослей.

Значение кварца для свойств почвы очень велико. От количества и размера его зерен зависит механический состав почв и многие физические свойства: водопроницаемость, связность, влагоемкость. В поглощении катионов кварц участия не принимает. Ввиду устойчивости кварца при выветривании содержание его в тонких фракциях почв может служить косвенным признаком интенсивности этого процесса.

При нагревании до 573° кварц переходит из одной модификации в другую: α-кварц$\rightarrow\beta$-кварц. Эта реакция сопровождается поглощением тепла и используется для диагностики в термографическом методе. При охлаждении β-кварц снова переходит в α-кварц. Крупные кристаллы кварца диагностируются оптическим методом, а имеющие предколлоидный и коллоидный размер — рентгенографическим и термографическим. Эти же методы можно иногда использовать для раздельного определения кварца и аморфного кремнезема. Аморфный кремнезем определяют при помощи щелочных вытяжек (5%-ная калийная щелочь, 1 н. сода). В кислых вытяжках кремнезем растворяется мало, а при воздействии концентрированных кислот переходит в осадок.

ГЛИНИСТЫЕ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ИМ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ МИНЕРАЛЫ ПОЧВ

■

НОМЕНКЛАТУРА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Вторичными минералами называются такие, которые образовались на поверхности Земли и в почве в результате превращений первичных минералов под воздействием климатических и биохимических факторов. Глинистые минералы относятся к вторичным, хотя частично они могут образоваться в гидротермальных условиях, то есть при высоких температурах и давлении в глубоких слоях земной коры.

Прежде чем давать описание вторичных минералов, рассмотрим два вопроса: номенклатуру глинистых и других высокодисперсных минералов и их структуру. Сначала следует дать определение термину «глинистые минералы». В 1958 г. в Брюсселе, на совещании, посвященном изучению глин, детально обсуждался вопрос о номенклатуре глинистых минералов. Чешский ученый И. Конта определил глинистые минералы как водные силикаты со слоистыми и цепочечными решетками, состоящие из слоев кремне-кислородных тетраэдров, образующих гексоны, и соединенные с октаэдрическими слоями; обычно глинистые минералы представлены очень мелкими частицами.

Это определение не является общепринятым, но в нем отмечены наиболее важные признаки глинистых минералов, а именно кристаллохимическая природа и их высокая дисперсность. По мнению некоторых исследователей, это определение целесообразно расширить, включив в качестве важного признака глинистых минералов пластичность и адсорбционную способность. Термин «глинные минералы» не является общепринятым, поэтому его лучше не употреблять. Кроме того, иногда глинистые минералы называют коллоидно-дисперсными, что неверно, так как они имеют не только коллоидную, но и более грубую дисперсность. Например, каолинит имеет кристаллы размером 1—100 *мкм*. Более правильно эти минералы называть высокодисперсными.

Нельзя относить к глинистым такие минералы, как кварц, гиббсит, гетит, аморфные смеси кремнезема и полуторных окислов. Гораздо правильнее последние называть вторичными, или высокодисперсными, или сопутствующими, но не глинистыми.

Неблагополучно обстоит дело с терминами «галлуазит» и «метагаллуазит». Различие между этими минералами состоит в

количестве воды, входящей в решетку. Ряд авторов называют более гидратированную разность галлуазитом, а менее гидратированную — метагаллуазитом.

Каолинит с несовершенной структурой иногда называют фаерклеем. В СССР это термин не распространен. Иногда минерал каолинит называют каолином. Целесообразно последний термин относить к глине, обогащенной каолинитом, т. е. к породе, а не к индивидуальному минералу. Метакаолинитом называют каолинит, из которого удалена конституционная вода.

Неоднозначно употребляется термин «иллит». Гидрослюдами надо называть группу минералов, в которую входят иллит и другие гидратированные разновидности слюд.

Гиббсит и гидраргиллит — синонимы, они обозначают минерал, состоящий из гидроокиси алюминия $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ [или $Al(OH)_3$]. Синонимом палыгорскита является аттапульгит. Последний термин излишен.

В литературе дискутировался термин «бейделлит», поэтому полезно остановиться на его толковании. Бейделлит как индивидуальный минерал получил название в конце прошлого века по месту его нахождения близ г. Бейделла в США. В качестве диагностических признаков бейделлита были приняты оптические и некоторые физико-химические показатели. Позднее, когда стали широко применять методы структурного анализа — рентгенографический и электронографический — выяснилось, что найденный в Бейделле минерал не является чистым, а состоит из смеси нескольких минералов: монтмориллонита, галлуазита, иллита и др. По этой причине Грим (1959) и другие исследователи рекомендовали отказаться от термина «бейделлит». Однако эта рекомендация не была принята по нескольким соображениям. Во-первых, потому, что термин «бейделлит» широко распространен в литературе и часто употребляется. Во-вторых, бейделлит был впоследствии найден в чистом виде в Айдахо (США), а затем в почвах; следовательно, бейделлит является индивидуальным минералом и нет оснований отвергать самостоятельное его существование.

Бейделлит, по современным представлениям, относится к минералам монтмориллонитовой группы, но отличается от монтмориллонита тем, что часть кремния в тетраэдрах замещена на алюминий. Поэтому отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ в монтмориллоните равно четырем, а в бейделлите — примерно трем. Рентгенографические признаки бейделлита и монтмориллонита приведены ниже.

В почвах часто монтмориллонит и бейделлит встречаются в смеси с гидрослюдами, а пакеты монтмориллонитового или бейделлитового типа образуют смешаннослойные минералы со вторым слюдистым пакетом.

В литературе и в решениях специальных совещаний неоднократно высказывалось пожелание, чтобы новые термины не

вводились без достаточных на то оснований и без рассмотрения номенклатурной комиссии. Автор считает нецелесообразным употребление таких терминов, как гедройцит, аблыкит, полынит. О номенклатуре смешаннослойных минералов сказано ниже (стр. 52).

СТРУКТУРА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

С помощью рентгенографического и электронногра фического методов установлены структуры глинистых минералов. Глинистые минералы состоят главным образом из Si, Al, O, OH, Fe, Mg, K, Mn и других элементов. Они имеют своеобразную структуру: эти минералы в подавляющем большинстве относятся к слоистым силикатам. Слои состоят из сочетаний: а) кремния с кислородом, которые образуют тетраэдры (рис. 9), соединенные в плоскую сетку (слой), при этом в центре группы атомов кислорода находятся кремний и б) кислород-гидроксил-алюминиевых групп, образующих октаэдры (рис. 10); в октаэдрах атомы кислорода и гидроксила, алюминий, магний, железо и другие катионы. Октаэдры соединены в октаэдрические сетки (этажи). Они могут быть построены по аналогии с гиббситом $Al(OH)_3$ или бруситом $Mg(OH)_2$. Внутри сеток атомы расположены симметрично и образуют устойчивую структуру. Иногда внутри кремне-кислородных тетраэдров часть кремния замещается на алюминий, а в октаэдрических сочетаниях возможно взаимное замещение алюминия, магния, железа и т. п. Кремне-кислородные и кислород-гидроксил-алюминиевые сетки образуют тетраэдро-октаэдрические слои, или пакеты. Последние могут быть нейтральными или заряженными в зависимости от характера и величины изоморфного замещения. Например, если кремний в тетраэдре замещен на алюминий, то образуется избыточный отрицательный заряд, который нейтрализуется катионом.

Такой случай имеет место в мусковите. В пирофиллите все тетраэдрические позиции заняты кремнием, поэтому слои этого минерала электронейтральны и в них нет дополнительных катионов. В минералах монтмориллонитовой группы могут быть изоморфные замещения как в тетраэдрах, так и в октаэдрах. Катионы, которые нейтрализуют избыточные заряды слоев и располагаются между ними, обычно, но не всегда, являются обменными.

Структура глинистых и сходных минералов показана на рис. 11. На этом рисунке видно, что минералы отличаются один от другого числом слоев (сеток), порядком их чередования, характером изоморфных замещений. С помощью рентгенографического метода обычно определяются межплоскостные расстояния по оси *C*, которые являются диагностическими признаками минералов. Например, в каолините это расстояние равно 7,1 Å; в монтмориллоните при максимальном содержании межслоевой

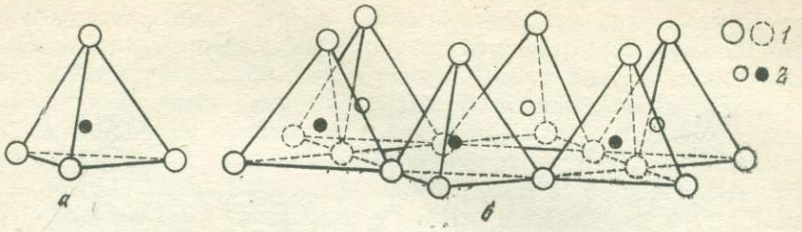


Рис. 9. Схематическое изображение кремне-кислородного тетраэдра (*а*) и сетки тетраэдров, расположенных по гексагональному мотиву (*б*)

***1* — кислород; *2* — кремний**

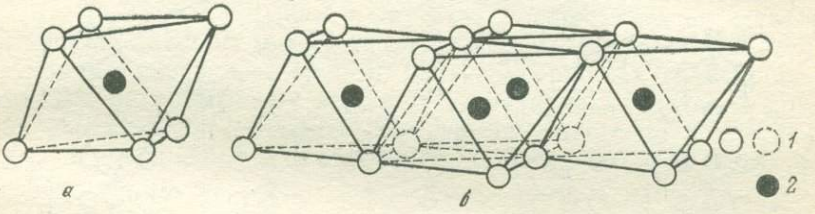


Рис. 10. Схематическое изображение отдельного октаэдра (*а*) и октаэдрической сетки (*б*)

1 — гидрокситы; *2* — алюминий, магний и т. д.

воды или при искусственном насыщении глицерином 17,6 Å и более; в мусковите и гидрослюдах 10 Å. В каолините на один тетраэдр приходится один октаэдр. Такие глинистые минералы называются двухслойными, или двухэтажными. В монтмориллоните и гидрослюде на два тетраэдра приходится один октаэдр; такие минералы называются трехслойными, или трехэтажными.

В зависимости от заселения катионами мест в октаэдрах различают диоктаэдрические и триоктаэдрические минералы. Если в октаэдрах заселены катионами лишь $^2/_3$ возможных замещений, то минералы называются диоктаэдрическими. Катионом в данном случае является алюминий. К таким минералам относятся монтмориллонит, бейделлит, нонтронит, галлуазит, иллит. При заселении катионами всех позиций, например при замещении алюминия магнием, минералы называются триоктаэдрическими. К триоктаэдрическим минералам относятся биотит, вермикулит, магниевые хлориты. Соотношение между тетраэдрическими и октаэдрическими сетками обозначаются цифрами, например 1 : 1 (каолинит), 2 : 1 (монтмориллонит и др.); 2 : 1 : 1 (хлорит).

В природе встречается более сложное чередование слоев в минералах. Установлены смешаннослойные минералы, в которых имеется чередование октаэдрических и тетраэдрических слоев разных минералов. Например, встречаются сочетания монтмориллонита с гидрослюдой, монтмориллонита с вермикулитом, хлорита с вермикулитом и др. Чередование пакетов в

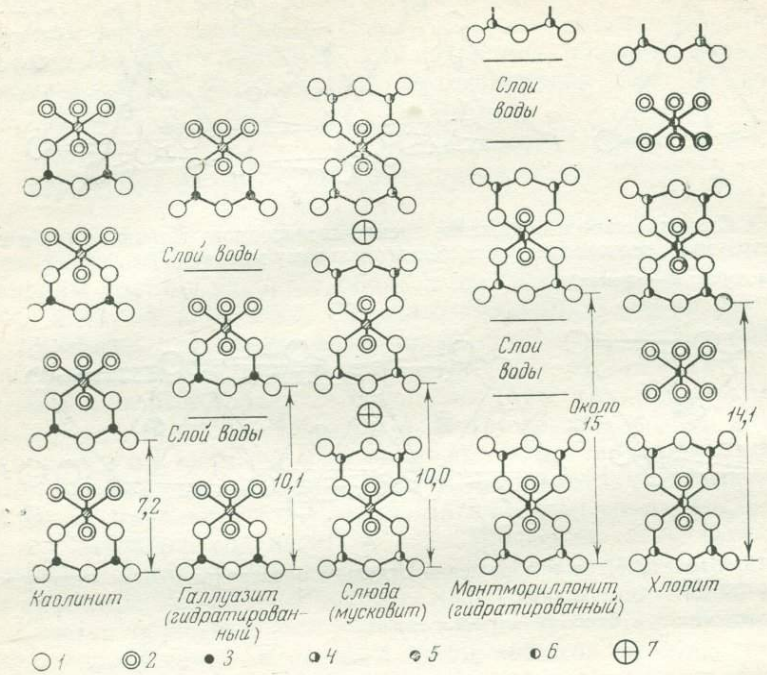


Рис. 11. Схематическое изображение структуры силикатов со слоистой решеткой

1 — кислород; *2* — гидроксилы; *3* — кремний; *4* — кремний, алюминий; *5* — алюминий; *6* — алюминий, магний; *7* — калий

смешаннослойных минералах может быть регулярным и нерегулярным, упорядоченным и беспорядочным.

В тетраэдрах и октаэдрах минералов возможны изоморфные замещения, что приводит к возникновению избыточного заряда. Например, в монтмориллоните возникает заряд в октаэдрической сетке вследствие замещения трехвалентного алюминия на магний. Этот магний не является обменным. Замещение части кремния на алюминий в тетраэдрах приводит к образованию у последних избыточных зарядов, что наблюдается в бейделлите. Эти заряды компенсируются калием, магнием, кальцием, натрием. В нонтроните часть кремния тетраэдров замещена железом. В мусковите избыточный заряд компенсируется калием, в гидрослюдах калием и частично гидроксонием, как полагают некоторые исследователи.

Важным свойством глинистых минералов является способность некоторых из них набухать от воды и полярных органических веществ. К набухающим относятся монтмориллонит, нонтронит, бейделлит, вермикулит. Каолинит, слюды и гидрослюды этой способностью не обладают. При набухании происходит

расширение кристаллической решетки в направлении, перпендикулярном к силикатным слоям (плоскости спайности).

Несмотря на некоторое сходство структур монтмориллонита и мусковита последний не набухает. Доступ воды в межслоевое пространство здесь затруднен. Это объясняется наличием сильной связи между слоями, обусловленной тем, что заряд тетраэдрического слоя находится на его поверхности. В монтмориллоните обычно заряд находится в октаэдрах, в середине структурного слоя, поэтому связь между слоями слабая. Структура иллита (гидромусковита) имеет сходство со структурой мусковита, поэтому он также не набухает.

В химической формуле минералов иногда принимают следующие обозначения: кремне-кислородные тетраэдры заключаются в квадратные скобки; в круглых скобках ставятся катионы октаэдров; катионы между силикатными слоями ставятся перед катионами октаэдров; группы (OH) в вершинах октаэдров, к которым не примыкают вершины тетраэдров, ставятся в круглые скобки после квадратных; вода помещается в конце формулы. К сожалению, эти обозначения применяются не всеми исследователями.

МОНТМОРИЛЛОНИТОВАЯ ГРУППА МИНЕРАЛОВ (СМЕКТИТЫ)

К этой группе относятся минералы: монтмориллонит $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$, нонтронит $(Fe, Al)_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ — одна из железистых разновидностей монтмориллонита; бейделлит — разновидность монтмориллонитового минерала, где в тетраэдре Si замещен на Al, сапонит — магниевая разновидность монтмориллонита; волконскоит — хромовая разновидность, соконит — цинковая разновидность, гекторит — литиевая разновидность.

Минералы монтмориллонитовой группы широко распространены в почвах, глинах, морских осадках, взвесях рек, где они встречаются в смеси со слюдами, гидрослюдами, кварцем и другими минералами или образуют смешаннослойные минералы. Только в латеритных и красноземных почвах монтмориллонита мало или нет совсем. В черноземах монтмориллонит иногда преобладает, но часто находится в смешаннослойных слюда-монтмориллонитовых образованиях (Горбунов, 1963, с. 129). Глины, в которых преобладает монтмориллонит, называют бентонитовыми, или монтмориллонитовыми. В СССР разрабатывается несколько крупных залежей таких глин: в Груз. ССР — асканские и гумбринские глины, в Туркм. ССР — огландлинские, или джебельские глины. Аналогичные глины имеются в Азерб. ССР, УССР. Они известны под разными местными названиями: гиляби, кил, нальчикин и др. Эти глины используются в промышленности: в нефтяной — для очистки нефти и в каче-

Таблица 5. Механический состав монтмориллонитовых глин, %

Глина, местонахождение	Фракция, мм							
	>0,25	0,25—01	0,1—0,01	0,01—0,005	0,005—0,001	<0,001	<0,0002	<0,01
Аскангель, Грузия	0	2,0	8,2	10,2	15,8	63,8	44,0	89,8
Аскангель, Грузия	0	11,0	25,0	9,4	12,0	42,6	20,0	64,0
Гумбрин, Грузия	2,0	17,0	32,0	12,8	11,9	24,3	15,0	49,0
Гиляби, Азербайджан	0	2,1	5,2	2,5	5,9	84,3	50,0	92,7
Кил крымский, Украина	0,1	0,1	14,5	7,7	27,7	49,9	25,0	85,3

стве наполнителя густых смазок, в текстильной и бумажной — для отбеливания, в электротехнической — при изготовлении изоляторов, в каучуковой — в качестве наполнителя, в химической — для изготовления керамических изделий и в качестве катализаторов, в металлургической — для формовки литья. Одной из характерных особенностей монтмориллонитовых глин является большое содержание в них илистых и коллоидных частиц (табл. 5).

Монтмориллонитовые глины образуются из слюд, вулканического стекла, аллофанов, аморфных SiO_2 и R_2O_3. Механизм превращений изучен слабо. Возможно, монтмориллонит синтезируется из продуктов разложения алюмосиликатов. Монтмориллонит асканского месторождения (асканит, аскангель, асканглина) образовался из трахиандезитового туфа в эоценовое время.

Минералы монтмориллонитовой группы по кристаллохимическому признаку разделяются на две подгруппы: 1) диоктаэдрические: монтмориллонит, нонтронит, волконскоит, бейделлит и 2) триоктаэдрические: сапонит, соконит, гекторит, стивенсит. Нонтронит является железистой разновидностью монтмориллонита, бейделлит — алюминиевой разновидностью.

Монтмориллонит является трехслойным минералом, т. е. в его решетке на два тетраэдрических кремне-кислородных слоя приходится один алюмо-кислородно-гидроксильный октаэдрический слой. Состав этих слоев вследствие изоморфных замещений непостоянен. Заряды слоев компенсируются обменными основаниями, расположенными между ними. Кремний тетраэдров может частично замещаться на алюминий и железо, а в октаэдрах могут быть алюминий, магний и др.

Большое пространство между слоями позволяет проникать в них обменным основаниям, которые могут переходить в необменную форму при сближении слоев. Необменная фиксация калия изучалась рядом исследователей. По мнению многих исследователей, фиксация калия обусловлена особенностями кристал-

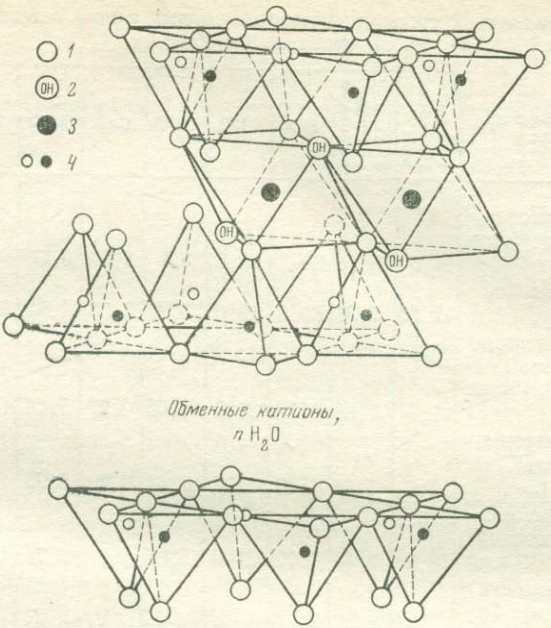


Рис. 12. Схематическое изображение структуры монтмориллонита

1 — кислород; *2* — гидроксилы; *3* — алюминий, железо, магний; *4* — кремний, иногда алюминий

лической структуры глинистых минералов, в частности монтмориллонита. Н. Г. Зырин (1946) считает, что фиксация калия в необменной форме монтмориллонитом вызывается диффузией калия внутрь решетки, чего не наблюдается в минералах с нерасширяющейся решеткой.

В литературе известно несколько моделей элементарной ячейки монтмориллонита. Одна из них приведена на рис. 12. Химический состав монтмориллонита (табл. 6) в идеальном виде соответствует формуле $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$, следовательно, молекулярное соотношение $SiO_2 : Al_2O_3 = 4$. В природных объектах состав колеблется в зависимости от примесей и изоморфных замещений. В бейделлите $SiO_2 : Al_2O_3 = 3$, так как часть кремния в тетраэдрах замещена на алюминий. В нонтроните часть алюминия в октаэдрах замещена на железо; количество последнего достигает 20% и более от веса.

Минералы монтмориллонитовой группы характеризуются большим содержанием воды, которая размещается между слоями, благодаря чему межплоскостное расстояние по мере гидратации или насыщения глицерином увеличивается. Таким образом, решетка монтмориллонита является подвижной. Под воздействием некоторых органических веществ (этиленгликоля,

Таблица 6. Химический состав монтмориллонитовых глин и выделенных из них фракций менее 0,001 мм, % на прокаленную навеску

Глина и минерал и их местонахождение	Гигроскопическая вода	Потеря при прокаливании	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$
Монтмориллонитовая глина (асканит), Грузия (1969 г.)	11,60	5,94	64,7	20,8	5,0	2,0	5,7	0,64	1,75	4,5
То же, фракция <0,001 *мм*	12,25	7,38	66,0	19,0	3,87	2,56	4,82	0,18	0,04	5,5
Монтмориллонитовая глина (аскангель). Грузия (1954 г.) фракция 0,001 *мм*	16,8	7,68	65,0	21,9	4,08	0,23	5,64	0,24	0,09	4,5
Монтмориллонитовая глина (аскангель), Грузия (1954 г.)	16,6	7,46	65,2	21,4	4,64	0,29	5,96	0,33	0,05	4,54
Монтмориллонитовая глина (кил крымский), фракция <0,001 *мм*	10,2	9,8	66,2	21,0	5,25	0,6	2,7	0,35	0,16	4,61
Монтмориллонитовая глина (гумбрин), Грузия	12,58	7,0	72,1	18,7	2,17	2,64	3,24	0,30	0,12	6,88
Монтмориллонитовая глина с кварцем (бентонит огланлинский)	11,10	3,73	73,5	16,7	1,36	1,30	3,44	0,21	1,29	7,95
Бейделлитовая глина. Киевская обл., фракция <0,001 *мм*	8,17	10,82	56,1	27,8	12,4	2,10	1,49	0,60	0,07	2,66
Нонтронит, Урал	8,0	10,56	53,5	3,53	31,95	0,39	6,16	0,35	0,12	3,80

глицерина) происходит набухание монтмориллонита и увеличение межплоскостного расстояния, этим признаком пользуются для диагностики.

Гидрофильность обусловлена не только особенностями строения монтмориллонита, но и его высокой дисперсностью. Содержание фракции менее 0,001 *мм* в монтмориллоните составляет 60—80% и выше, из них содержание коллоидной фракции (<0,2—0,3 мкм) нередко достигает 40—50%. Ввиду особенностей структуры и дисперсности емкость поглощения у монтмориллонита равняется 80—120 мг-экв на 100 г (табл. 7).

Минералы монтмориллонитовой группы оказывают большое влияние на физико-химические свойства почв и их плодородие. Такие свойства, как поглотительная способность, емкость поглощения катионов, набухание, липкость, водопроницаемость, максимальная гигроскопичность, твердость в той или иной мере определяются монтмориллонитом. Особо следует подчеркнуть, что от гидрофильности монтмориллонита и бейделлита зависит содержание не усвояемой растениями воды.

Таблица 7. Физико-химические свойства монтмориллонитовых глин

Глина и ее местонахождение	pH		Емкость поглощения, мг-экв/100 г		Максимальная гигроскопичность, %	Набухание, % к первоначальному объему	Максимальная молекулярная влагоемкость, %
	водный	солевой	глины	<0,001 мм			
Аскангель, Грузия	9,0	7,8	80,0	112,0	32,1	96,0	63,9
Аскангель, Грузия	7,1	5,7	62,0	74,0	27,0	53,0	50,7
Гумбрин, Грузия	6,5	5,6	56,6	100,0	30,0	38,2	48,4
Гиляби, Азербайджан	8,7	8,0	90,1	106,0	Не опр.	101,0	50,7
Кил Крымский, Украина	7,7	6,8	34,5	86,0	»	52,0	50,7
Бентонит огланлинский, Туркмения	7,5	7,0	42,0	54,6	»	Не опр.	Не опр.

В сочетании с органическими веществами типа гуминовых кислот монтмориллонитовые глины образуют водопрочные агрегаты. Природа этой связи изучена слабо. При малом содержании органических веществ в почве, особенно типа гуминовых кислот, монтмориллонит оказывает на почву отрицательное действие: почва от воды набухает, при высыхании растрескивается. Эти свойства усиливают и другие, близкие к монтмориллониту, минералы.

При нагревании монтмориллонита вода выделяется из него ступенчато, а не плавно, так как часть ее находится на поверхности тонких частиц минералов, часть в межслоевом пространстве, а часть связана в форме гидроксильных групп.

Распространено мнение, что монтмориллонит преобладает в почвах, имеющих нейтральную или щелочную реакцию: в черноземах, каштановых, солонцах и др. На самом деле минералы группы монтмориллонита широко распространены во многих почвах, но не преобладают, а часто образуют смешаннослойные минералы с гидрослюдой, хлоритом, иногда с каолинитом.

На термограммах монтмориллонита имеются хорошо выраженные эндотермические эффекты приблизительно при 100°, 650°, 850° и экзотермический эффект при 950°. На электронно-микроскопических снимках агрегаты кристалликов монтмориллонита имеют неопределенную расплывчатую форму.

КАОЛИНИТОВАЯ ГРУППА МИНЕРАЛОВ

К этой группе принадлежат каолинит $Al[Si_2O_5](OH)_4$; диккит, накрит, галлуазит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4 \cdot 2H_2O$. При неполной гидратации галлуазит содержит меньше двух молекул воды. Наиболее распространенными из этих минералов являются каолинит

Таблица 8. Механический состав каолинитовых и галлуазитовых глин, %

Глина	Фракция, *мм*							
	>0,25	0,25—0,1	0,1—0,01	0,01—0,005	0,005—0,001	<0,001	<0,0002	<0,01
Каолин глуховский	0	0,7	2,0	0,5	1,2	95,6	Не опр.	97,3
Каолин глуховецкий	0,3	0,3	16,9	33,5	2,1	46,9	»	82,5
Каолин мариупольский	8,9	6,8	74,0	0	0	10,3	6,0	10,3
Каолин пологский	5,0	10,0	11,6	15,0	5,0	53,4	Не опр.	73,4
Каолин еленинский	0	1,0	41,6	18,1	16,3	23,0	5,3	57,4
Галлуазит тучковский	0,6	0,9	21,5	9,8	21,6	45,6	Не опр.	77,0

и галлуазит; нередко они встречаются одновременно. Известно несколько крупных залежей каолинитовых глин, разрабатываемых для различных отраслей промышленности.

Каолинитовые глины легче по механическому составу, чем монтмориллонитовые (табл. 8). В почвах каолинит встречается в небольшом количестве, за исключением почв субтропической и тропической зон — латеритов, красноземов, отчасти желтоземов, где этот минерал преобладает или составляет значительную часть. В этих почвах каолинит обнаружен не только в илистой, но и в более крупных фракциях. Если почвы сформированы на элювии древних изверженных пород, то каолинит встречается в больших количествах. Ему часто сопутствуют кварц, галлуазит, аллофан, гиббсит, гетит, аморфные SiO_2 и R_2O_3. Часто каолинит образуется до формирования почвы. Однако это не значит, что каолинит не может формироваться в современных условиях почвообразования.

Каолинит образуется из полевых шпатов, слюд и других минералов. Иногда встречаются псевдоморфозы каолинита по полевому шпату. Важным условием образования каолинита в почвах является десиликация, т. е. вымывание кремнезема из породы, на которой каолинит образуется. Каолинит может образоваться и в гидротермальных условиях.

В четвертичных отложениях и в развитых на них почвах, в том числе в большинстве дерново-подзолистых почв СССР, каолинит обнаружен в незначительном количестве. Распространенное среди некоторых исследователей мнение о том, что в дерново-подзолистых почвах преобладает каолинит, ошибочно.

Минералы каолинитовой группы являются диоктаэдрическими. Их элементарные ячейки состоят из одного слоя кремнекислородных тетраэдров и одного слоя алюмо-кислородно-гидроксильных октаэдров (рис. 13).

Химический состав каолинита имеет несколько характерных особенностей (табл. 9). Молекулярное соотношение SiO_2:Al_2O_3

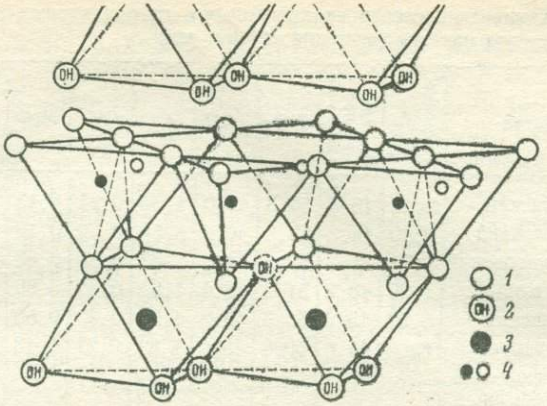


Рис. 13. Схематическое изображение структуры каолинитового слоя
1 — кислород; *2* — гидроксилы; *3* — алюминий; *4* — кремний

у каолинита равно двум, что соответствует содержанию SiO_2 46,5%, Al_2O_3 39,5%, H_2O 14%. Каолинит содержит мало щелочных и щелочноземельных элементов.

Емкость поглощения не превышает 25 мг-экв на 100 г фракции менее 0,001 мм (табл. 10). Этот минерал не набухает, поэтому почвы, содержащие каолинит, имеют ряд благоприятных физических свойств: хорошую водопроницаемость и небольшую липкость. При одинаковой дисперсности каолинит поглощает фосфора больше, чем монтмориллонит, однако каолинит, взятый в месторождении, поглощает фосфора меньше, чем монтмориллонит.

При измельчении кристаллов каолинита линии на рентгенограммах становятся диффузными, а затем совершенно исчезают — каолинит становится рентгеноаморфным.

Примесь минералов, относящихся к более высокой сингонии, например кварца, мешает рентгенографическому определению каолинита. После нагревания до 560° в течение двух-трех часов на рентгенограмме линии каолинита пропадают, а линии кварца остаются. Эти изменения рентгенограмм можно использовать при диагностике. От этиленгликоля и глицерина изменений межплоскостных расстояний в каолините не происходит. Рентгенограмма сильно диспергированного каолинита сходна с рентгенограммой галлуазита.

Каолинит легко определить не только рентгенографически, но и термическим методом. Термограмма каолинита очень характерна. На ней имеются эндотермический эффект с максимумом при 550—560° и экзотермический эффект при 1000°. Эффекты имеют заостренную форму и сильно вытянуты по оси температур. В тех случаях, когда в объекте присутствует

Таблица 9. Химический состав каолинитовых и галлуазитовых глин, % на прокаленную навеску (фракция <0,001 мм)

Глина и минерал	Гигроскопическая вода	Потеря при прокаливании	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$
Каолин глуховский	2,16	13,4	54,3	43,0	1,34	0,24	0,13	0,02	0,01	2,10
Каолин глуховецкий	0,40	14,3	52,5	46,2	0,54	0,22	0,10	0,10	0,02	1,91
Каолин мариупольский	0,7	14,7	52,1	41,6	2,37	0,83	0,83	0,10	0,05	2,04
Каолин пологский	1,29	13,2	51,2	46,4	1,6	0,24	0,39	0,10	0,03	1,83
Каолин еленинский	0,52	15,2	50,5	45,2	1,58	0,70	0,60	0,10	0,04	1,83
Галлуазит тучковский	6,63	14,6	50,8	45,0	1,82	0,22	0,13	0,11	0,03	1,94
Галлуазит тучковский с примесью аморфных веществ	7,8	19,8	54,1	39,2	2,93	2,19	1,85	0,36	0,2	2,23

Таблица 10. Физико-химические свойства каолинитовых и галлуазитовых глин

Глина	pH		Емкость поглощения, мг-экв/100 г		Максимальная гигроскопичность, %	Набухание, % к первоначальному объему	Максимальная молекулярная влагоемкость
	водный	солевой	глина	<0,001 мм			
Каолин глуховский	6,5	6,2	9,0	20,3	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Каолин глуховецкий	8,3	8,1	3,0	14,9	2,2	»	28,6
Каолин мариупольский	6,8	6,1	4,8	16,0	3,9	4,7	19,1
Каолин пологский	6,9	6,0	5,2	8,5	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Каолин еленинский	7,2	6,2	5,5	23,9	»	4,9	»
Галлуазит тучковский	7,4	6,9	37,0	38,0	27,0	8,2	47,7

значительное количество щелочей, например, в случае примеси слюд и гидрослюд или при насыщении каолинита одновалентными катионами, экзотермический эффект резко уменьшается. Измельчение каолинита приводит к исчезновению эндотермического эффекта при 550° и появлению эффекта при 100°, т. е. термограмма измельченного каолинита становится схожей с термограммой аллофана.

Небольшие количества каолинита в почвах можно обнаружить с помощью электронного микроскопа, правда, в том случае, когда сохранились хорошо сформированные кристаллы. В качестве косвенного признака для диагностики каолинита может служить химический анализ, в частности, отсутствие щелочей и соотношение $SiO_2 : Al_2O_3$, которое в каолините равно двум.

Галлуазит имеет сходный химический состав с каолинитом, поэтому у них имеются некоторые общие признаки. Вместе с

тем между этими минералами существует значительное различие. В частности, галлуазит содержит много межслоевой воды.

На рентгенограмме галлуазита присутствует базальное отражение 10 Å. Эта линия диффузна. При насыщении глицерином базальные отражения увеличиваются мало. После нагревания до 500° линии исчезают, а после нагревания до 200° отражение (001) уменьшается до 7,2 Å.

Кривая нагревания галлуазита отличается от термограммы каолинита присутствием первого эндотермического эффекта с максимумом при 100°. В отношении эндотермического эффекта при 500° и экзотермического около 1000° имеется полная аналогия с каолинитом. Если в объекте присутствуют смесь каолинита с аморфными веществами (SiO_2, R_2O_3) или гидрофильные минералы, то благодаря сложению термических эффектов термограмма становится сходной с кривой нагревания галлуазита. В этом случае при расшифровке термограмм следует указать на присутствие минералов каолинитовой группы, без расчленения на каолинит и галлуазит.

Расчленение достигается с помощью электронно-микроскопического метода. Кристаллы каолинита имеют форму шестиугольников, кристаллы галлуазита — форму трубочек, палочек, иголок. При высокой дисперсности эти различия становятся малозаметными. Молекулярное соотношение $SiO_2 : Al_2O_3$ в галлуазите равно двум. Содержание максимальной гигроскопической влаги у галлуазита равняется 6—8%, у каолинита 0,5—1%. Емкость поглощения у галлуазита составляет 40—60 мг-экв на 100 г фракции менее 0,001 мм. При измельчении галлуазит становится рентгеноаморфным. Термограмма измельченного галлуазита сходна с термограммой аллофана. Вследствие того, что каолинит и галлуазит образуются при выветривании гранитов и базальтов, в качестве примеси в них обычно встречаются первичные минералы (полевые шпаты, кварц, слюды).

ГИДРОСЛЮДЫ

В группу гидрослюд входят:

гидромусковит $KAl_2[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$,

гидробиотит $K(Mg, Fe)_3[(Al, Si)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$.

К этой же группе относятся иллит, браммалит — натровая разновидность иллита, ледикит — аналог иллита, глауконит, гидрофлогопит. Гидрослюды составляют обширную группу вторичных минералов переменного химического состава. Наиболее распространены в почве гидромусковит (иллит) и гидробиотит. Гидрофлогопит и гидробиотит часто относят к смешаннослойным образованиям.

Источником образования гидрослюд в почвах являются в основном слюды и полевые шпаты, хотя они могут возникать и из других минералов. Преобразование слюд в гидрослюды

происходит путем гидратации последних. При биохимическом разрушении гидрослюд образуются аморфные кремнекислота и полуторные окислы, которые при некоторых условиях могут образовывать минералы типа аллофана. Одновременно с разрушением гидрослюд в раствор переходят калий, магний и другие элементы. Количество образовавшихся аморфных веществ в известной мере может служить показателем интенсивности почвообразования.

Структура гидрослюд аналогична структуре слюд и монтмориллонита. Они относятся к трехслойным минералам. В тетраэдрах часть Si замещена на Al, а избыточный отрицательный заряд компенсируется калием или гидроксонием. Напомним, что в монтмориллоните отрицательный заряд образуется в октаэдрах. Ввиду того, что в гидрослюде избыточный заряд больше, чем в монтмориллоните, и он располагается на поверхности структурного слоя, эти слои сближены, что не позволяет проникать молекулам воды. Поэтому гидрослюды относятся к минералам с нерасширяющейся решеткой. По той же причине калий, компенсирующий заряд, является необменным. Обменным является калий, расположенный на краях разрушенной кристаллической решетки.

Установившейся терминологии для гидрослюд нет. Одни авторы рассматривают гидрослюды как группу минералов, включающую гидромусковит, гидробиотит и иллит. Другие под иллитом понимают гидрослюду типа гидромусковита, обедненную железом и магнием, но богатую калием.

Гидробиотит состоит из слоев неразбухающего биотита и разбухающего вермикулита, следовательно, гидробиотит имеет смешаннослойную структуру. Такую же структуру имеют бравезит, сарошпатит.

Глауконит в переводе с греческого означает зеленовато-синий. Глауконит подобен гидрослюдам мусковитового типа, т. е. является диоктаэдрическим минералом, но с повышенным содержанием Fe. Алюминиевая разновидность носит название сколита, а железистая — селадонита. Глауконит имеет удлиненно-пластинчатую, иногда цепочковидную форму.

Многие гидрослюды содержат значительное количество калия, частично усвояемого растениями, поэтому значение их для плодородия почв очевидно. Принято считать, что в мусковите содержание калия доходит приблизительно до 10%, в гидромусковите до 5—6%. Одновременно с уменьшением калия в гидромусковите по сравнению с мусковитом содержание воды в нем возрастает. Молекулярное отношение $SiO_2 : R_2O_3$ в гидрослюдах меняется в широких пределах, но чаще всего равняется 2,5—3,0.

Гидрослюды очень широко распространены в осадочных породах и почвах. Они встречаются преимущественно в илистой, предколлоидной и коллоидной фракциях. В значительном,

а иногда преобладающем количестве гидрослюды присутствуют в илистой фракции почв пустынь, а также в ирригационных наносах, взвесях рек. В качестве примесей гидрослюды присутствуют почти во всех почвах. По нашим данным, гидрослюды часто преобладают над другими глинистыми минералами в илистой фракции подзолистых почв и сероземов.

Относительно большое содержание гидрослюд и степень их дисперсности существенно влияют на свойства почвы: поглотительную способность, фильтрацию воды и содержание связанной воды. По физико-химическим свойствам гидрослюды занимают положение между слюдами, с одной стороны, и монтмориллонитом — с другой. Гидрослюды набухают меньше, чем монтмориллонит, или не набухают совсем. Однако вследствие присутствия аморфных пленок на гидрослюдах, а также образования сростков гидрослюд с монтмориллонитом набухание иногда бывает значительным.

Ввиду разнообразных изоморфных замещений и переменного химического состава гидрослюд диагностировать их трудно. Рентгенографическим и термическим методом часто приходится определять гидрослюды как группу минералов. В ряде случаев можно определить в смесях раздельно гидромусковит и гидробиотит. Показатель светопреломления у гидрослюд, как и у многих минералов, меняется в зависимости от гидратации.

Для диагностики гидрослюд целесообразно использовать данные химического анализа и прежде всего содержание калия. Величина емкости поглощения гидрослюд редко превышает 45—50 *мг-экв* на 100 *г* фракции менее 0,001 *мм*. Химический состав природных гидрослюд разнообразен. Некоторые данные приведены в табл. 11, 12.

Таблица 11. Химический состав гидрослюд, % на прокаленную навеску

Минерал	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$
Иллит (по Гриму)	52,3	25,8	4,04	0,6	2,69	6,55	0,33	8,9	3,13
Глауконит	49,3	6,11	27,5	0,11	0,80	6,03	0,07	9,34	3,48

Таблица 12. Механический состав монотермитных глин, %

Глина	Фракция, мм					
	0,25—0,1	0,1—0,01	0,01—0,005	0,005—0,001	<0,001	<0,01
Монотермитная, часовъярская, марка Ч-3	0,08	11,8	6,2	24,1	57,8	88,1
Монотермитная, часовъярская, марка Ч-0	0,08	0,4	0,3	3,2	95,9	99,4

ВЕРМИКУЛИТЫ

Вермикулит (vermiculus —«червячок») получил свое название вследствие того, что он при нагревании расслаивается и скручивается в удлиненные червеобразные палочки и столбики. Элементарная ячейка вермикулита сходна с элементарной ячейкой биотита, но несколько больше последней ввиду замещения калия на магний и железо.

Химический состав вермикулита колеблется в пределах: MgO 14—25%; Al_2O_3 10—17%; Fe_2O_3 3—17%; SiO_2 — 34—42%; $SiO_2 : R_2O_3 = 3$. Содержание воды достигает 12—20%. Вода выделяется в интервале 100—300°. Сингония, вероятно, моноклинная.

Решетка вермикулита состоит из трехслойных (трехэтажных) пакетов, подобно монтмориллониту (рис. 14). Между силикатными слоями находятся вода и обменные основания, главным образом магний. Емкость обмена у вермикулита 100 мг-экв и больше на 100 *г* фракции менее 0,001 мм. Это триоктаэдрический минерал с разбухающей решеткой, но встречается и диоктаэдрический вермикулит.

В почвах и глинистых породах вермикулит встречается в небольших количествах. Он образуется в гидротермальных и

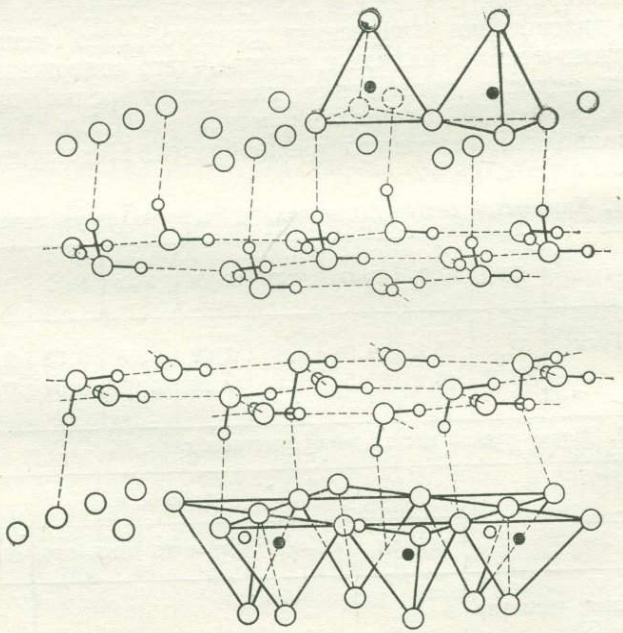


Рис. 14. Схематическое изображение участка структуры вермикулита со слоями молекул воды

обычных условиях из биотита, хлорита, флогопита и др. Новейшие рентгенографические данные позволяют предполагать, что минералы, определенные ранее как вермикулит, на самом деле являются гидробиотитами или имеют смешаннослойную слюда-вермикулитовую структуру.

На рентгенограммах вермикулита при максимальной гидратации имеется отражение 14 Å, которое считают вторым порядком (002). Первый порядок базального отражения 28 Å не всегда обнаруживается. Показано, что кипячение глины, содержащей вермикулит, с азотнокислым аммонием приводит к смещению линии 14 Å до 11 Å. У хлорита этого не происходит. При насыщении вермикулита Mg, Ca, Sr d_{002} равняется соответственно 14,36, 15 и 15 Å, а при насыщении K, NH_4, Na 10,6, 10,8 и 14,8 Å. Одновременно изменяется содержание межслоевой воды: в случае насыщения калием слой воды равен 2,34 Å, кальцием 5,1 Å.

Вермикулит образует смешаннослойные образования со слюдами и гидрослюдами. В этом случае наблюдается нерациональный порядок отражений. Вермикулиты дают комплекс с глицерином, при этом межплоскостное расстояние увеличивается или остается неизменным, в зависимости от межслоевых катионов.

В качестве косвенного признака для определения вермикулита может служить химический состав, в частности, содержание значительного количества магния (14%) и отсутствие калия.

МОНОТЕРМИТ

Монотермит был открыт в месторождении Часов-Яр Д. С. Белянкиным (1942) и изучен им и В. П. Петровым. Минерал назван монотермитом потому, что на термограмме был обнаружен один большой эндотермический эффект при температуре около 570°.

Рентгенограмма монотермита имеет сходство с рентгенограммой смеси гидрослюды и каолинита, что дает повод предполагать, что монотермит не индивидуальный минерал, а смесь или сросток двух минералов. Некоторые исследователи считают его смесью каолинита и гидрослюды или каолинита и монтмориллонита.

По своим качествам монотермит отличается от гидрослюды и каолинита. В. П. Петров относит монотермит к самостоятельным минералам вследствие своеобразия его керамических свойств, оптических признаков и химического состава. Емкость поглощения катионов для фракции менее 0,001 *мм* равна 30—50 *мг-экв* на 100 *г*. Механический, химический состав и физико-химические свойства монотермита представлены в табл. 12—14.

Таблица 13. Химический состав монотермитов, % на прокаленную навеску (фракция менее 0,001 мм)

Минерал	Гигроскопическая вода	Потеря при прокаливании	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$
Монотермит часовъярский	2,25	8,72	54,1	37,6	1,64	0,63	0,24	2,85	0,49	2,86
Монотермит, марка Ч-0	2,93	8,71	54,8	37,3	1,78	0,63	0,61	1,20	0,21	2,50

Таблица 14. Физико-химические свойства монотермитных глин

Глина	pH		Емкость поглощения, мг-экв/100 г		Максимальная гигроскопичность, %	Набухание, % к первоначальному объему	Максимальная молекулярная влагоемкость, %
	водный	солевой	глины	фракции <0,001 мм			
Монотермитная, часовъярская, марка Ч-3	8,04	7,64	13,2	32,0	13,7	17,0	26,1
То же, марка Ч-0	7,12	6,05	25,0	52,0	Не опр.	Не опр.	Не опр.

ХЛОРИТЫ

Хлориты описаны нами ранее (стр. 28).

СМЕШАННОСЛОЙНЫЕ МИНЕРАЛЫ

О существовании смешаннослойных минералов известно с 1934 г. (Gruner, 1948). Сведения о них мы находим в ряде статей и монографий, в частности в сборнике «Рентгеновские методы определения минералов глин», изданном в 1951 г. и переведенном на русский язык в 1955 г. В 1962 г. автор опубликовал статью, в которой сказано, что в результате превращения минералов «часто обнаруживаются одновременно гидрослюды, каолинит, монтмориллонит либо в смесях, либо в более сложных сочетаниях, например, в форме смешаннослоистых минералов» (Горбунов, 1962, с. 224).

По данным Уивера, анализы 6000 образцов показали, что в большинстве объектов присутствуют смешаннослойные минералы. Широкое распространение смешаннослойных минералов не вызывает сомнений. «Нам приходилось лишь в немногих образцах черноземов встречать монтмориллонит в чистом виде» (Горбунов, 1963, с. 129). В этой же работе приведены структуры и классификация смешаннослойных минералов (с. 66, 71), а в более поздних публикациях рассмотрено их распространение в различных типах почв (Горбунов, 1967, 1968а).

Почвоведы и геологи часто одинаково называют смеси индивидуальных минералов и смешаннослойные образования, независимо от природы связи между минералами: например, гидрослюдисто-монтмориллонитовая ассоциация или вермикулит-хлоритовая ассоциация.

Присутствие смешаннослойных минералов, по мнению ряда авторов, позволяет уточнить генезис и происхождение почв. Ввиду отсутствия количественных данных о содержании смешаннослойных минералов в почвах трудно говорить об их значении для физико-химических свойств.

Смешаннослойные минералы принято обозначать составным названием, например, гидрослюда-монтмориллонит, хлорит-вермикулит, тогда как механические смеси разделяются запятой: гидрослюда, монтмориллонит; хлорит, вермикулит и т. д.

Переслаивание пакетов может быть упорядоченным (регулярным, правильным), неупорядоченным (нерегулярным, неправильным), промежуточным. Если обозначить слой одного минерала через *A*, а другого через *B*, то в правильном смешаннослойном минерале чередование слоев имеет вид *ABABAB* или *AABBAA* и т. д. В нерегулярных смешаннослойных минералах чередование слоев будет произвольным: *ABBAAB*. В промежуточных вариантах имеет место тенденция либо к упорядоченному чередованию слоев, либо к разделению слоев разного типа. Наиболее распространенным являются слюда-монтмориллонитовые, слюда-вермикулитовые минералы. Обнаружены и более сложные минералы, состоящие из трех и более пакетов различных минералов.

Смешаннослойные минералы с регулярным чередованием слоев встречаются, по-видимому, реже. Некоторым из них даны специальные названия:

Алевардит — парагонитовые слои с разными катионами,

Браваизит — иллит + монтмориллонит.

Гидробиотит — биотит + вермикулит.

Корренсит: а) хлорит + набухающий хлорит,
б) хлорит + монтмориллонит,
в) хлорит + вермикулит.

Ректорит — вермикулит + пирофиллит (слюдоподобные и вермикулитоподобные или слюдоподобные и монтмориллоподобные слои).

Тосудит (алуштит) — диоктаэдрический хлорит + монтмориллонит.

Судоит[1] — ди-триоктаэдрический хлорит.

Донбассит — диоктаэдрический хлорит.

Хлорит — триоктаэдрическая слюда.

Набухающий хлорит — слои слюды и брусита.

[1] В 1969 г. в Японии на конференции Международной ассоциации по изучению глин было принято называть диоктаэдрические хлориты донбасситами, а дитриоктаэдрические — судоитами.

По мнению Милло (1968), специфические названия не лучше, чем простое перечисление образующих структур слоев. Разнообразие сочетаний слоев и изменчивость количественных соотношений между разными компонентами могут породить запутанную номенклатуру. Поэтому без крайней необходимости не следует вводить новые термины.

Специальные названия не получили широкого распространения, тем более, что одни и те же названия присваивают различным минералам. Например, под корренситом Мак-Юан понимает чередование слоев хлорита с набухающим хлоритом, Липпман — чередование слоев хлорита и монтмориллонита, Уивер и Бредли — чередование слоев хлорита и вермикулита. Во избежание путаницы Милло считает целесообразным указывать пакеты, из которых создаются смешаннослойные образования, а новые названия давать лишь минералам с регулярным чередованием слоев. Напомним, что такие минералы, как гидробиотит и хлорит, также могут быть названы смешаннослойными, поскольку первый состоит из слоев биотита и вермикулита, второй — из слоев брусита и слюды, но едва ли следует отказываться от традиционных терминов. Когда речь идет о деталях структуры, надо указывать, что данный минерал является смешаннослойным.

В приведенной ниже классификации минералов можно обнаружить некоторые названия смешаннослойных минералов, не принятые в СССР.

СЕПИОЛИТ, ПАЛЫГОРСКИТ

Сепиолит $Mg_3[Si_4O_{11}]H_2O \cdot nH_2O$ или $3MgO \cdot 4SiO_3 \cdot 2H_2O$ является магнезиальным силикатом, а палыгорскит $MgAl[Si_4O_{11}][OH] \cdot nH_2O$ или $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 5H_2O$ — Al-магнезиальным алюмосиликатом.

Эта группа минералов имеет, в отличие от других глинистых минералов, цепочечную структуру (рис. 15). Решетка у них ненабухающая. Оба минерала содержат цеолитную воду, которая удаляется при 350° без изменения решетки. Вследствие спутанноволокнистого строения и рыхлого сложения эти минералы имеют низкий объемный вес.

Сепиолит имеет моноклинную псевдоромбическую ячейку; цвет белый, зеленовато-желтый, розово-белый. Обнаружен в ассоциации с магнезитом, доломитом, опалом в осадочных породах.

Палыгорскит образуется при выветривании минералов, обогащенных магнием: пироксенов, амфиболов. В почвах встречается в небольшом количестве. Обнаружены большие залежи (добывается для тех же целей, что и асбест). Цвет белый с сероватым, желтоватым, зеленоватым оттенками. Палыгорскит разлагается в горячей серной кислоте.

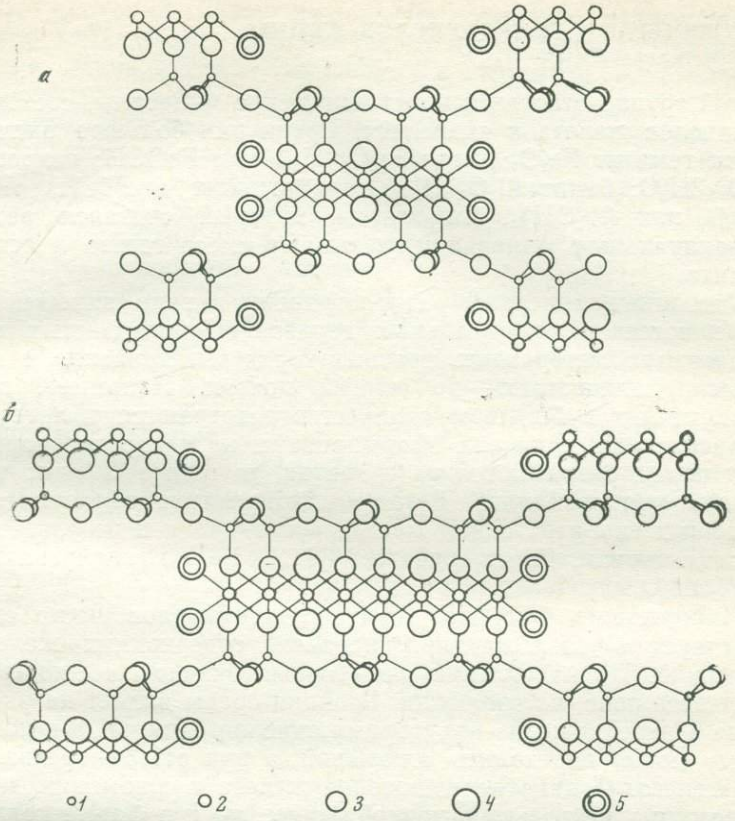


Рис. 15. Схематическое изображение сепиолита (*а*) и палыгорскита (*б*)

1 — кремний; *2* — магний или алюминий; *3* — кислород; *4* — гидроксилы; *5* — связанная вода

Палыгорскит диагностируется преимущественно рентгенографическим методом по отражениям 10,4; 6,4; 4,48; 3,33 Å; сепиолит — по отражениям 12,05; 7,47; 6,43 и др. На электронно-микроскопических снимках сепиолит и палыгорскит имеют форму волокон. Химический состав минералов представлен в табл. 15.

Таблица 15. Химический состав сепиолита и палыгорскита, %

Минерал, местонахождение	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O-	H_2O+
Сепиолит, Урал	50,7	2,19	0,59	0,48	—	20,9	0,82	1,4	6,1	10,8
Палыгорскит-бета (среднее из 10)	53,92	13,02	0,34	0,62	0,77	9,60	—	—	12,7	8,5

МИНЕРАЛЫ ГИДРООКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ

К этой группе относятся кристаллические минералы, состоящие из окислов железа и алюминия. Среди них большое значение имеют гематит Fe_2O_3; гетит $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ или FeOOH; гидрогетит $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$; бемит $Al_2O_3 \cdot H_2O$; гидраргиллит (гиббсит) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, или $Al(OH)_3$. Лимонитом, который считался раньше индивидуальным минералом, называют смесь гетита и лепидокрокита.

Указанные минералы распространены в виде залежей руд. Встречаются в иллювиальных горизонтах подзолистых почв, красноземах, латеритных, красных корах выветривания, а в небольших количествах — во многих почвах. Например, гетит, гидраргиллит в большом количестве встречаются в латеритах и красноземах, если они сформированы на основных породах. Если почвы развиваются на гранитах, то гетита обычно меньше, чем гидраргиллита. Гетит и гидраргиллит образуются из аморфных гидратов окиси железа и алюминия в результате их кристаллизации. Гетит содержит 89,9% Fe_2O_3, гидраргиллит — 65,5% Al_2O_3.

Присутствие минералов полуторных окислов часто свидетельствует о разложении минералов, содержащих железо и алюминий. По накоплению полуторных окислов можно судить о генезисе почв, их эволюции. Реакция среды влияет на растворение и передвижение полуторных окислов. При pH 5 в ионную форму может переходить алюминий, а при pH 3— трехвалентное железо. Однако передвижение железа и алюминия может происходить не только в ионной форме, но и в форме коллоидных растворов. Органические вещества также способствуют передвижению полуторных окислов.

Степень окристаллизованности минералов полуторных окислов обусловливает их растворимость: чем лучше окристаллизованность, тем меньше растворимость и наоборот. Велико значение полуторных окислов для образования почвенной структуры. С одной стороны, полуторные окислы являются связующим звеном между органическими веществами и алюмосиликатами почвы, с другой — пленки полуторных окислов, покрывая почвенные агрегаты, делают их более водопрочными. Этим объясняется оструктуренность многих красноцветных глин и красноземов. Полуторные окислы имеют большое значение для связывания фосфорной кислоты, при этом чем лучше окристаллизованность, тем меньше поглощается фосфорной кислоты. Следует отметить значение минералов полуторных окислов для связывания воды.

Из приведенных выше формул видно, что гетит и гидрогетит содержат больше воды, чем гематит, а гидраргиллит больше, чем бемит. В зависимости от количества связанной воды в минералах меняются гидрофильные свойства почв, в которых ука-

занные минералы присутствуют. При старении, высушивании, высокой температуре, замораживании происходят потеря части воды, а одновременно — изменения в структуре кристаллической решетки.

Многими авторами, в том числе и нами, обнаружено, что приготовленные в лаборатории аморфные гидроокислы железа и алюминия со временем стареют и кристаллизуются. Чем дольше стареют гели, тем лучше они кристаллизуются и тем меньше становится межплоскостное расстояние в решетках. Аналогичный процесс происходит и в почвах.

Способ приготовления гелей гидроокислов железа и алюминия имеет большое значение для скорости кристаллизации. Мы готовили гели путем взаимодействия треххлористых солей и аммиака и, как показали рентгенографические анализы, получили окристаллизованные минералы типа гетита.

Определение минералов полуторных окислов в почвах термическим методом производится по эндотермической остановке при температурах: для гидраргиллита 250—280°, для гетита 300—330°.

Раздельное определение этих минералов при одновременном присутствии в объекте термическим и рентгеновским методами затруднено, так как они дают много общих линий интерференции на рентгенограмме и близкие температуры эффектов на термограмме.

АЛЛОФАНЫ И АМОРФНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Среди высокодисперсных почвенных аморфных минералов часто встречается аллофан $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. Этот минерал получен и в искусственных условиях: путем добавления золя кремнезема к золю гидроокиси алюминия и наоборот. Соотношение $SiO_2:Al_2O_3$ в искусственном препарате колебалось от 2 до 4. Этот препарат имел емкость поглощения катионов от 13 до 85 *мг-экв* на 100 *г*.

Есть основания предполагать, что аллофан синтезируется в почве в результате взаимодействия кремнекислоты и гидроокиси алюминия, образовавшихся при нарушении первичных и вторичных минералов, а также из элементов золы растительных остатков.

На термограмме аллофана имеются два эффекта. Один из них — эндотермический, при температуре около 100° — имеет большую площадь и обусловлен выделением рыхлосвязанной воды. Другой — экзотермический, при температуре около 1000° — обязан образованию нового кристаллического вещества. Такие же эффекты нами были обнаружены для окиси алюминия, приготовленной в лаборатории и пролежавшей три года. Следовательно, можно спутать аллофан со старым гелем гидроокиси алюминия.

Таблица 16. Рентгенографические и другие признаки глинистых и сопутствующих им минералов

Минералы, соотношение и количество слоев, характер заполнения октаэдров, набухание	Препарат				Другие признаки
	исходный, значение d в Å и индексы плоскостей	насыщенный магнием и этиленгликолем d_{001}	нагретый при 550° в течение 3—4 ч; d_{001}	насыщенный калием, d_{001}	
Каолинитовая группа					
Каолинит; 1:1, диоктаэдрический, не набухает	7,15 (001) 3,58 (002) 2,38 (003) 1,79 (004) 1,48 (060)	Не изменяется	Исчезает	Не изменяется	Отражения (001) и (002) у каолинитов сильные, четкие, у галлуазитов—слабые, широкие. E * =10—15 мг-экв на 100 г
Галлуазит дегидратированный; 1:1, диоктаэдрический, набухает	7,6 (001) 3,8 (002) 2,51 (003) 1,48 (060)	Увеличивается до 10 Å	То же	То же	Сильно дегидратированные галлуазиты не реагируют на глицерин Характерно наличие на рентгенограммах ориентированных препаратов общих рефлексов
Галлуазит гидратированный, 1:1, диоктаэдрический, набухает	10,0 (001) 5,0 (002) 3,33 (003) 1,48 (060)	Увеличивается мало	»	»	От нагревания при 100—110° d_{001} сокращается до 7,4—7,6 Å. E = 20—30 мг-экв на 100 г Характерно наличие на рентгенограммах ориентированных препаратов общих рефлексов
Группа слюд и гидрослюд					
Мусковит, 2:1, диоктаэдрический, не набухает	9,98 (001) 4,98 (002) 3,33 (003) 2,49 (004) 1,48—1,51 (060)	Не изменяется	Не изменяется	Не изменяется	У слюд и гидрослюд отражения (001) и (003) сильные. Слюды дают больше четких рефлексов, чем гидрослюды. K_2O в слюдах — 10—12%, в гидрослюдах — 5—7%
Гидрослюда диоктаэдрическая, 2:1, не набухает	10,0—10,2 (001) 5,0 (002) 3,33 (003) 2,49 (004) 1,48—1,51 (060)	То же	То же	То же	MgO в диоктаэдрических слюдах и гидрослюдах—4—6%, в триоктаэдрических ~10%
Биотит и флогопит, 2:1, триоктаэдрические, не набухают	Как у мусковита, но отражение (002) слабее; d_{060} = =1,53—1,54				Аналогично мусковиту
Гидрослюда триоктаэдрическая, 2:1, не набухает	Как у гидрослюды диоктаэдрической, на (002) слабее; d_{060}=1,53—1,54	Аналогично гидрослюде диоктаэдрической			
Монтмориллонитовая группа					
Монтмориллонит, 2:1, диоктаэдрический, набухает	14 (001) 7 (002) 4,7 (003) 3,5 (004) 1,48—1,51 (060)	Увеличивается до 16,9 Å	Сокращается до 10 Å	Сокращается до 10—12 Å	d_{001} широкая и сильная линия. После насыщения калием при 80° у вулканогенного монтмориллонита d_{001}=12,5 Å; у монтмориллонита «по слюде» d_{001}= = 10—11 Å
Нонтронит, бейделлит		Аналогично монтмориллониту			Насыщение Li, продолжительное нагревание при 300° и обработке глицерином позволяет отличить монтмориллонит: d_{001}= 10 Å от бейделлита и нонтронита: d_{001}=17—18 Å; K_2O<1%; E=100 мг-экв на 100 г

Таблица 16 (окончание)

Минералы, соотношение и количество слоев, характер заполнения октаэдров, набухание	Препарат				Другие признаки
	исходный, значение d в Å и индексы плоскостей	насыщенный магнием и этиленгликолем d_{001}	нагретый при 550° в течение 3—4 ч; d_{001}	насыщенный калием, d_{001}	
		Вермикулитовая группа			
Вермикулит, 2:1, диоктаэдрический, набухает	14 (002) 7,0 (004) 4,7 (006) 3,5 (008) 1,48—1,51 (060)	d_{002} увеличивается до 14,5 Å	Сокращается до 10 Å	Сокращается до 10 Å	d_{002} наиболее интенсивное отражение. Насыщение NH_4 сокращает d_{002} до 12 Å
Вермикулит, 2:1, триоктаэдрический	То же, но d_{006}=1,53	То же	То же	То же	Необратимая дегидратация наступает от нагревания при 750°, $K_2O < 1\%$, MgO до 30%; E=100—120 мг-экв на 100 г
		Хлоритовая группа			
Хлориты, 2:2, ди- и триоктаэдрические и переходные, не набухают	14,2 (001) 7,1 (002) 4,74 (003) 3,54 (003) 1,53 (060)	Не изменяется	Не изменяется; (001) иногда усиливается; у некоторых хлоритов при 550° базальные отражения пропадают, поэтому их следует нагревать до 400—450°, при этом отражение (001) усиливается, а (002) исчезает	Не изменяется; (001)	У магниевых хлоритов отражения (001), (002), (003) и (004) сильные и четкие; у железистых—сильные лишь отражения четких порядков; растворяются в теплой HCl; $K_2O < 1\%$; E=30—40 мг-экв на 100 г. Обнаружены разбухающие хлориты

Смешаннослоистые глинистые минералы					
Правильные (регулярные) смешаннослойные минералы	**Серия целочисленных отражений**				
Неправильные (нерегулярные) смешаннослоистые минералы	**Серия нецелочисленных отражений**				
Группа сепиолита—палыгорскита					
Сепиолит, цепочечно-слоистая структура, не набухает	12,14;4,6;3,23; 2,61;2,45	Не изменяется	До 350° не изменяется	Не изменяется	Водный силикат магния; содержит MgO до 25—30%; E=20—30 мг-экв на 100 г
Палыгорскит, цепочечно-слоистая структура, не набухает	10,4 (110) 6,44 (200) 4,48 (040) 3,23 (400) 2,61 (440)	То же	То же	То же	Водный силикат алюминия и магния; MgO=5—10%; E=20—30 мг-экв на 100 г
Неглинистые минералы					
Аллофаны, аморфные	Отсутствуют	—	—	—	Смесь или тесное соединение SiO_2 и Al_2O_3 в разных соотношениях; E=50—60 мг-экв на 100 г
Гетит	4,18 (110) 2,69 (130) 2,45 (111) 1,65 (060)	Не изменяется	Острота отражений увеличивается	Не изменяется	E=0
Гиббсит (гидраргиллит)	4,82 (002) 2,41 (004) 1,45 (060)	То же	То же	То же	E=0
Кварц	4,26 (100) 3,34 (101) 1,81 (112) 1,53 (211) 1,37 (203)	»	При нагревании до 575° α-кварц переходит в β-кварц, реакция обратимая	»	E=0

* E — емкость поглощения катионов.

Для свойств почв аллофан имеет разностороннее значение: придает ей гидрофильность, влияет на емкость поглощения катионов, липкость, набухание, связность.

В почвах и глинах встречаются не только высокодисперсные кристаллические минералы, но также переходные от кристаллических и аморфных и полностью аморфные вещества. К последним относятся вулканические туфы, аморфный кремнезем, гели полуторных окислов, органические вещества.

Аморфные вещества образуются в почвах в результате выветривания первичных алюмосиликатов, из растительных остатков, при выпадении из раствора минеральных и органо-минеральных веществ.

Рентгенографическим методом аморфные вещества определить трудно, так как они не дают линий интерференции или дают несколько диффузных полос. Диффузные линии могут появляться в результате внутримолекулярной дифракции, например, у гуминовой кислоты, либо из-за частичной ориентации молекул.

На термограмме аморфные вещества, как правило, дают эндотермический эффект при температуре около 100°, обязанный выделению гигроскопической воды. В микроскопе аморфные вещества видны часто в форме агрегатов и скоплений неопределенной формы.

Значение аморфных высокодисперсных веществ для свойств почвы весьма велико. Хорошо известна роль гумусовых веществ в образовании структуры почвы. Полуторные окислы служат в известной мере индикатором выветрелости минералов, а накопление в иллювиальном горизонте — показателем их передвижения.

Полуторные окислы принимают участие в образовании структуры почвы. Вступая во взаимодействие с фосфорной кислотой, они образуют нерастворимые соединения и делают последнюю менее доступной растениям. От содержания и природы аморфных веществ зависит максимальная гигроскопичность, а последняя является показателем гидрофильности почвы и доступности воды растениям. От аморфных веществ также обычно увеличиваются набухание, водопроницаемость, липкость, гидрофильность. Поглотительная способность почв по отношению к катионам может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от химического и минералогического состава аморфных веществ. Например, аморфные кремнезем и полуторные окислы не поглощают катионы, поэтому их присутствие в почве снижает емкость поглощения катионов.

В заключение раздела приведем таблицу диагностических показателей (табл. 16).

МИНЕРАЛЫ-СОЛИ

Минералы-соли встречаются в качестве примесей к глинистым минералам. В почвах, породах, морских и лагунных осадках часто присутствуют соли в растворенном состоянии и в форме окристаллизованных минералов.

Изучение минералов-солей представляет огромный интерес, так как их количество, формы выделений, характер расположения и превращения отражают почвообразовательные процессы. Минералы-соли имеют особенно важное значение для свойств почв сухостепной, полупустынной и пустынной зон. Использование этих почв в значительной мере зависит от степени и характера засоления.

ДИАГНОСТИКА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОВ

Изучение высокодисперсных минералов, в частности их диагностика, проводится главным образом с помощью рентгендифрактометрического способа. Для индицирования отражений и расшифровки рентгендифрактограмм часто исследуемые образцы подвергают рентгеносъемке после приготовления ориентированных агрегатов, до и после насыщения этиленгликолем или глицерином, до и после обработки различными реагентами. Широкое распространение получил термический анализ высокодисперсных фракций, что объясняется относительной его простотой, надежностью полученных результатов.

Рентгенографическим методом, основанным на использовании данных о кристаллической структуре вещества, изучаются коллоидные и илистые фракции почв. Для получения четких рентгенограмм илистой или коллоидной фракций целесообразно удалить из образцов гумус и минеральные аморфные вещества: несиликатные, полуторные окислы, а иногда кремнезем. Однако не следует забывать, что последние являются важными компонентами почв и оказывают влияние на их плодородие. Поэтому эти вещества необходимо определять химическими методами.

Для удаления гумуса достаточно 0,5—1 г образца обработать в фарфоровой чашечке 30%-ной перекисью водорода. Гумус удаляют из образца и перед термографическим анализом, поэтому целесообразно учесть это при взятии навески. Для термоанализа навеска должна составлять около 0,3—0,5 г для анализа на старых аппаратах — 2—3 г.

После двукратной обработки образца пергидролем последний оставляют на водяной бане на 2—3 ч для завершения реакции окисления. Когда образец посветлеет, его высушивают на бане или батарее, затем растирают и подвергают дальнейшей обработке. Если гумуса в образце очень мало или он совсем отсутствует, то операцию по его удалению проводить не следует, так как введение окислителя может изменить свойства образца.

После удаления гумуса необходимо из того же образца удалить аморфные полуторные окислы. Наши опыты показали, что реактивы Тамма или Мера и Джексона дают сходные результаты. Ниже приведено описание метода Мера и Джексона (если

нет соответствующих реактивов, можно применять метод Тамма).

К образцу (0,5—1 г) добавляют 40 мл 0,3 М раствора лимоннокислого натрия и 5 мл 1 н. раствора бикарбоната натрия. Смесь нагревают в колбе на бане до 80° и к ней добавляют 0,5 г гидросульфита натрия $Na_2S_2O_4$. После перемешивания в течение 1 мин смесь ставят на кипящую баню на 14 мин. За это время полуторные окислы переходят в растворимую форму (цвет изменяется из ржавого в синий), и их следует отделить путем центрифугирования. Для этого смесь помещают в пробирку и ставят на 5 мин в центрифугу со скоростью вращения 4—6 тыс. об/мин. После центрифугирования жидкость над осадком образца сливают и добавляют вторую порцию смеси реактивов для повторного удаления полуторных окислов. Затем осадок освобождают от избытка реактива двукратным промыванием дистиллированной водой в той же пробирке. Каждый раз осадок взмучивают и центрифугируют в течение 10—15 мин.

Вслед за удалением полуторных окислов целесообразно удалить аморфный кремнезем. Для этого к образцу, перенесенному в колбу, добавляют 100 мл 0,5 н. едкого натра, кипятят 2—3 мин, охлаждают и на центрифуге отделяют раствор от образца. Образец дважды промывают дистиллированной водой, используя ту же центрифугу. Если аморфного кремнезема мало, то его можно не удалять.

Образец, освобожденный от аморфных кремнезема и полуторных окислов, насыщают магнием, что особенно важно для диагностики монтмориллонита и вермикулита. При насыщении магнием и этиленгликолем d_{001} монтмориллонита равно 16,9 Å. Насыщение магнием проводят, добавляя к образцу 1 н. раствор хлористого магния. Образец взбалтывают с раствором, помещают в пробирку, спустя 12 ч на центрифуге отделяют раствор от осадка. Затем образец при помощи той же центрифуги дважды отмывают дистиллированной водой от хлористого магния, высушивают на бане или батарее, растирают и приступают к рентгеновскому анализу. Иногда приходится насыщать образец другими катионами.

В зависимости от того, на каком аппарате предполагается делать анализ, образец в дальнейшем готовят разными способами. Если анализ делают на рентгендифрактометре (УРС-50 ИМ, ДРОН-1), то готовят густую суспензию, растирая образец с дистиллированной водой, затем наносят ее на покровное стекло или керамическую пластинку и оставляют для высушивания. Большинство лабораторий имеет аппараты УРС-55 и УРС-70, поэтому ниже подробно описано получение рентгенограмм на этих аппаратах.

Для рентгеноструктурного анализа требуется 0,1—0,05 г вещества. Известны приемы анализа микронавесок ($<$0,01 г). В этом случае образец обволакивают растворенным в амилаце-

тате каучуком, который в данном случае служит разбавителем. При съемке такого образца его необходимо вращать при помощи маленького мотора.

Для исследования порошкового образца приготовляют из него столбик диаметром 0,3—0,5 мм. При качественном определении глинистых минералов целесообразно также приготовить ориентированные агрегаты (которые могут образоваться благодаря пластинчатой форме кристаллов), и производить рентгеносъемку до и после насыщения образца этиленгликолем (или глицерином), до и после нагревания, так как сопутствующие этому структурные изменения являются важнейшими диагностическими признаками глинистых минералов. Пластинку ориентированного образца ставят ребром к рентгеновскому лучу. Для неглинистых минералов (кварца, гетита, гиббсита, солей) образцы можно готовить без насыщения этиленгликолем.

После зарядки камеру устанавливают на рентгеновском аппарате. Для почвенных объектов на аппарате УРС-55 А с использованием трубки БСВ-2 Fe или Cu, камер РКД, при силе тока 10 ма и напряжении 50 кв экспозиция составляет приблизительно 5 ч. Завершив рентгеносъемку, рентгенограмму проявляют и закрепляют. Если изучаются образцы неглинистых минералов, то достаточно ограничиться рентгеносъемкой столбиков. Для съемки глинистых минералов обычно готовят ориентированные образцы. Так как они имеют слоистую структуру и пластинчатую форму, их кристаллы при свободном оседании в воде определенным образом ориентируются параллельно по наиболее развитым плоскостям. От ориентированных таким образом агрегатов на рентгенограммах обнаруживаются наиболее ярко выраженные базальные отражения (001), которые являются важнейшими диагностическими признаками.

Ориентированные образцы приготовляют различными способами. Наиболее простой из них состоит в том, что в фарфоровой чашке постепенно высушивают суспензию исследуемого объекта. Во время естественного оседания суспензии происходит ориентация глинистых минералов, а образцы после высыхания имеют вид тонких пластинок, из которых можно выбрать наиболее подходящие по прочности, размеру и форме. Так как при этом способе сверху на пластинку оседают более дисперсные и гидрофильные коллоиды, чем снизу, то при высыхании образец изгибается, что может повлиять на отбор средней пробы.

Ориентированный образец подвергается рентгеновскому исследованию до и после насыщения этиленгликолем или глицерином. Образец насыщают этими веществами для того, чтобы установить характер присутствующего минерала: с набухающей или ненабухающей решеткой. У минералов с набухающей решеткой увеличиваются межплоскостные расстояния. Например, монтмориллонит до насыщения этиленгликолем дает отражение d_{001} 14 Å, а после насыщения — 16,9 Å. Аналогичное явление наблю-

дается у других минералов монтмориллонитовой группы. У каолинита, большинства хлоритов, гидрослюд набухания не происходит. Самый простой способ насыщения этиленгликолем и глицерином состоит в смачивании образца.

Большое значение для диагностики глинистых минералов имеет нагревание, при котором могут происходить различные характерные изменения. Например, у монтмориллонита отражение 14 Å после нагревания до 300—600° уменьшается до 10 Å. Отражение 14 Å хлорита после такого нагревания не изменяется или усиливается. Отражение 7,1 Å каолинита после нагревания в течение 2 ч при 550° исчезает. Порядок съемки должен быть следующим: 1) съемка натурального образца, 2) смоченного этиленгликолем или глицерином и 3) нагретого. Желательно все съемки делать на одном и том же образце. Получив рентгенограммы, приступают к расчетам. Расчеты очень упрощаются, если съемка ведется на аппарате УРС-55 А, к которому прилагаются камеры диаметром 57,3 мм. В этом случае достаточно измерить расстояние между симметричными линиями на рентгеновской пленке и, разделив полученную величину на 2, определить угол θ. По углу в таблице межплоскостных расстояний находят d/n Å.

На дифрактограммах отражения выражаются через 2θ (обычно с интервалами в один градус), поэтому для получения θ надо величину 2θ разделить пополам и в таблицах найти d/n, которую ставят у пиков дифрактограммы (рис. 16, 17).

Исходными данными для расшифровки рентгенограммы являются расстояния между линиями, их интенсивность и габитус. Наиболее характерны для глинистых минералов линии, расположенные в центре рентгенограмм, т. е. базальные отражения первых порядков (001), а также отражение (060). Для таких распространенных минералов, как минералы монтмориллонитовой группы, хлориты, смешаннослойные и некоторые другие, важно иметь отражения, соответствующие 14—25 Å. Чтобы получить эти отражения, необходимо центр рентгенограммы защитить от засветки центральным пучком, что достигается при помощи ловушки, перехватывающей пучок рентгеновских лучей. Для камер РКД ширина образуемого таким образом белого пятна должна быть не более 3—4 мм.

Качество камер определяется прежде всего именно тем, позволяют ли они получить базальные отражения первых порядков. Недостаток камер старой конструкции состоит в том, что эти отражения приходятся на белое пятно от ловушки, поэтому ими пользоваться не следует или нужно переделать ловушку. Для отражений порядка 10 Å и более расчет d/n ведется до одного знака после запятой, для отражений менее 10—5,5 Å — до второго.

Во фракции менее 0,001 мм, а тем более коллоидной, первичные минералы обычно не встречаются. Исключение составляет

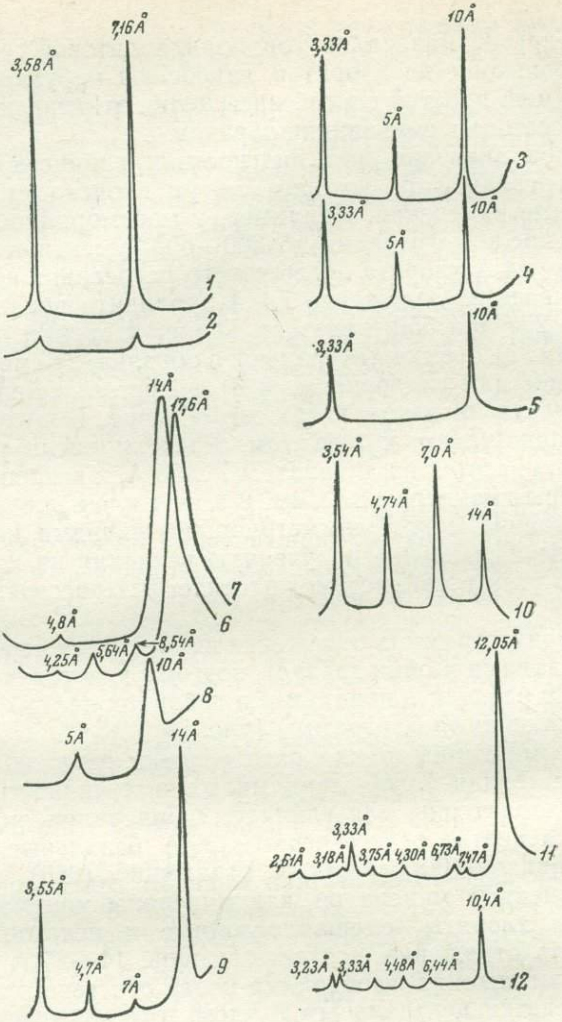


Рис. 16. Дифрактограммы минералов

1 — каолинит; *2* — каолинит, нагретый при 550°; *3* — мусковит; *4* — мусковит, нагретый при 550°; *5* — биотит; *6* — монтмориллонит; *7* — монтмориллонит, насыщенный глицерином; *8* — монтмориллонит, нагретый при 550°; *9* — вермикулит; *10* — хлорит; *11* — сепиолит; *12* — палыгорскит

кварц, который, хотя и в небольших количествах (1—3%), часто присутствует в этих фракциях. Иногда встречаются полевые шпаты. Если рентгеновскому анализу подвергаются фракции более 0,001 мм, то первичные минералы будут присутствовать.

В ряде случаев при использовании рентгенографического метода возникают затруднения в определении минералогического

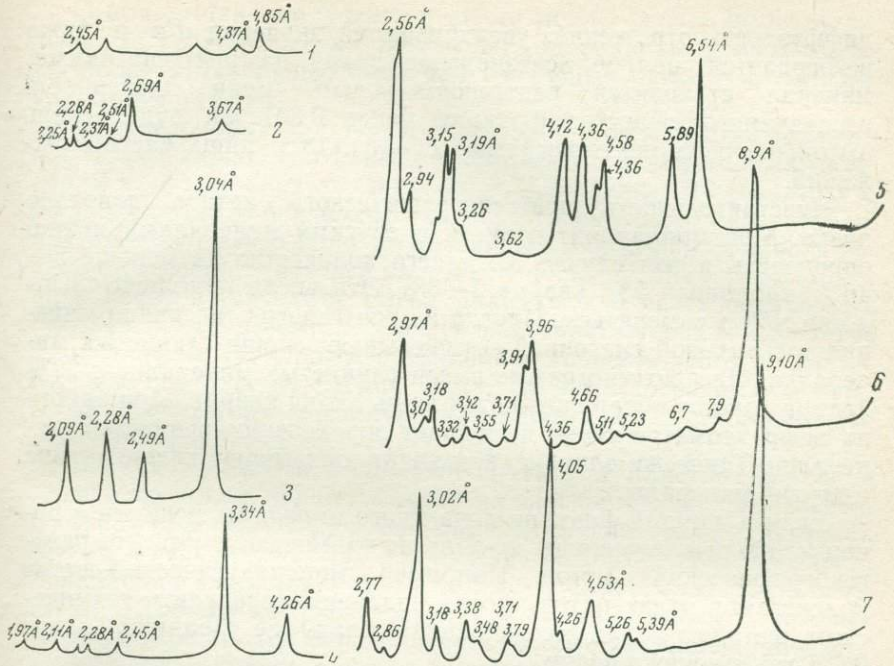


Рис. 17. Дифрактограммы минералов

1 — гидраргиллит; *2* — гематит; *3* — кальцит; *4* — кварц; *5* — натролит; *6* — гейландит; *7* — десмин

состава высокодисперсной части почв исходных объектов. Рентгенограммы от таких объектов получаются со значительным фоном, отражения имеют слабую интенсивность, линии получаются диффузными, а порой очень широкими. Такое качество рентгенограмм вызывается несовершенством структур глинистых минералов, их высокой дисперсностью, присутствием аморфных веществ, смешаннослойных минералов и т. п.

Многие отражения близки для разных минералов. Например, отражение 14 Å можно получить от монтмориллонита, бейделлита, вермикулита, хлорита. Отражение 7,1 Å характерно для каолинита, но оно является вторым порядком для минералов, имеющих отражение первого порядка 14 Å. Отражение кварца 3,34 Å близко к базальному отражению третьего порядка гидрослюд. Расшифровка рентгенограмм — это творческий акт, требующий от экспериментатора опыта работы и внимательного анализа полученных данных. Сопоставление с эталонными рентгенограммами имеет большое значение, но оно не должно быть единственным методом.

По мере дробления глинистых минералов, т. е. увеличения их дисперсности, резко изменяются рентгенограммы, увеличивается

диффузность отражений, увеличиваются значения d/n и даже наблюдается полное исчезновение линий на рентгенограмме; минерал становится рентгеноаморфным. Если дисперность исследуемого вещества фракции менее 0,001 мм будет очень высокой, то на рентгенограмме обнаружится лишь часть отражений.

Чувствительность рентгенографического метода довольно низка. Монтмориллонит в смеси с другими минералами можно определить в том случае, когда его количество не меньше 5—10%, каолинита 5%, кварца 1—3%. Эти числа приблизительны и они могут изменяться. Иногда на рентгенограмме линии минералов с высокой сингонией затушевывают линии глинистых минералов. На рентгенограмме смеси глинистых минералов с 20% кварца хорошо обнаруживаются лишь линии кварца. При работе на дифрактометре кварц не мешает определению глинистых минералов. Такое же влияние, как кварц, оказывают кальцит, гипс и другие минералы.

Если в илистой фракции почв много аморфных веществ и почему-либо они не удалены, то полезно применять другой (не рентгенографический) метод. Например, минералогический состав красноземов и латеритов иногда надежнее определить термическим методом и для исследования брать не фракцию менее 0,001 мм, а почву в целом.

Для преодоления трудностей, с которыми приходится встречаться при определении минералов, можно рекомендовать следующее:

1) в случае качественного определения минералов производить рентгеносъемку ориентированных образцов до и после насыщения этиленгликолем (или глицерином), до нагревания и после нагревания в течение 2 ч при 550°, иногда 300°. Для установления принадлежности минерала к диоктаэдрическим или триоктаэдрическим разновидностям образец готовят в форме столбика — неориентированно;

2) получать данные другими методами — термографическим, электронно-микроскопическим;

3) использовать результаты химических и физико-химических анализов: валовой химический состав, содержание калия в исследуемой фракции, емкость поглощения катионов, максимальную гигроскопичность той же фракции, иногда набухание. Известно, что в мусковите содержится примерно 10% окиси калия, в гидромусковите 6%. Так как в илистой фракции калийсодержащие первичные минералы отсутствуют, то почти весь калий связан с гидрослюдами. Менее достоверным и менее устойчивым признаком является количество адсорбционной воды. В качестве грубой придержки принимают, что в монтмориллоните содержится 15% адсорбционной воды, в мусковите 5%, в гидромусковите 6%, вермикулите 10%. Этот признак ненадежен.

О присутствии аморфных веществ можно судить по фону почернения рентгенопленки. Аморфные гидроокислы железа создают более интенсивный фон, чем аморфные окислы алюминия, кремнезем и гумус.

Для некоторых глинистых минералов характерно определенное молекулярное соотношение кремнезема и полуторных окислов. В монтмориллоните оно равно 4, в каолините и галлуазите 2, в гидрослюдах и бейделлите колеблется около 3. Если в образцах имеется только один из названных минералов, можно в известной степени опираться на эти соотношения. Но так как обычно в почве встречаются смеси минералов, а часть полуторных окислов и кремнезема находится вне кристаллической решетки минералов, то становится очевидной условность этого признака. Валовое содержание магния может служить косвенным показателем присутствия вермикулита, хлорита, биотита, сепиолита, монтмориллонита.

Величина емкости поглощения катионов илистой фракцией минералов и почв является одним из диагностических признаков. Большая емкость обусловлена минералами монтмориллонитовой группы и вермикулита (80—120 мг-экв на 100 г); низкая емкость свойственна каолиниту; почти не имеют емкости гетит, гиббсит, кварц. Необходимо здесь остановиться на ошибках, которые часто допускают при определении емкости. Обычно ее определяют путем насыщения илистой фракции барием, а затем последний вытесняют, осаждают серной кислотой и определяют весовым способом. При вытеснении поглощенного бария нередко в фильтрат попадает аморфный кремнезем, а иногда и полуторные окислы, которые осаждаются вместе с сернокислым барием, вследствие чего получаются завышенные данные. Мы рекомендуем определять емкость по следующей прописи. Образцы нужно насыщать барием путем промывания 0,5 н. раствором хлористого бария, доведенного уксуснокислым барием до pH 7,2.

После замещения всех катионов на барий надо удалить избыток соли бария сначала водой, а в конце, когда образец начнет пептизироваться, спиртом. Конец отмывания солей бария контролируется по качественной пробе на хлор и барий. Если в фильтрате обнаружены лишь следы хлора, отмывание следует прекратить во избежание потери коллоидов. Вытеснение поглощенного бария производится 0,5 н. раствором хлористого аммония. Конец вытеснения бария контролируется по барию в фильтрате. Теперь фильтрат следует упарить примерно на четвертую часть.

При кипячении и упаривании кремнезем коагулирует и выпадает на дно стакана. К упаренному фильтрату следует добавить несколько капель аммиака до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Если в растворе есть алюминий и железо, то они выпадут в виде рыхлых хлопьев. После этого раствор следует профильтровать и освободить от кремнезема и полуторных окислов. К нагретому фильтрату надо добавить соляную кислоту, оса-

дить барий серной кислотой и определить сульфат бария, по которому рассчитать емкость поглощения обменных катионов в милиграмм-эквивалентах на 100 г.

Метиленовую синь принципиально нельзя применить для определения емкости, особенно в научных исследованиях. Поглощение ее почвами и глинами лишь в какой-то мере характеризует суммарную поверхность объекта. Когда все рентгенометрические и химические данные собраны, можно приступить к расшифровке их, т. е. к определению минералогического состава, используя диагностическую таблицу (табл. 16, 17).

ДИАГНОСТИКА СМЕШАННОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ

Как показали анализы образцов осадочных пород разного возраста, собранных на территории СССР, в большинстве объектов обнаружены смешаннослойные минералы, которые встречаются в почвах одновременно с индивидуальными минералами и аморфными веществами. По мнению Уивера (1962а), характер переслаивания пакетов разных минералов позволяет уточнить их генезис и происхождение.

Теоретические основы расшифровки рентгенограмм смешаннослойных минералов изложены в работах Мак-Юана (Mac-Ewan, 1949, 1956, 1968а, 1975), Ю. С. Дьяконова (1962а, 1962б, 1964, 1966), В. А. Дрица и А. А. Кашаева (1961), В. А. Франк-Каменецкого (1960), Г. В. Бриндли (1955), Н. И. Горбунова (1968а), Уивера (1962; Weaver, 1956), В. А. Франк-Каменецкого, Н. В. Логвиненко, В. А. Дрица (1963), Рейнольдса (Reynolds, 1967), Тамура (Tamura, 1957), Сато (Sato, 1965).

Для диагностики смешаннослойных минералов применяют следующие методы: графический, метод проб и ошибок, прямой метод преобразования Фурье. Наиболее доступен широкому кругу исследователей первый метод. Он состоит в графическом изображении зависимости соотношений слоев разного типа в нерегулярных смешаннослойных минералах от смещений базальных отражений. Для наглядности Уивер предложил графики, на которых показано, какие промежуточные значения d/n в Å получаются, если известны отражения для каждого компонента смешаннослойного минерала.

Известно, что отражение от (001) Na-монтмориллонита при нормальной влажности равно 12,6 Å, гидрослюды — 10 Å. В случаях чередования в одном кристалле монтмориллонитовых и слюдистых слоев возникают отражения, промежуточные между 12,6 и 10 Å. Конкретные значения первого отражения зависят от соотношения слоев разного типа. Своеобразная дифракционная картина получается от образцов, насыщенных этиленгликолем или глицерином. В этом случае межслоевые промежутки монтмориллонитового типа разбухают, и толщина монтмориллонитового

слоя равняется 16,9 Å (при насыщении этиленгликолем). Если в неупорядоченном смешаннослойном образовании монтмориллонитовых межслоевых промежутков содержится меньше 40%, то возникает лишь одно отражение d/n, промежуточное между $d_{001}=10$ Å гидрослюды и $d_{002}=8{,}45$ Å монтмориллонита. При содержании монтмориллонитовых промежутков, превышающем 40%, возникает также рефлекс в области $d\sim17{,}5$—$19{,}0$—$20{,}0$ Å, который при дальнейшем увеличении числа монтмориллонитовых слоев смещается к области с $d\sim16{,}6$—$16{,}8$ Å, и лишь в чистом монтмориллоните, насыщенном этиленгликолем, $d_{001}=16{,}9$ Å.

Если в смешаннослойном образовании слюда — монтмориллонит, насыщенном этиленгликолем, появляется отражение в области $\theta=4$—$6°$ (Cu-излучение), то это свидетельствует о тенденции слоев разного сорта к упорядоченному чередованию. Смещение отражений при различных соотношениях слоев в нерегулярных смешаннослойных минералах представлено на рис. 18. При помощи этих графиков можно определить приблизительно число слоев, если известны типы слоев в нерегулярном смешаннослойном минерале. При регулярном чередовании слоев с соотношением 1 : 1 период повторяемости равен сумме высот слоев каждого типа. Следовательно, для упомянутых минералов d_{001} будет равно 27 Å.

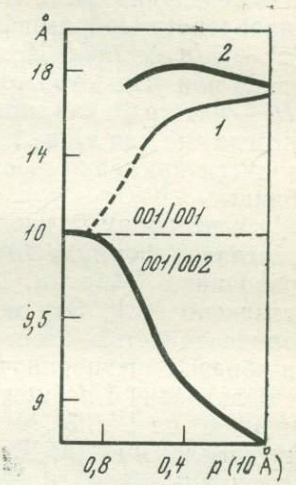


Рис. 18. Кривые смещения пиков в зависимости от соотношения слоев в неупорядоченных смешаннослойных минералах.

1— по Уиверу, *2*— метод Мак-Юана

Второй метод — это метод проб и ошибок, в котором задается та или иная модель смешаннослойной структуры с конкретным соотношением слоев разного типа и определенным порядком их чередования. На основании полученных данных рассчитывается теоретическая дифракционная картина, которая затем сравнивается с экспериментально наблюдаемой.

Этим методом, в частности, получены упоминающиеся выше графические кривые зависимости смещений базальных отражений от соотношения слоев разного типа. Конкретная процедура расчетов дифракционной картины от смешаннослойных образований предложена Мак-Юаном.

Для анализа упорядоченных смешаннослойных структур широко используется синтез Фурье. Метод проб и ошибок применяют для мономинеральных образцов и для минералов с известными типами слоев.

Третий метод расшифровки смешаннослойной структуры называется прямым методом преобразования (трансформанта) Фурье интерференционной функции. В наших работах приведены соображения об ограниченности применения метода Фурье к почвенным объектам.

Ю. С. Дьяконов (1962а) применил последний метод для определения типа слоев и характера их чередования в гидробиотитах, несколько изменив уравнение Мак-Юана. Согласно Дьяконову, для определения числа слоев, их характера и чередования в смешаннослоистом образовании производится вычисление функции $\varphi'(z) \sim \Sigma\, In \cos 2\pi lz$. Исходными данными для вычисления служат: 2θ или углы отражений, d/n — межплоскостные расстояния, Å, In — интегральная интенсивность каждого отражения на дифрактограмме для n_1, n_2, ... и т. д. пиков. Процедура расчетов производится примерно в следующем порядке и записывается в таблицы:

1) в величину In вводят поправку на геометрический фактор K, согласно формуле $In = I/K$, для чего значения K берутся из справочника (Миркин, 1961, с. 333—334). В справочнике K обозначено *PLV*. Эта величина для монокристалла с высокой упорядоченностью слоев по оси c равна $K = 1 + \cos^2 2\theta / \sin 2\theta$, а для образца с неупорядоченными слоями $K = 1 + \cos^2 2\theta / \sin^2\theta \cos^2\theta$;

2) значения $1/d$ (можно обозначить через l) последовательно умножают на 1, 2, 3, ..., 60, считая что z изменяется от 0 до 60 Å с интервалами в 1 Å. Для умножения целесообразно пользоваться специальной таблицей (О'Рурк, 1949);

3) по справочнику Л. М. Миркина (с. 355—359) находят величину $\cos 2\pi lz$ (в справочнике lz обозначено через x) и соответствующий знак: плюс или минус;

4) умножают величину In на $\cos 2\pi lz$ для каждого значения z;

5) суммируют полученные значения $In \cos 2\pi/z$;

6) строят график (рис. 19), на котором откладывают по оси ординат $\varphi'(z)$, по оси абсцисс — z Å.

Приведенный из работы Дьяконова график для функции $\varphi'(z)$ гидробиотита, т. е. для смешаннослоистого минерала с компонентами A и B, следует анализировать так. Каждый пик соответствует компонентам A и B или их различным сочетаниям, но присутствуют побочные пики-сателлиты. Превышение одного сателлита над другим говорит о присутствии компонента смешаннослоистого образования. Пики-сателлиты не интерпретируются.

Расшифровка пиков производится последовательно, начиная с простых сочетаний пакетов *AA*, *AB*, *BB*. Например, если есть сочетания *A* и *AA*, то можно ожидать *AAA*, *AAAA* и т. д. Если есть сочетания *AB*, но нет *BB*, то возможны сочетания *ABAB* и невозможны *ABBA*.

Из графика видно, что в минерале есть слой, соответствующий 10 Å, и слой в 14 Å, следовательно, возможен слой *AA* в

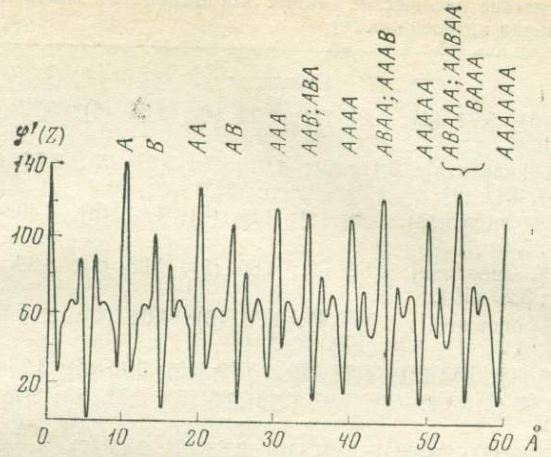


Рис. 19. Функция $\varphi'(z)$ для гидробиотита (Дьяконов, 1964)

20 Å, слой *AB* в 24 Å и т. д. Высота пика *A* измеряется от основания, а пика *B* — от вершины побочного пика 6 Å слева от пика *A*, так как главный максимум *B* при 14 Å наложится на аналогичный побочный максимум, расположенный при 14 Å справа от пика *A*. Из высот пиков 10 и 14 Å можно заключить, что межслоевых промежутков вермикулитового типа в гидробиотите 10%.

Особенность метода Дьяконова состоит в том, что при его использовании не надо знать значения структурных факторов слоев, определение которых всегда затруднительно. Детально этот вопрос рассмотрен в работе Дьяконова.

Прямой метод преобразования Фурье, предложенный Мак-Юаном, применим только к смешаннослойным минералам, для которых можно считать, что структурные факторы всех слоев одинаковы. Но надо иметь в виду, что встречаются минералы с существенно различными структурными факторами разных слоев: вермикулит — хлорит, монтмориллонит — хлорит. Метод расчета дифракционных картин для таких смешаннослойных минералов развит Рейнольдсом.

Если взять такие сложные объекты, как почвы, возникает много трудностей, которые не позволяют достоверно определить количество смешаннослойных минералов, а отсюда оценить их значение для познания генезиса почв, их свойств и плодородия, но можно установить присутствие смешаннослойных минералов, из каких слоев они состоят, число слоев, порядок их чередования.

Преобразование Фурье применимо в том случае, когда на дифракционной картине достаточное число отражений (не менее 5—6). Как правило, на дифрактограммах от илистой

Таблица 17. Рентгенографические данные для неслоистых минералов
(в скобках указана интенсивность)

Силикаты

Альбит: 6,39 (6); 5,94 (4); 5,61 (4); 4,02 (8); 3,85 (5); 3,77 (7); 3,66 (8); 3,18 (10).

Андезит [38% анортита]: 6,41 (5); 4,04 (8); 3,87 (5); 3,76 (7); 3,72 (6); 3,20 (10); 3,17 (9).

Лабрадор [68% анортита]: 6,48 (4); 4,68 (4); 4,04 (8); 3,89 (5); 3,75 (8); 3,63 (7); 3,22 (8).

Битовнит [77% анортита]: 6,52 (4); 4,69 (5); 4,03 (8); 3,88 (5); 3,74 (8); 3,62 (7); 3,20 (10).

Анортит [93% анортита]: 6,56 (4); 4,70 (6); 4,04 (7); 3,91 (5); 3,77 (7); 3,74 (5); 3,61 (7); 3,20 (10).

Ортоклаз: 6,66 (1); 6,52 (2)... 4,24 (6);... 3,79 (10); 3,46 (6); 3,33 (10); 3,28 (7).

Микроклин: 6,46 (2); 4,21 (6); 3,97 (3); 3,83 (5); 3,71 (4); 3,48 (5); 3,36 (5); 3,25 (10).

Силлиманит: 5,33 (7); 3,40 (9); 3,35 (10); 2,63 (6); 2,49 (7).

Муллит: 5,37 (7); 3,41 (9); 3,38 (10)... 2,87 (7); 2,53 (9).

Окислы

Кварц: 4,26 (35); 3,34 (100); 2,45 (12); 2,28 (12).

Кристобалит: 4,04 (100); 3,14 (12); 2,84 (14); 2,49 (18).

Тридимит: 4,30 (100); 4,08 (33); 3,81 (67); 2,96 (17); 2,49 (27).

Гиббсит: 4,85 (100); 4,37 (40); 4,31 (20); 3,35 (6); 3,31 (10).

Бемит: 6,11 (100); 3,16 (50); 2,34 (40); 1,86 (30); 1,85 (20).

Гетит: 4,98 (15); 4,18 (100); 3,38 (10); 2,69 (30); 2,58 (8); 2,49 (15); 2,45 (25).

Гематит: 3,67 (35); 2,69 (100); 2,51 (75); 2,20 (25); 1,83 (30); 1,69 (45).

Магнетит: 4,85 (10); 2,97 (30); 2,53 (100).

Карбонаты

Кальцит: 3,86 (12); 3,04 (100); 2,49 (14); 2,28 (18); 2,09 (18); 1,91 (17); 1,87 (17).

Доломит: 2,88 (100); 2,67 (10); 2,19 (30); 2,01 (15); 1,80 (20); 1,78 (30).

Арагонит: 3,30 (100); 3,27 (52); 2,70 (46); 2,48 (33); 2,40 (14); 2,37 (38); 2,34 (31).

Сидерит: 3,59 (25); 2,79 (100); 2,34 (15); 2,13 (20); 1,73 (20).

Сульфаты, сульфиды, фосфаты

Гипс: 7,56 (100); 4,27 (5); 3,79 (21); 3,05 (57); 2,86 (27); 2,68 (28).

Полугидрат: 6,07 (10); 3,50 (9); 3,02 (10); 2,81 (10); 2,72 (5), 2,35 (5).

Ангидрит: 3,87 (6); 3,49 (100); 2,84 (33); 2,32 (22); 2,21 (20); 2,19 (8).

Алунит: 5,76 (9); 4,99 (20); 3,51 (32); 3,01 (85); 2,90 (17); 2,48 (20); 2,29 (73).

Пирит: 3,12 (36); 2,71 (84); 2,42 (66); 2,21 (52); 1,91 (40); 1,63 (100).

Гидроксилапатит: 8,17 (11); 5,26 (5); 4,74 (3); 4,07 (9); 3,88 (9); 3,44 (40); 2,81 (100).

Фторапатит: 3,44 (20); 3,07 (30); 2,81 (100); 2,78 (40); 2,71 (60); 2,63 (30).

Хлориды, фториды, вевеллит

Аммоний хлористый: 3,85 (8); 2,73 (10); 1,93 (9); 1,57 (9).

Каменная соль: 3,25 (2); 2,81 (9); 1,99 (10); 1,62 (6); 1,259 (10).

Таблица 17 (окончание)

Сильвин: 3,158 (8); 2,225 (9); 1,816 (7).
Тахгидрит: 3,80 (8); 3,09 (9); 2,60 (10).
Магний хлористый: 4,10 (10); 2,88 (9); 2,65 (10).
Флюорит: 3,16 (7); 1,93 (10); 1,65 (9).
Вевеллит: 5,89 (10); 3,69 (10); 3,29 (9); 2,63 (9).

Цеолиты

Анальцим: 5,64 (7); 4,92; 3,45 (10); 2,92 (10); 1,88 (8).
Натронит: 6,7 (10); 5,89 (10); 4,41 (8); 4,10 (7).
Сколецит: 6,53 (3); 5,81 (4); 4,37 (5); 2,86 (10).
Томсонит: 9,3 (10); 6,6 (70); 5,9 (70); 4,63 (70); 4,14 (60).
Филлипсит: 7,64 (10); 6,9 (10); 4,25 (6).
К-филлипсит: 9,4; 8,26; 7,15; 5,37; 5,05; 3,25; 3,18.
Гармотом: 8,24; 7,18; 4,10; 4,06.
Леонгардит: 3,49 (100); 6,86 (50); 4,15 (95); 3,51 (90).
Морденит: 13,5 (7); 9,0 (9); 6,55 (8); 4,44 (8); 3,98 (8); 3,48 (10).
Ферьерит: 11,3 (2); 9,61 (10); 7,0 (3); 5,84 (5); 3,69 (5).
Гейландит: 8,90 (10); 7,94 (2); 6,80 (4); 4,66; 3,96.
Клиноптилолит: 9,0 (10); 7,94 (4); 6,77 (3); 3,96 (10); 3,90 (8).
Шабазит: 9,27 (9); 5,58 (5); 4,31 (10).

фракции почв получают два-три отражения, что делает ограниченным, а часто невозможным применение преобразования Фурье.

Число отражений можно увеличить при рентгеносъемке образцов в обычном рентгеновском аппарате в камерах большого диаметра. Но в этом случае возникают трудности с измерением интенсивности.

Из литературы известно, что пока определяют число слоев и порядок чередования только для индивидуальных минеральных образований и уникальных образцов.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОВ

Наиболее важным и неразработанным в современной минералогии почв является метод количественного определения минералов. Попыток разработать и применить его предпринималось много.

Все литературные источники по этому вопросу можно условно разделить на три группы. К первой следует отнести работы, посвященные рентгенографическому и термографическому определению кварца, полевых шпатов, карбонатов и других солей (Горбунов, Цюрупа, Шурыгина, 1952; Горбунова,

1969; Пилоян, 1964; Diebold, Lemish, Ailtrop, 1963; Tennart, Berger, 1957). Данные минералы определяют количественно в широких масштабах; точность, чувствительность и воспроизводимость анализов зависит от особенностей минералов и условий проведения экспериментов.

Вторая группа литературных источников, хотя специально не освещает количественный метод, но имеет значение для его разработки. Мы имеем в виду работы, в которых обсуждаются общие вопросы применения термографического и рентгенографического методов (Азаров, Бургер, 1961; Берг, 1969; Бокий, Порай-Кошиц, 1951; Бриндли, 1955; Горбунов, 1963, 1969а, 1970а; Зырин, Орлов, 1964; Иванова, 1961; Китайгородский, 1952; Милло, 1968; «Рентгеновские методы»..., 1965; Уивер, 1962а; Хейкер, Зевин, 1963; Цветков, Вальяшихина, 1956; Mackenzie, 1959; Marshall, 1964), а также литературу по структуре и диагностике смешаннослоистых минералов (Горбунов, 1968а; Горбунов, Градусов, 1966; Соколова, Шостак, 1969; Thompson, 1967).

В имеющейся оригинальной литературе по определению смешаннослоистых минералов (Дьяконов, 1962а, 1962б, 1964, 1966; Королев, 1962; Мак-Юан; Руиз-Амил, Браун, 1965; «Рентгеновские методы».., 1965; Уивер, 1962а; Kadama, 1966; Mac-Ewan, 1956; Reynolds, 1967), а также по применению преобразования Фурье — речь идет о возможности расчета числа слоев, порядка их чередования в глинистых минералах, но не о количественном определении последних. Для сложной смеси минералов, например в почвах, расчеты во многих случаях сделать нельзя (Горбунов, 1968а), а для более простых объектов — можно (Дриц, 1976; Дьяконов, 1962а; Королев, 1962; Соколова, Шостак, 1969; Уивер 1962а).

Третья группа работ имеет непосредственное отношение к количественной диагностике минералов в порошках (Бриндли, 1965; Дриц, 1961; Дьяконов, 1966а; Турсунов, 1970; Al-Rawi, Jackson, Hole, 1969; Arrenius, Bonnati, 1965; Barschad, 1951; Bordossy, 1965; Calvert, Bristol, 1968; Cyrus Jahanbagloo, Tibor Zoltan, 1968; Diebold, Lemish, Ailtropl, 1963; Engelhardt, 1955; Flaig, 1967; Gibbs Ronald, 1965, 1967; Green-Kelly, 1952; Hofmann, 1956; Johns, Grim, Bradley, 1954; Karlak, Burnaff, 1966; Klug, Alexander, 1954; Leroux, Lennox, Kay, 1953; Mitchell, 1960; Rösch, 1968; Theisen, Bellis, 1964), в растениях (Горбунов, Щурина, 1969), шлифах (Волостных, Дьяконов, 1961).

Без количественного метода иногда нельзя безупречно судить о значении минералов для свойств почв и их генезиса. В самом деле, что можно сказать о свойствах, если установлено, что в илистой части почв присутствуют монтмориллонит и гидрослюды, но не известно, сколько этих минералов в объекте. Гидрослюды, например, встречаются почти во всех почвах, хотя свойства и генезис их различны.

Для характеристики минералогического состава обычно употребляют термины «мало», «много», «преобладают», при этом каждый автор вкладывает в них разный смысл.

Генезис почв сопровождается разрушением и синтезом минералов, изменением дисперсности и передвижением, что вызывает изменение минералогического состава по профилю, но чтобы судить о скорости и направлении этих процессов, надо знать количество минералов в генетических горизонтах. В сильноподзолистых почвах, солонцах и солодях мы знаем о передвижении минералов, о чем можно судить по содержанию ила в генетических горизонтах и химическому составу. Так как монтмориллонит более гидрофильный и высокодисперсный минерал, то в солонцах он передвигается быстрее (Горбунов, 1964), поэтому с глубиной его количество в иле и коллоидах возрастает. Ряд авторов считает возможным переход монтмориллонита в иллит. С большой уверенностью можно судить о превращении минеральных образований, если нет пестроты минералогического состава породы, на которой развивается почва, или нет передвижения минералов, или когда порода резко отличается по возрасту. Минералы изменяются медленно, поэтому чем больше разница в возрасте, тем легче установить превращение минералов.

Когда сравнивается состав только илистой части почв разных горизонтов, то допускается, что превращение происходит непосредственно в иле, а на самом деле оно происходит в более крупной и мелкой фракциях. В результате выводы о минералогическом составе почв в данном случае получаются неполными.

Подобно тому, как количество и качество гумуса являются генетическими признаками почв, количество и видовой состав минералов также могут служить показателями генезиса почв. Если будет накоплено достаточно количественных данных, то гипотезы о генезисе и зональности распределения минералов приобретут форму обоснованной теории.

В основе количественного метода лежит зависимость между количеством минерала и интенсивностью отражений на рентгенограмме. Но эта зависимость для глинистых минералов не является пропорциональной, что обусловливает низкую точность метода.

Дриц (1961) изучал искусственную смесь хлорита и гидрослюды. Автор имел данные химического состава, рассчитал кристаллохимические формулы и структурные факторы. Несмотря на высокий уровень теоретических предпосылок и техники эксперимента, пришел к выводу, что точность определения колеблется в пределах 15—25% при допущении, что в образце отсутствуют аморфные вещества, а плотность этих минералов одинакова.

Мы изучали смеси глинистых минералов и пришли к такому же выводу. Например, кварц в смеси можно обнаружить при содержании $<1\%$, монтмориллонит 5%, каолинит 3%, галит $<0{,}5\%$. Если в смеси с глинистыми минералами присутствуют

20—30% кварца, карбонатов, гипса, то отражения от последних на фотопленке могут иногда маскировать отражения глинистых минералов. Отсюда следует, что соли и первичные минералы из смеси надо удалять (Горбунов, 1963).

Hofmann (1956) исследовал смеси минералов комплексом методов и сделал вывод, что минералы можно определить с точностью 10% и наиболее удобным методом является рентгендифрактометрический. Чувствительность и точность метода зависят от разных причин.

Гораздо хуже обстоит дело с устранением причин, мешающих количественному определению: 1) непостоянство химического состава глинистых минералов, 2) различная плотность образцов, 3) несовершенство структуры и степени окристаллизованности, 4) полидисперность минералов и присутствие в образцах аморфных веществ, 5) присутствие смешаннослойных минералов одновременно с индивидуальными; 6) инструментальные погрешности и нестандартность условий съемки. Рассмотрим причины детально.

Значение химического состава. Глинистые минералы из-за непостоянства химического состава имеют различные коэффициенты поглощения рентгеновских лучей при рассеивании их атомами решетки (Бриндли, 1965). Различают два коэффициента: линейный μ и массовый μ^x. Первый учитывает толщину слоя, который проходит луч в образце; второй — уменьшение интенсивности лучей при прохождении через минералы различного химического состава.

Первый коэффициент выражается уравнением

$$-dI/I_0 = \mu d(x) \tag{1}$$

или

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \tag{2}$$

где $-dI$ — уменьшение интенсивности при прохождении лучей через вещество толщиной dx; I_0 — начальная интенсивность; I — интенсивность после прохождения лучом суммарной толщины x.

В выражении (2) экспериментальный множитель можно записать так: $(\frac{\mu}{\rho})\rho x$, где ρ — плотность образца, и тогда ρx — масса вещества на единицу площади поглотителя (образца). Коэффициент μ/ρ не зависит от плотности.

Массовый коэффициент поглощения записывается следующим образом:

$$\mu^x = \frac{\mu}{\rho}. \tag{3}$$

Значения μ и μ^x зависят от длины волны, поэтому для каждого анода рентгеновской трубки они будут различными. Сравнимые данные можно получать лишь при одинаковых условиях проведения анализа.

Приведем значение массового коэффициента μ^x для некоторых минералов и окислов при CuKα-излучении. Для Na_2O он равен 26,2; K_2O — 121; MgO — 29,5; CaO — 126; Al_2O_3 — 31,8; Fe_2O_3 — 230,8; SiO_2 — 34,9; кальцита — 71; каолинита — 31; монтмориллонита — 32; мусковита — 43; иллита — 51; ортоклаза — 49.

Если образцы ила разделить на группы: 1) со средним содержанием железа; 2) с повышенным содержанием железа; 3) полевые шпаты и соли — и для каждой группы применять разные приемы расчетов, то ошибки количественного определения можно уменьшить.

Анализ многочисленных данных о химическом составе ила показывает, что главными компонентами являются кремнезем, алюминий, железо; остальные компоненты составляют не более 5—10%; при этом кальция, натрия и фосфора в иле мало, поэтому большого значения для массового коэффициента поглощения они не имеют. Количество окислов кремния обычно колеблется около 55%, алюминия 15—20%; железа 7—12%, магния 2—4%; калия 1,5—2,5%. Наибольшие колебания наблюдаются в содержании железа и алюминия и лишь в том случае, если рассматривать все почвы. Если же исключить красноземы, латериты и уникальные образцы, то обнаружим большое сходство.

Что же касается резких отклонений от средних величин в ожелезненных образцах, то для определения в них минералов большую услугу оказывает термический метод, с помощью которого легко определяется гетит, гиббсит, и каолинит. Важное значение имеет химический состав ила, особенно содержание в нем калия и магния. Иногда помогает инфракрасная спектрография.

Плотность образца. Приготовить образцы с разным соотношением минералов и одинаковой плотностью трудно, так как последняя зависит от структуры, формы кристаллов, способа подготовки образца (смешивание с водой, спиртом, без жидкости), дисперсности, присутствия аморфных веществ, удельного веса минералов.

Клуг и Александер (Alexander, Klug, 1948; Klug, Alexander, 1954) показали, что интенсивность отражения лучей компонентом p смеси связана с объемной концентрацией V_p уравнением

$$I_p = K_p V_p \bar{\mu}, \tag{4}$$

где $\bar{\mu}$ — средний линейный коэффициент поглощения смеси; K_p — постоянная для конкретного компонента p. От объемной концентрации компонента можно перейти к весовой W.

Для двухкомпонентной системы

$$\frac{I_p}{I_q} = \frac{K_p W_p}{K_q W_q}, \tag{5}$$

т. е. отношение интенсивностей прямо пропорционально отношению весовых концентраций. Градуирование интенсивностей в

зависимости от концентрации делается с помощью стандартов. Выражение (5) является основным для двухкомпонентной смеси.

Несовершенства структуры и окристаллизованности. Глинистые минералы часто имеют несовершенную структуру и неполную окристаллизованность, что сказывается на интенсивности отражений и площади пиков. Хорошую окристаллизованность обычно имеют каолинит, хлорит, слюда, кварц, поэтому на дифрактограмме получаются острые и четкие пики. В результате различных условий образования и физико-химических реакций при выветривании возможны замещения одних ионов на другие в структурных слоях (изоморфизм), внедрение ионов в межслоевое пространство, изменение ориентации слоев (политипия). Несомненно, эти реакции сказываются на интенсивности. Однако в почвах многие процессы пришли к стабильности или протекают медленно.

Значение дисперсности. Нами установлено, что по мере дробления минералов резко уменьшается интенсивность отражений на дифрактограмме. Из литературы известно, что интенсивность отражения 3,34 Å кварца при CuK_α-излучении изменяется так: для частиц <5 мкм — 11,2, для 5—10 мкм — 4,2 (Бриндли, 1965). Отсюда следует, что для рентгеносъемки не следует слишком сильно растирать образец и что для детального изучения минералогического состава надо отдельно изучать фракцию не только ила, но и 5—1 мкм и менее 0,6—0,3 мкм.

Аморфные вещества (SiO_2, R_2O_3). В незначительном количестве эти вещества встречаются в большинстве почв, в более значительном — в илах морей, красноземах, в иллювиальных и оглеенных горизонтах почв. Они мешают определению кристаллических минералов, создавая фон на рентгенограммах, маскируя отражения, влияя на объемный вес образца и линейный коэффициент поглощения. Ввиду важности аморфных веществ для свойств почв мы рекомендуем определять их химическими методами в почве в целом. Илистую и коллоидную фракцию особенно важно освободить от гумуса и гидроокисей железа и алюминия, что достигается обработкой пергидролем и реактивами Мера и Джексона или Тамма. Когда в иле содержится много аморфного кремнезема ($>1\%$) то его также следует удалять 5%-ной калийной щелочью или 1 н. раствором соды.

Инструментальные погрешности и условия съемки. Между числом импульсов на счетчике Гейгера—Мюллера и интенсивностью лучей нет строгой линейной зависимости. Рентгеновская трубка и счетчик Гейгера—Мюллера стареют и параметры изменяются. Прибор иногда работает нестабильно. Дифрактограммы, полученные на УРС-50 ИМ, имеют значительный фон. Указанные недостатки частично устраняются при работе на ДРОН-1.

Для количественного определения минералов целесообразно избегать ориентировки минералов (Бриндли, 1965), так как при

этом происходит сегрегация (разделение) образца по минералогическому составу. Сегрегация и ориентация уменьшается, если суспензию наносить на пористую керамическую пластинку. В этом случае вода быстро проникает в керамику до наступления сегрегации. Однако избежать ориентации глинистых минералов трудно, поэтому приведенные ниже данные относятся к ориентированным образцам.

Методика и техника экспериментов

Для количественного определения минералов применяют различные методы съемки и расшифровки, из которых рассмотрим четыре.

Метод внутреннего стандарта. Сущность метода состоит в том, что к изученному образцу добавляется новый минерал, отражения которого не совпадают с отражениями минералов образца. Например, для определения карбонатов добавляют 20% флюорита (фтористого кальция), у которого большой пик интенсивности при CuK_α-излучении получается около $2\theta = 28°25'$, тогда как для кальцита — $29°30'$, доломита — $31°05'$. В качестве стандартов иногда употребляют алюминий, корунд, бемит.

Затем сопоставляют соотношение интенсивности стандартного и определяемого минерала с калибровочным графиком, по которому рассчитывают количество минерала. Калибровочный график строится на основании соотношения интенсивностей одинакового количества стандарта и переменных количеств определяемого минерала. На одной оси графика откладывается соотношение интенсивностей, на другой — количество интересующего минерала (Горбунов, 1968). Неизвестный образец и стандарт необходимо тщательно перемешать до гомогенности, хотя это сделать не всегда удается. Смешивание карбонатов с флюоритом делается в этиловом спирте. Съемка производится с вращением образца. Точность определения карбонатов этим методом равна 2—3% (Горбунова, 1969). Применительно к глинистым минералам почв метод разработан слабо.

Метод известных добавок. При помощи этого метода сначала определяют качественный минералогический состав образца и измеряют интегральную интенсивность (площадь пика для каждого минерала). Затем к образцу добавляют известное количество стандартного минерала, присутствующего в образце, и измеряют увеличение интенсивности отражений, которая будет складываться из интенсивности от стандарта и минерала в образце. По увеличению интенсивности от добавления стандартов определяют количество каждого минерала, полагая, что имеется прямая пропорциональность между интенсивностью и добавкой. Таким же образом поступают со всеми минералами смеси.

Метод внешнего стандарта. Состоит в том, что стандартные минералы и смесь неизвестных минералов снимаются отдельно

при одинаковых условиях и сравниваются соотношения интегральных интенсивностей отражений (интенсивность от стандарта принимается за 100%). Применительно к глинистым минералам измеряют площади диагностических рефлексов после насыщения образца магнием и этиленгликолем. Интенсивность отражений изучаемых минералов умножают на уравнивающие коэффициенты.

Как и в других методах, трудность заключается в подборе надежных стандартов. Этот метод имеет ряд преимуществ, из которых следует указать отсутствие влияния стандартов на плотность изучаемого образца.

Метод без стандартов. В этом методе измеряется интегральная интенсивность рефлексов для каждого минерала: площадь рефлексов монтмориллонита принимается за единицу, площадь 001 рефлексов других минералов умножается на уравнивающие коэффициенты (Бриндли, 1965; Biscaye, 1964; Johns, Grim, Bradley, 1954). Метод имеет два недостатка. Во-первых, коэффициенты строго не обоснованы. Во-вторых, трудно измерить интегральную интенсивность хлорита, монтмориллонита, вермикулита, если они присутствуют одновременно или образуют смешанно-слойные минералы. Интенсивность отражений смешаннослойных минералов приходится измерять вместе с входящими в них компонентами. Несмотря на указанные недостатки метода, его следует использовать, но коэффициенты, уравнивающие интенсивность отражений, надо устанавливать по минералам самой почвы. Ниже описан именно этот вариант количественного метода. Прежде чем его описывать, необходимо сделать оговорку. Полученные данные достоверны при определенных условиях рентгендифрактометрического анализа. Условия съемки (режим работы аппарата, количество, размер щелей, способ приготовления образцов и т. п.) влияют на точность и воспроизводимость анализа.

Для сравнения точности и воспроизводимости результатов рентгеносъемка проводилась С. А. Тихоновым, В. М. Сергеенко, З. Н. Горбуновой, Г. Н. Щуриной, Г. Л. Ерохиной на ДРОН-1 и на двух аппаратах УРС-50 ИМ; затем материалы обобщались и делались выводы. Режим работы для ДРОН-1 был такой: 35 кв, 12 ма, щели 1; 0,5; 0,5; для УРС-50 ИМ: 35 кв, 10—12 ма, щели 1; 0,5; 0,25, скорость движения гониометра 1° в минуту, CuK_{α}-излучение, фильтр Ni, скорость счета импульсов 1000 $сек^{-1}$. Приготовлению образцов уделялось особое внимание, так как опыт показал, что в случае нестандартного и неправильного приготовления образцов ошибки возрастают и перекрывают ошибки, вызванные структурным фактором или другими причинами.

Экспериментальные исследования проводились сначала со смесями минералов, а затем с илистой частью почв. В опытах со смесями минералы дробились с помощью ультразвука; из них отмучивались фракции ила, а в необходимых случаях и другие фракции. В первую очередь изучали влияние навески и дисперс-

ности на интенсивность диагностических рефлексов. Затем определяли интегральные интенсивности этих рефлексов путем измерения площадей пиков и вычисляли соотношение интенсивности для индивидуальных минералов в парных, тройных, четверных смесях. После работы со смесями исследовали илистые фракции почв, для чего они освобождались от аморфных веществ и насыщались магнием. Дифрактограммы получали: 1) для исходных образцов, насыщенных магнием, 2) после сольватации тех же образцов глицерином, 3) после прокаливания. Измерение интегральной интенсивности проводилось на дифрактограмме исходного образца.

В качестве подложки для образца испытаны пористая керамическая пластинка и покровное стекло. Поскольку стекло используется во всех лабораториях, ниже приведены данные, полученные на стеклянной подложке. Полученные нами несколько сот дифрактограмм почв показывают, что почти всегда присутствуют отражения 5,0 и 10 Å гидрослюд, которых обычно больше, чем других минералов. Иногда рефлекс 10 Å маскируется отражением 10—14 Å, однако в этом случае гидрослюды надежно определяются по отражению 5 Å.

Гидрослюды диоктаэдрические мы определяли по отражениям 10 и 5 Å. В случае маскировки отражения 10 Å его площадь определяли по отражению 5 Å, полагая, что соотношение рефлексов 001/002 для иллита равно 2. В качестве косвенного признака гидрослюд использовали содержание K_2O в иле, принимая во внимание, что его в гидрослюдах — 6%. Некоторые авторы принимают содержание K_2O стабильной величиной и равной 10%, но мы придерживаемся другого мнения.

Хлориты определяли по площади одного из отражений 14 Å, 7 Å, 4,7 Å, 3,54 Å, в зависимости от того, имеются ли в образце минералы с аналогичными отражениями. Особенно трудно разделить рефлексы хлорита и каолинита. Кроме того, магниевые и железистые хлориты имеют различную интенсивность диагностических отражений. В случае совмещения рефлексов мы пользовались соотношениями интенсивностей 001/002=0,5 или 001/004=0,5. Такое допущение правомерно для триоктаэдрических хлоритов, но в почвах иногда могут присутствовать диоктаэдрические хлориты, у которых, кстати говоря, отражение 14 Å при нагревании сокращается, чего не наблюдается у триоктаэдрических. Наши данные относятся к существенно железистым хлоритам, у которых наиболее сильными являются отражения четных порядков.

У магниевых и железистых хлоритов интенсивность отражения 4,74 Å различная: у первых интенсивность примерно в два раза больше, чем у вторых. Более стабильным является соотношение интенсивностей отражений 004/001, равное примерно двум. Эти соотношения мы иногда использовали при количественном определении хлорита, хотя хорошо представляем, что

Таблица 18. Соотношение интенсивностей отражений минералов (K_1) и интенсивностей 001 монтмориллонита и других минералов (K_2)

Минерал	K_1		$K_2 = \frac{\text{001 монтмориллонита}}{\text{001 минералов}}$	μ * Cu
	001/002	001/004		
Монтмориллонит	—	—	1,0	29,5
Каолинит	1,1	—	2,0	29
Мусковит	2	—	3,0	43
Хлорит	0,5	0,5	2,5	54
Вермикулит	—	3,0	1,2	—

определить точно площадь пика 3,58 Å каолинита трудно. Для повышения точности можно уменьшить скорость движения счетчика, а чтобы четко измерить пики хлорита и каолинита — изменить счет импульсов.

Каолинит определяли по отражениям 7,15 и 3,58 Å, но если отражение 7,15 Å маскировалось отражением 002 хлорита, то мы измеряли площадь рефлекса 3,58 Å и по нему рассчитывали площадь отражения 7,15 Å, полагая, что 002/001 = 0,9 или 001/002 = = 1,1. Каолинит в почве обычно находится как индивидуальный минерал, иногда входит в состав смешаннослойных. Монтмориллонит определяли по отражению 14 Å, расширяющемуся до 17,6 при насыщении глицерином.

Ввиду того, что сольватация этиленгликолем или глицерином изменяет структурный фактор монтмориллонита и смещает d/n, нам представляется более рационально делать расчеты интенсивностей на дифрактограммах образцов, насыщенных магнием до сольватации глицерином, а для качественного определения набухающих минералов использовать дифрактограммы от сольватированных образцов. Вермикулит определяли по отражению 14 Å, слабо увеличивающемуся от глицерина и сокращающемуся при нагревании до 10—10,5 Å. В присутствии других 14 Å-минералов рассчитать его количество трудно.

Мы приняли соотношение интенсивностей 001/004 равным 3. Кварц всегда присутствует как индивидуальный минерал (отражения 4,26; 3,34 Å). Так как отражение 3,34 Å совпадает с отражением других минералов, о присутствии кварца можно судить по отражению 4,26 Å. Его количество в илистой фракции не превышает 1—3%. Смешаннослойные минералы мы определяли по разности между суммой площадей рефлексов и долей, приходящихся на индивидуальные минералы. Если суммировать все индивидуальные минералы, то на долю смешаннослойных будет приходиться менее 15—30%.

Экспериментальные данные показали, что смешаннослойные минералы преимущественно образуются из 10 и 14 Å-минералов, которые обычно присутствуют в смеси с индивидуальными. Образцы почв, в которых преобладают смешаннослойные минера-

лы, встречаются очень редко. Порядок расчета количества каждого минерала приведен ниже на конкретных примерах. Здесь укажем, что, пользуясь табл. 18, мы вычисляли замаскированные отражения путем умножения площади рефлексов всех минералов на коэффициенты K_1 и K_2, принимая площадь отражения 001 монтмориллонита за единицу. Поясним эту мысль. Если в одном образце имеется 100% каолинита, а в другом 100% монтмориллонита, то площади 001 рефлексов каждого минерала будут различны. Чтобы уравнять площади, мы умножаем интегральную интенсивность отражения 7,15 Å каолинита на коэффициент K_2. Аналогичные коэффициенты K_2 найдены и для других минералов.

В результате опытов с различными навесками мы пришли к выводу, что надо брать навеску 35 мг на пластинку 18×18 мм или 60 мг на пластинку 24×24 мм. В этом случае толщина образца равна 0,1 мм, т. е. достаточна для получения всех диагностических рефлексов. Для качественного определения можно брать навеску 20—30 мг. Приведем пример для определения количества минералов во фракции менее 0,001 мм.

Пример 1 (рис. 20). Краснозем на четвертичной глине, глубина 5—17 см, фракции <0,001 мм — 42%, содержание в иле — 2,25%. По дифрактограммам видно, что в образце присутствуют хлорит, каолинит, гидрослюда.

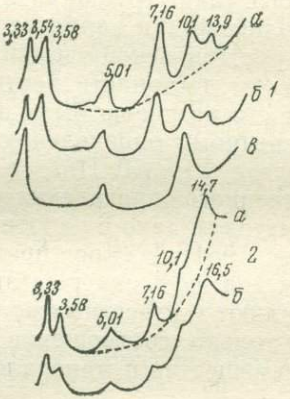


Рис. 20. Дифрактограммы фракций <1 *мкм* почв

а — образец насыщен Mg,
б — образец насыщен глицерином,
в — образец нагрет при 550°.
1 — краснозем на четвертичной глине, 5—17 см;
2 — чернозем обыкновенный на лёссовидном суглинке, 150—170 см

Площадь пика 13,9 Å=135 мм²; 10,1 Å=230 мм²; 7,16 Å==441 мм². Из 441 мм² вычитаем долю, приходящуюся на хлорит: 135×2=270 мм² и получаем 441—270=171 мм². Эта площадь приходится на каолинит. Умножаем на коэффициенты: 135×2,5=338 мм²; 230×3=690 мм²; 171×2=342 мм². Сумма площадей равна 1370 мм². Из этой площади на долю хлорита приходится 25,6, гидрослюды 51,1, каолинита 24,6%. Количество гидрослюды, рассчитанное по содержанию K_2O, равно 37,5%. Так как ила в почве 42%, то хлорита в почве 10,7, гидрослюды 21,4, каолинита 10,3%.

В заключение следует указать, что мы пока не изучали в смесях и почвах гетит, гиббсит, палыгорскит, цеолиты. Эти минералы нами найдены в различных почвах и породах промышленных карьеров и определены качественно.

Количественное определение карбонатов и кварца [1]

Для количественного определения минералов в почвах и породах широко используется рентген-дифрактометрический метод. Автоматическая запись отражений минералов на диаграммной ленте позволяет объективно оценить их интенсивность, которая используется при дальнейших расчетах. Этот метод сравнительно прост и позволяет быстро анализировать образцы без химической подготовки и разделения на фракции.

Химический метод дает возможность непосредственно определить углекислый газ, который, как предполагают, продуцируется только карбонатом кальция, поэтому его количество пересчитывается на углекислый кальций. Рентген-дифрактометрический метод позволяет определить присутствие и магниевых карбонатов. Оптическим методом трудно исследовать фракцию $<0{,}01$ мм, а на дифрактограмме эту фракцию можно изучать. Кроме того, такие трудно различимые в поляризационном микроскопе модификации карбонатов, как арагонит и кальцит, при помощи рентгеновской съемки определяются безошибочно.

С учетом достоинств рентген-дифрактометрического метода, именно с его помощью была выполнена методическая работа по количественному определению карбонатов и других минералов на аппарате УРС-50 ИМ со счетчиком Гейгера. Обоснование количественного определения минералов рентген-дифрактометрическим методом дано в работе Х. Клуга и Л. Александера (Klug, Alexander, 1954). Из трех предложенных ими способов наиболее удобен метод внутреннего стандарта, когда стандартное вещество добавляют в известных количествах к пробе, а в дальнейшем изучают только соотношение интенсивностей отражений стандартного вещества и минералов пробы согласно уравнению

$$\frac{I_p}{I_S} = \frac{K_p W_p}{K_S W_S},$$

где
I_p — интенсивность отражения определяемого минерала;
I_s — интенсивность отражения внутреннего стандарта;
K_p и K_s — коэффициенты пропорциональности;
W_p — весовые проценты определяемого минерала;
W_s — весовые проценты внутреннего стандарта.

[1] Метод разработан и описан З. Н. Горбуновой (1969).

Соотношения $\frac{I_p}{I_S}$ и $\frac{W_p}{W_S}$ могут быть установлены с помощью искусственной смеси веществ p и S, причем величина W_s сохраняется постоянной. Метод внутреннего стандарта использовали для определения кальцита, доломита, кварца. Растирание и смешивание образца производили механическим способом.

В работе советских исследователей предложен метод внешнего стандарта для определения кварца и других минералов. Хотя этот метод и не требует сложной подготовки образцов к анализу, но для наших объектов он малопригоден, так как при расчетах содержания минерала вводится массовый коэффициент поглощения объектов, который зависит от очень разнообразной по плотности вмещающей среды.

Подготовка образцов к съемке

В методе внутреннего стандарта, который был избран как наиболее рациональный, имеет большое значение подготовка образцов к анализу. Все образцы растирают вручную в агатовой ступке до консистенции тонкой пудры. Предполагается, что размер частиц в таком состоянии составляет <2 мк. Растирание обычно продолжается в течение 10—12 мин в зависимости от твердости минерала. После растирания необходимо тщательно перемешать образец с внутренним стандартом и получить гомогенную смесь, которая давала бы совершенно одинаковую картину на дифрактограмме при съемке разных ее частей. Попытка получить гомогенную смесь при сухом растирании и смешивании порошков, а также при смешивании с водой и последующем выпаривании воды на бане не дало хорошего результата. Только смешивание со спиртом (0,15 г образца + 1 см^3 спирта) дало нужный результат. По мере растирания образца с внутренним стандартом в агатовой ступке в течение 5—10 мин получалась гомогенная смесь, а спирт постепенно испарялся.

Важной операцией анализа является выбор способа нанесения образца на держатель. Карбонаты обладают способностью текстурироваться, т. е. ориентироваться определенным образом под давлением. Если по поверхности образца в держателе провести лезвием ножа, то резко возрастает интенсивность отражения от кальцита. Чтобы избежать влияния этого эффекта, необходимо набивать образец в держатель строго равномерно с минимальным давлением. Было опробовано несколько способов набивки. Смешивание образца со спиртом и заполнение держателя тестообразной массой приводило к тому, что при высыхании образца все пространство держателя заполнялось неравномерно. Просеивание растертого порошка через сито в держатель и последующее слабое сдавливание его специальным стержнем также не дало удовлетворительных результатов.

Хорошую воспроизводимость удалось получить при высадке образца на стекло: колебания высот диагностических пиков при этом было всего 2—3 мм (рис. 21). Точную навеску образца гомогенной смеси (0,05 г) растирали в агатовой ступке с 0,4 мл воды и капиллярной трубкой высаживали на покровное стекло площадью 18×18 мм. На стекле получался одинаковый по толщине и расположению частиц слой.

Режим съемки

Все определения производили на дифрактометре УРС-50 ИМ. Для количественных целей необходимо создать оптимальные условия съемки, при которых отражения получаются достаточно интенсивными при минимальном содержании минералов (<10%) и не выходят за пределы диаграммы при максимальном их содержании (100%). Этого можно добиться подбором диафрагм между рентгеновской трубкой и счетчиком, а также изменениями режима съемки. Опытным путем были подобраны следующие щели (начиная от рентгеновской трубки): 1; 0,25; 0,5 мм. Было использовано CuK_α-излучение с никелевым фильтром. Счет импульсов осуществлялся счетчиком Гейгера МСТР-4, пересчетное устройство фиксировало каждый 64-й импульс, постоянная времени находилась на четвертой ступени. Напряжение на трубке 25 кV, сила тока 10 mA. Скорость передвижения гониометра — 1°/мин, движение диаграммной ленты — 6 мм/мин.

Приготовление стандартных смесей

Для построения калибровочной кривой были приготовлены смеси стандартных минералов. Наиболее подробно изучен кальцит (исландский шпат). Растертый исландский шпат смешивали с аморфными SiO_2, Fe_2O_3 и кварцем в разных количественных соотношениях так, чтобы последний составлял 10, 20, 30.....90% смеси. Общая навеска смеси кальцита и вещества фона составляла обычно 1 г.

В качестве внутреннего стандарта был избран химически чистый фтористый кальций, который дает отражение в области тех же углов, что и карбонаты, кварц, полевые шпаты. Фтористый кальций является хорошим стандартом, так как его отражения очень интенсивны, и он не изменяется на воздухе.

Опытным путем установлено, что 20% CaF_2 в смеси стандартного минерала и вещества фона достаточно для получения четкой картины. После смешивания указанным способом растертых порошков трех компонентов получали гомогенное вещество. Его высаживали на покровное стекло размером 18×18 мм в количестве 0,05 г. Стандартные держатели образцов заполняли пластилином, к которому легко приклеивались стекла. Съемку образцов производили с вращением. чтобы снивелировать недостаточ-

Рис. 21. Дифрактограммы одного и того же образца, снятого три раза

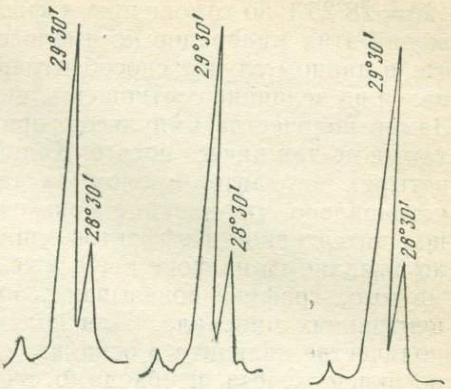
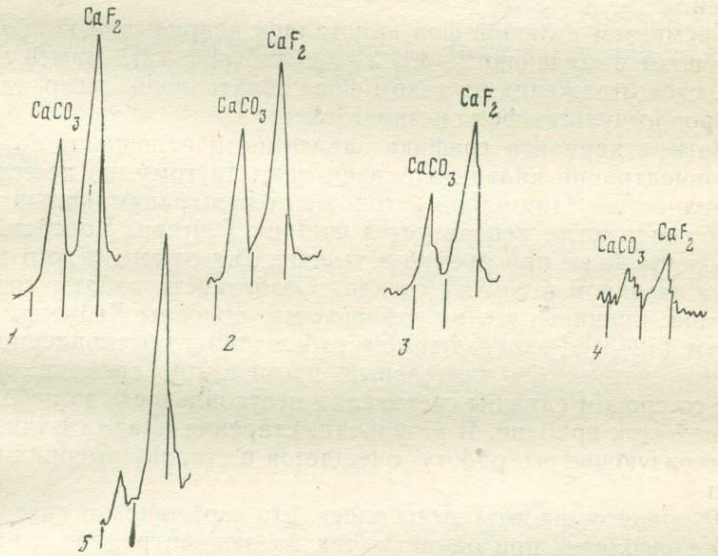


Рис. 22. Дифрактограммы кальцита на различных фонах

1—10% кальцита+90% кварца;
2—10% кальцита+90% аморфного кремнезема;
3—10% кальцита+90% глины;
4—10% кальцита+90% аморфной окиси железа;
5—2% кальцита+98% кварца



ную гомогенность образца или неравномерность толщины и плотности слоя. Каждый образец с одинаковым содержанием кальцита высаживали и снимали 4 раза. Воспроизводимость результатов была настолько хорошая, что повторение опыта не требовалось. Рассчитано, что средняя относительная квадратичная ошибка воспроизводимости (или ошибка за счет аппаратуры и подготовки образца к анализу) составляет 2—3%.

Для фона взяты несколько аморфных веществ и минералов: аморфный кремнезем, аморфная окись железа, глина, кварц, арагонит, доломит. Всего снято для построения калибровочных кривых кальцита на разных фонах и для обработки режима съемки более 300 дифрактограмм. Измеряли интенсивность (в мм) отражений кальцита ($2\theta = 29°30'$) и фтористого кальция

($2\theta = 28°25'$) по отношению к фону. Измерение площадей отражений этих минералов не имело смысла, так как установлено, что в данном случае способ измерения интенсивности не сказывался на величине соотношения интенсивностей кальцита и CaF_2. Замер количества импульсов при записи эффектов минералов также не дал ничего нового. Калибровочные кривые строили для четырех вариантов съемок на каждом изученном фоне. Было установлено, что влияние фона сильно сказывается на абсолютной интенсивности эффектов минералов. Исландский шпат плохо выявляется на фоне Fe_2O_3 уже при его содержании 10%. Кроме того, графики показывают большой разброс при всех концентрациях минерала. Для получения более точных данных о количестве кальцита в осадках, содержащих заметное количество окиси железа, необходимо, очевидно, делать больше повторностей.

Кремнезем и любой фон кристаллов кварца или карбонатов не мешает выделению 2—4% кальцита (рис. 22). Замер интенсивностей отражений на таком фоне делать очень легко, так как разброс импульсов фона незначителен.

Четыре варианта графика зависимости отношения J_{CaCO_3}/J_{CaF} от концентрации кальцита близки один другому, но не совпадают полностью. При одной и той же концентрации кальцита это неизбежно, когда используется счетчик Гейгера. Колебания обнаружены даже при съемке в течение дня одного и того же образца на одном и том же стекле. Особенности работы счетчика Гейгера, причины его нестабильности описаны Хейкером и Зевиным (1963). Различаются нестабильность, обусловленная старением счетчика за длительный промежуток времени, сравнимый со сроком службы счетчика, и нестабильность за небольшой промежуток времени. В результате старения плато счетчика, характеризующее его работу, смещается в сторону высоких напряжений.

В процессе работы выяснилось, что соотношение интенсивностей колеблется при одних и тех же концентрациях минерала даже в течение дня. Расчет относительной ошибки определения содержания кальцита в течение 3—4-х дней для четырех вариантов съемки показал в среднем 2—3%. Обычно разброс более значителен в области большого содержания кальцита ($\sim 50\%$). Кратковременная нестабильность в основном обусловлена «эффектом усталости», особенно при регистрации излучения большой интенсивности. Калибровочная кривая кальцита (рис. 23) представляет собой несколько изогнутую линию, которая, близка к прямой только в средней части. В области высоких и малых количеств кальцита кривая отходит от прямой, так как счетчик Гейгера не досчитывает часть импульсов.

Хорошее совпадение четырех вариантов съемок показывает, что такой график вполне можно использовать для количественного определения минералов. Вид калибровочной кривой сильно

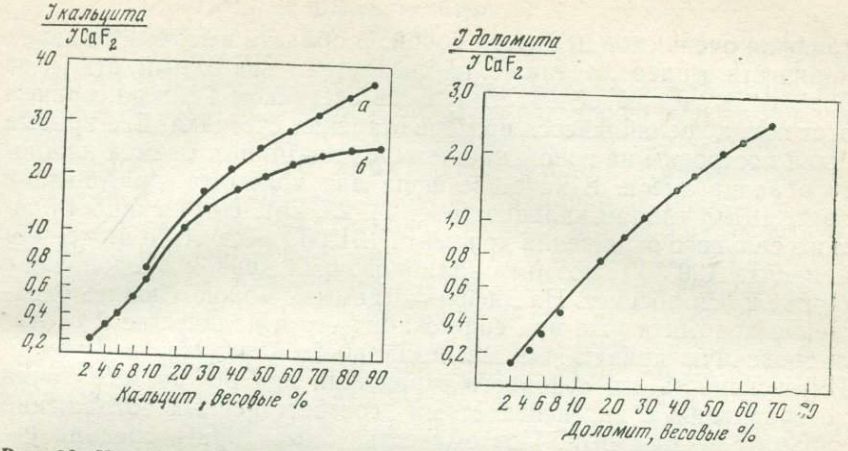


Рис. 23. Калибровочная кривая для кальцита, построенная по дифрактограммам, снятым в мае (*а*) и августе (*б*) 1967 г.

Рис. 24. Калибровочная кривая для доломита

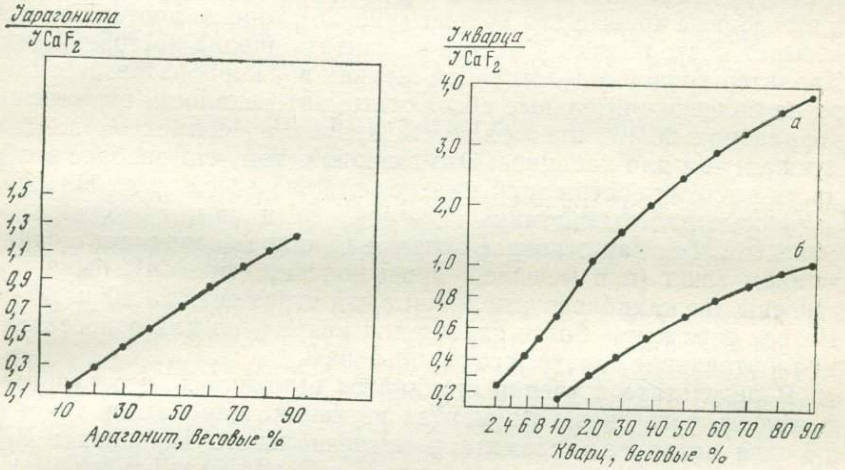


Рис. 25. Калибровочная кривая для арагонита

Рис. 26. Калибровочная кривая для кварца
а — по отражению 3,33 Å; *б* — по отражению 4,21 Å

меняется по истечении двух месяцев работы, что указывает на необходимость частой, не реже чем раз в неделю, пересъемки стандартных смесей и построения новых калибровочных кривых. Это легко сделать, имея для работы постоянный набор стандартных смесей, высаженных на стекла.

Аналогично калибровочной кривой кальцита были построены калибровочные графики для доломита, арагонита и кварца. Эти

графики очень сходны между собой. В области высоких и низких количеств минерала также наблюдается некоторый отход от прямой за счет недосчета импульсов счетчиком Гейгера, причем этот отход увеличивается по мере старения счетчика. Все кривые были построены на основании четырех повторных съемок каждого образца смеси. В качестве фона для доломита, арагонита и кварца был избран кальцит (рис. 24, 25, 26). Интенсивность самого сильного отражения доломита (31°05′) несколько ниже, чем кальцита (29°30′), поэтому калибровочная кривая расположена ближе к оси абсцисс. На дифрактограммах можно уловить отражение доломита уже при содержании его в количестве 2%. Калибровочную кривую для магнезиального кальцита не строили. Интенсивность его основного отражения при 30° промежуточна по сравнению с интенсивностями соответственных отражений кальцита и доломита. Поэтому есть смысл брать средний результат на их калибровочных кривых. Интенсивность основного отражения арагонита (26°20′) значительно меньше, чем кальцита, поэтому его калибровочная кривая еще ближе к оси абсцисс и обнаруживается только при 8% этого минерала в пробе. Калибровочные кривые для кварца (рис. 26) хорошо повторяются в четырех повторностях и их можно считать вполне достоверными. Характер кривой в целом такой же, как и у карбонатов. Несмотря на более значительные абсолютные интенсивности отражения кварца при 26°40′, повторяемость кривых в четырех вариантах лучшая, чем для кальцита. Это говорит о том, что разброс в области высоких содержаний минерала объясняется не только особенностью работы счетчика Гейгера, но и самим изучаемым объектом. Так как основное отражение кварца совпадает с отражением слюд (и в меньшей мере полевых шпатов), были построены две калибровочные кривые для отражения 26°40′ и 20°50′. Второе отражение более слабое для кварца, но для сопоставления и уточнения следует его использовать.

В результате изучения стандартов выяснилось, что чувствительность рентгеновского метода изучения карбонатов такова: 2% для кальцита, доломита и магнезиального кальцита и 8% для арагонита. Кварц можно уловить уже при наличии его в пробе, равном 1%. Чувствительность химических методов несравненно выше — десятые доли процента $CaCO_3$ в пробе. Ошибка воспроизводимости для рентгеновского метода составляет 2—3%, для химического — 0,25%.

Таким образом ясно, что рентген-дифрактометрический метод надо широко использовать при массовых анализах для получения данных, которые следует уточнять химическим методом.

Количественный анализ минералов в осадках

Для оценки точности калибровочных кривых и выяснения возможности количественного определения минералов в породах были изучены осадки с разным содержанием карбонатов, предварительно найденных химическим методом. Каждый образец сначала снимали без внутреннего стандарта в пределах $2\theta = 14—40°$ для оценки его качественного минералогического состава. После этого брали навеску 0,15 г, смешивали и растирали ее с фтористым кальцием в агатовой ступке со спиртом. Полученную гомогенную смесь высаживали на три стекла по 0,05 г смеси на каждое. Эти образцы снимали 3 раза в пределах $2\theta = 20—33°$, если был обнаружен кварц. Если кварц отсутствовал, то предел записи $2\theta = 25—30°$. В этом интервале углов количественно определяли карбонаты и кварц. Изучение серии образцов показало, что относительные колебания содержания $CaCO_3$ по горизонтам при содержании 2—3% хорошо согласуются с химическими данными.

В течение одного рабочего дня на дифрактомере можно изучить пять образцов при съемке с тройной повторностью. Если ввести механический способ подготовки образцов к анализу (растирание и смешивание), то число анализов увеличится.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЛЕЙ В РАСТЕНИЯХ

Рентгенографический метод с успехом можно применять для определения солей непосредственно в растениях и в золе, а также для изучения примесей минералов в гумусе и строения растительных тканей (Горбунов, 1957а).

В качестве объектов были испытаны растения (кермек, солянка, сведа, листья свеклы), собранные на различных по степени засоленности почвах; отдельные их части подвергали рентгенографированию. У некоторых растений минералы определяли в золе. Для определения текстуры тканей были взяты вегетативные органы деревьев, кустарников, травянистых растений, в том числе хлопчатника, пшеницы, суданской травы. Всего было изучено 50 объектов.

Рентгеносъемка производилась на аппарате УРС-55А, а часть объектов на дифрактометре ДРОН-1. Так как чувствительность ДРОН-1 оказалась низкой, то мы приводим лишь данные, полученные рентгенографическим фотометодом. Из частей растений вырезали столбик длиной 3—4 мм и диаметром 0,5 мм и помещали в объектодержатель УРС-55А. После юстировки образца закладывали рентгеновскую пленку, затем проводили рентгеносъемку в течение 4—5 час при силе тока 12 mA напряжении 40 kV. Излучение медное, фильтрованное никелем. Пленка проявлялась и закреплялась обычными приемами.

Таблица 19. Рентгенографические данные для солей, обнаруженных в растениях, и смесей хлористого натрия с аморфным кремнеземом и гумусом

Кермек		Солянка		Зола солянки		Сведа	
d	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*
2,28—3,7	10	4,28—3,7	10	2,79	10	3,25	2
2,81	9	3,29	4	2,14	8	2,81	10
1,99	7	2,81	4	1,99	9	1,99	9
1,61	6	1,99	3	1,78	5	1,61	6
				1,61	6	1,259	7
						1,149	6

Зола сведы		Аморфная SiO_2+0,1% NaCl		Аморфная SiO_2+ 0,02% NaCl		Гумус+0,05% NaCl	
d	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*
3,25	2	2,81	10	2,81	10	1,81	10
2,81	10	1,99	9	1,99	9	1,99	9
1,99	9	1,259	7			1,259	7
1,61	6	1,149	6				
1,259	7						
1,149	6						

Таблица 20. Рентгенографические данные для золы растений, кальцита и вевеллита

Зола табака		Мышиный горошек		Зола мышиного горошка		Кальцит		Вевеллит	
d	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*
3,86	2	5,89	9	3,69	5	3,86	2	5,89	10
3,04	10	4,34—3,79	10	2,63	10	3,04	10	3,69	10
2,49	7	2,55	1	2,09	1	2,49	5	3,29	9
2,28	7			1,96	7	2,28	5	2,63	9
2,09	7					2,09	5	2,42	9
1,91	6					1,91	4	1,96	8
1,87	6					1,87	4		

На рентгенограммах кермека, солянки, сведы обнаружены почти все рефлексы, характерные для хлористого натрия: d/n = =2,81 (10); 1,99 (9); 1,61 (6); 1,259 (7). Абсолютная интенсивность отражений была настолько велика, что не было затруднений с измерением расстояний между симметрично расположенными линиями, хотя фон потемнения на пленке был значитель-

Таблица 21. Рентгенографические данные для растительных тканей

Растение	*d*	*I*	Растение	*d*	*I*
Ель	6,31—5,20	6	Акация	6,31—5,53	2
	4,22—3,86	10		4,43—4,03	10
	2,62			2,79	2
Сосна	5,89—5,20	10	Смородина	5,25	4
	3,86—3,84	9		4,65—4,14	10
	2,55	1		2,82	2
Лиственница	2,10	1	Пшеница	6,65—4,14	10
	5,56	5		2,82	1
	4,85—4,14	10	Суданская трава	6,54—5,85	2
	2,76	4		4,57—4,14	10
Бук	6,31—5,20	2	Хлопок	6,30—5,20	4
	4,43—3,86	10		4,36	3
	2,55			4,03—3,86	10
Осина	5,56	6		2,63	4
	4,46—4,14	10		2,14	2
	2,76	1			

ным. На дифрактограмме фиксировался только значительный фон, но рефлексов от солей не обнаружено.

В кермеке, солянке и сведе мы обнаружили галит (хлористый натрий) в форме мелких кристаллов. Теперь надо было установить минимальное количество соли, которое можно определить рентгеновским фотометодом. Для этой цели были сняты смеси хлористого натрия с аморфным кремнеземом и гумусом в различных соотношениях (кремнезем и гумус в качестве основы взяты потому, что они встречаются в почвах). После ряда опытов установлено, что при содержании 0,02% галита в смеси с аморфным кремнеземом и 0,05% — в смеси с гумусом дифракционная картина была вполне доступна визуальному наблюдению и определению этого минерала. Следовательно, рентгенографический метод для объектов, содержащих малое количество солей, оказался весьма чувствительным.

При помощи химического метода определяют ионы, а не молекулы и соль в целом. Рентгеновский метод позволяет обнаружить присутствие и кристаллохимическую природу солей, да и скорость определения анализа намного быстрее химического. В растениях, развивающихся в засоленных почвах, можно в течение вегетационного периода контролировать накопление солей, что имеет значение для прогноза урожайности растений, и планирования промывки почв. Таким образом, становится ясным преимущество рентгенографического метода и его перспектив-

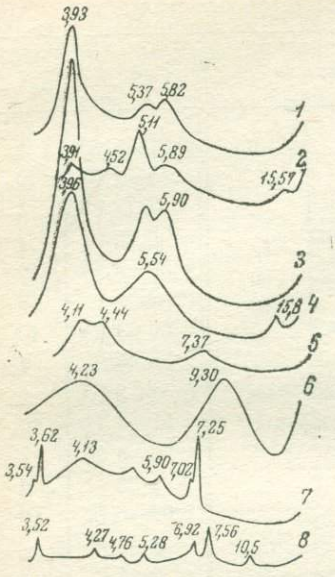


Рис. 27. Дифрактограммы растительных тканей

1 — волокна хлопка, *2* — крахмал картофеля, *3* — волокна конопли, *4* — волокна липы, *5* — шелк синтетический, *6* — шерсть, *7* — лавровый лист, *8* — сахароза

ность для определения солей непосредственно в растениях, т. е. без сжигания и химических анализов. По рентгенограмме можно уверенно судить о степени дисперсности кристаллов, так как по мере увеличения их размера появляются дискретные линии. В нашем опыте линии были сплошными, что соответствовало размеру кристаллов порядка 0,05 мм.

Если в растениях солей очень мало (<0,02%), то их можно определить в золе, что мы и делали для табака и мышиного горошка. Опыты показали, что в золе табака присутствует кальцит. Не исключено, что кальцит образовался во время сжигания. В золе мышиного горошка найдены вевеллит и кальцит (табл. 25—27).

В другой серии опытов изучалось строение тканей. Для этого брались растения, в которых количество солей было меньше и чувствительность рентгенографического метода была недостаточной. Установлено своеобразие рентгенограмм, на которых обнаружено несколько довольно широких полос вместо тонких линий. В средней части полос иногда наблюдались увеличения интенсивности. Для ряда растений обнаружено сходство условных межплоскостных расстояний, а для некоторых — значительные расхождения (различный диаметр колец, расхождение в числе и габитусе). Нас должны больше интересовать различия, так как по ним можно судить о специфичности строения. Этот вопрос заслуживает дальнейшего изучения, но некоторые выводы можно сделать и теперь. Чем лучше упорядоченность тканей, тем четче дифракционная картина: полосы отражения уже и интенсивнее. У молодых растений дифракционные полосы получаются более диффузными, чем у зрелых, что отражает плотность и степень ориентации клетчатки. Сильно оводненные ткани дают более диффузные отражения в сравнении с сухими.

Дальнейшие исследования показали, что с помощью рентгендифрактометрического метода можно определять сахарозу и крахмал в растениях (рис. 27).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМОРФНЫХ КРЕМНЕЗЕМА И ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ В ПОЧВАХ

Определение несиликатных аморфных полуторных окислов и кремнезема представляет большой теоретический и практический интерес. Эти окислы являются свидетелями разрушения кристаллических минералов, важным звеном в синтезе новых минералов, в том числе глинистых. Известно, что для характеристики элювиального процесса в дерново-подзолистых почвах, солонцах и солодях часто прибегают к сопоставлению количеств полуторных окислов и кремнезема в различных горизонтах. Гидроокиси железа иногда могут служить индикатором перехода двухвалентного железа в трехвалентное и наоборот — при изменении окислительно-восстановительных условий и реакции среды. При изучении степени оглеения почв в качестве важных показателей используют данные о содержании несиликатных полуторных окислов, двух- и трехвалентного железа, иногда и кремнезема. Мы пытались решить две задачи 1) сравнить различные методы определения аморфных SiO_2 и R_2O_3 и 2) установить, имеются ли различия их содержания в оглеенных и неоглеенных почвах, т. е. можно ли использовать определение SiO_2 и R_2O_3 как показатели оглеения. Для решения этих задач были проведены исследования образцов искусственных препаратов и почв.

Необходимо обратить внимание на применение наиболее обоснованной методики определения аморфных кремнезема, гидроокислов алюминия и железа и прежде всего на реактивы, которыми они извлекаются из почвы. Н. И. Горбунов, Г. С. Дзядевич, Б. М. Туник (1961) провели сравнительное определение полуторных окисей, извлеченных разными растворителями, и пришли к выводу, что наиболее приемлемы двухкратные вытяжки Тамма. Применение реактива Тамма для растворения аморфного кремнезема, по мнению этих авторов, недопустимо, так как его растворимость незначительна по сравнению с содержанием. Поэтому обычно применяют щелочную вытяжку (5%-ный раствор КОН или 1 н. соду). Если для извлечения полуторных окислов используют реактив Тамма, то часть кремнезема переходит в раствор, и SiO_2 можно определять попутно. Однако реактив Тамма нельзя считать пригодным для растворения SiO_2, так как он имеет кислую реакцию. В интервале значений pH от 2 до 8 растворимость кремнезема не превышает 15 мг на 100 мл и резко возрастает при $pH > 9{,}0$.

Иногда для растворения кремнезема применяют серную кислоту, в которой растворяются глинистые минералы, а часть освободившегося кремнезема выпадает в осадок. Чем выше концентрация кислоты, тем больше кремнезема остается в осадке. Следовательно, применение кислоты не оправдано. Напомним, что соляную кислоту применяют для осаждения кремнезема в валовом химическом анализе после получения сплава. Ввиду низкой растворимости кремнезема его количество в вытяжке зависит от

Таблица 22. Количество SiO_2 в 5%-ной KOH и 1 н. содовой вытяжках, %

Почва, местонахождение	Глубина, см	Содержание в 5%-ной KOH при 80°	Содержание в 1 н. содовой вытяжке
Черноземно-луговая, неоглеенный горизонт; пойма р. Сейм, Курск	0—20	0,69	0,25
То же, оглеенный горизонт	40—60	1,71	0,34
Темно-серая лесная, оглеенный горизонт; Кашира	105	1,82	0,36
Торфяно-глеевая, песчаная; Рыльск	70—80	1,42	0,30

соотношения раствора и почвы. В тех случаях, когда аморфного кремнезема в почве мало, сернокислая вытяжка и реактив Тамма будут давать сходные (и заниженные) результаты.

Распространен метод определения аморфного кремнезема, предложенный К. К. Гедройцем, который рекомендовал использовать 5%-ный раствор KOH при нагревании. Океанологи часто применяют 1 н. раствор соды. Оба реактива сходны по принципу действия, однако, как показал опыт, сода извлекает кремнезема меньше, чем калийная щелочь (табл. 22). Это отчасти объясняется тем, что раствор KOH нагревают до 80°, а раствор соды не нагревают. Из табл. 22 видно, что разница между содержанием кремнезема в растворе калийной щелочи и соды значительная. Такое же различие наблюдается при сравнении содержания кремнезема в щелочной вытяжке и в реактиве Тамма (табл. 23). Таким образом, щелочная вытяжка извлекает больше, чем кислая, но щелочь частично разрушает минералы. Мы получили несколько последовательных вытяжек по Гедройцу и обнаружили кремнезем в каждой из них, что указывает на агрессивное действие щелочи (табл. 24). В щелочи частично растворяется сильно раздробленный кварц. Крупнозернистый кварц растворяется незначительно (см. табл. 38). Реактив Тамма также растворяет минералы, особенно глинистые, что видно из табл. 25.

Почвоведы часто используют соотношение аморфных SiO_2 : : R_2O_3 для суждения о выветривании минералов, принимая при этом, что в почве разрушается каолинит, в котором это соотношение равно двум. По превышению этой величины судят о передвижении окислов по профилю. Однако такой расчет неправомерен, поскольку в почвах обычно каолинита мало, а в гидрослюдах и других глинистых минералах соотношение $SiO_2 : R_2O_3 = 3$. Если извлекать кремнезем и полуторные окислы при помощи реактива Тамма, то соотношение будет значительно меньше двух. Чтобы получить новые данные о растворимости кремнезема, мы провели следующие опыты.

Были взяты различные навески аморфного кремнезема, и из каждой навески получены вытяжки: щелочная (по Гедройцу),

Таблица 23. Извлечение SiO_2 щелочной вытяжки по методу Гедройца и реактивом Тамма, % от навески

Почва	Глубина, см	Щелочная вытяжка	Реактив Тамма
Чернозем, смолница	0—5	0,91	0,37
	5—22	1,18	0,37
	35—50	1,43	0,39
	80—90	0,87	0,30
	110—120	0,87	0,29
Коричневая	0—10	1,16	0,28
	12—24	1,15	0,18
	60—70	0,95	0,21
	75—85	0,78	0,82
Солодь	10—12	4,62	0,28
	14—18	2,72	0,21
	18—23	1,17	0,30
	30—45	0,71	0,62
Желтовато-подзолистая	0—3	5,0	0,12*
	3—9	1,1	0,14*
	50—60	2,4	0,20*

* 0,2 HCl — вытяжка.

Таблица 24. Количество SiO_2 в последовательных 5%-ных КОН-вытяжках (свежие образцы), % к навеске

Почва, местонахождение	Глубина, см	Вытяжка					
		№ 1, 2	№ 3, 4	№ 5, 6	№ 7, 8	№ 9, 10 при 80°	всего
Черноземно-луговая, оглеенный горизонт; пойма р. Сейм, Курск	40—60	0,54	0,54	0,46	0,43	1,65	3,59
Темно-серая лесная, оглеенный горизонт; Кашира	105	0,48	0,51	0,58	0,42	0,84	2,83
Торфяно-глеевая, песчаная; Рыльск	70—80	0,31	0,49	0,39	0,45	0,88	2,52

реактивом Тамма и сернокислая. Соотношение реактива и навески соблюдалось такое, какое принято в лабораторной практике. В случае щелочной вытяжки к навеске добавляли 5%-ный раствор КОН. Отношение почвы к раствору составило 1 : 20. Реактив Тамма добавляли к 2 г почвы по 100 мл два раза, 1 н. серной кислоты — 200 мл. В щелочную вытяжку перешло 87% SiO_2 от навески, в реактив Тамма — 0,2%, в сернокислую вытяжку — 0,4%.

Таблица 25. Количество R_2O_3 в последовательных вытяжках Тамма (свежие образцы), % к навеске

Почва, местонахождение	Глубина, см	Вытяжка					
		№ 1, 2	№ 3, 4	№ 5, 6	№ 7, 8	№ 9,10 при 80°	всего
Черноземно-луговая, оглеенный горизонт; пойма р. Сейм, Курск	40—60	0,18	0,37	0,61	0,79	0,70	2,55
Темно-серая лесная, оглеенный горизонт; Кашира	105	0,53	0,28	0,09	0,08	0,20	1,18
Торфяно-глеевая, песчаная; Рыльск	70—80	0,15	0,04	0,024	0,016	0,05	0,28

В другом опыте брали почву и определяли в ней аморфный кремнезем указанными выше методами. Затем в нее добавляли аморфный кремнезем, приготовленный из другого образца почвы, и снова получали вытяжки. Следовательно, были известны содержание кремнезема в естественной почве и величина добавки. Результаты опыта показали, что в щелочную вытяжку перешло 83—89% от содержания SiO_2 в навеске, а в реактив Тамма — 0,23—0,3%, в сернокислую же вытяжку — 0,4—0,7%. Таким образом, почти весь аморфный кремнезем переходит только в щелочную вытяжку, а в две другие поступает незначительная доля действительного его содержания. Этот опыт также свидетельствует о том, что для растворения кремнезема надо применять щелочную вытяжку.

Реактив Тамма мы использовали и для извлечения полуторных окислов и последующего раздельного определения в вытяжке алюминия и железа. Данные показали, что соотношение между окислами весьма близко к тому, которое обнаруживают в валовом составе илистой фракции многих почв. В оглеенных горизонтах почв количество аморфных SiO_2 и R_2O_3 больше, чем в неоглеенных, при этом более четкое различие видно в содержании R_2O_3, а не кремнезема.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы: 1) для определения аморфного кремнезема следует применять 5%-ный раствор КОН, нагретый до 80°; 2) для извлечения аморфных полуторных окислов рекомендовано применять двукратную вытяжку реактивом Тамма, однако его нельзя использовать для определения аморфного кремнезема, поскольку в этом случае соотношение $SiO_2 : R_2O_3$ не будет соответствовать тому, которое бывает в глинистых минералах и продуктах их разрушения; 3) для характеристики степени оглеения следует определять не только окислы железа, но и алюминия. Количество аморфного кремнезема в оглеенных почвах также возрастает, но метод его определения менее надежен.

ГЕНЕЗИС МИНЕРАЛОВ

ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛОВ В ПОЧВАХ

В современной литературе по почвоведению уделяется большое внимание проблеме генезиса почв и установлению связи между условиями, в которых развивается почва, и образованием вторичных минералов. Некоторые авторы считают, что главная роль в образовании глинистых минералов принадлежит растительности и микроорганизмам, а физико-химическим факторам ими отводится роль подчиненная. Нередко при исследовании почвенных минералов ограничиваются описанием лишь глинистых минералов, т. е. минералов, имеющих слоистое строение, но забывают о неглинистых, которые генетически связаны с глинистыми и имеют не меньшее значение как для плодородия почв, так и для выяснения их генезиса. Вопрос о генезисе вторичных минералов является одним из важных для понимания почвообразования, но вместе с тем пока плохо разработанным. Особенно много неясного в отношении условий, механизма и скорости минералообразования. Пути образования вторичных минералов в почвах весьма разнообразны. Главнейшие из них следующие: 1) кристаллизация твердых минералов из растворов, 2) кристаллизация твердых аморфных веществ, 3) гидролиз первичных и вторичных минералов, 4) образование минералов в гидротермальных условиях (не в почвах), 5) образование минералов при гидратации и дегидратации, окислительных и восстановительных процессах, 6) образование минералов при диспергировании, 7) синтез минералов при непосредственном участии растений, 8) образование минералов в результате изоморфных замещений, аградации, деградации.

Некоторые исследователи ставили опыты по получению минералов искусственным путем и проводили аналогию между лабораторными и естественными условиями минералообразования в почвах.

Приведенный перечень не исчерпывает всего многообразия путей возникновения минералов в почвах. Следует лишь подчеркнуть что в природе наблюдаются очень сложные сочетания условий. Например, одновременно с гидратацией минералов происходит гидролиз; одновременно с непосредственным воздействием растительности на первичные минералы протекают процессы

окисления и восстановления, гидратации, гидролиза и т. д. Хотя условия образования новых минералов разнообразны, но можно сказать, что они те же, что и условия почвообразования.

Для установления скорости образования вторичных минералов и генетических связей между первичными и вторичными минералами наиболее целесообразно в качестве объектов изучать почвы разного возраста, сформированные на изверженных породах. В этом направлении было проведено много исследований в различных климатических зонах, особенно субтропической и тропической. Рассмотрим каждый из указанных выше путей образования минералов.

Кристаллизация твердых минералов из растворов

Это самый простой и широко распространенный путь. Он состоит в том, что соли почвенного раствора при испарении воды, а иногда при понижении температуры выпадают в форме кристаллических минералов. Аналогичное явление может происходить в растениях. В почвах, особенно засоленных, могут образоваться галит (хлористый натрий), мирабилит (сернокислый натрий), гипс (сернокислый кальций) и другие минералы. Некоторые минералы образуются в растениях. Например, хорошо изучено накопление в растениях вевеллита (щавелевокислого кальция). В различных горизонтах почв степной зоны могут образоваться кальцит, гипс и др. Большая роль в этих процессах принадлежит водному, тепловому, воздушному режимам, физико-химическим и биохимическим факторам.

Кристаллизация твердых аморфных веществ

Этот путь образования минералов также широко распространен в природе. Наглядным примером может служить переход аморфных гидроокислов железа и алюминия в кристаллические. Первый из них переходит в гетит, гематит, лимонит, второй — в гиббсит (гидраргиллит). В желтоземах, красноземах, латеритах, а в небольших количествах и в других почвах часто встречаются указанные минералы в смеси с оптически ориентированными глинами (Феофарова, 1960). В дерново-подзолистых почвах, солонцах, почвах с луговым режимом часто встречаются новообразования в форме конкреций, ортштейнов, ортзандов и т. д. (Аарнио, 1915; Антипов-Каратаев, 1937; Аринушкина, 1939; Геммерлинг, 1922; Герасимова, Ноздрунова, 1969; Добровольский, 1957; Зайдельман, 1975; Ковда, 1946б; Орлов, Розанов, Саакян, 1970; Папазов, 1957; Полынов, 1956; Рейнтам, Роома, 1969; Росликова, 1963; Сукачев, 1903; Филатов, 1922). В этих новообразованиях при определенных условиях могут кристалли-

зоваться полуторные окислы. Нам малоизвестны все условия кристаллизации полуторных окислов, однако ясно, что повышение температуры, замерзание, высушивание способствуют ее ускорению.

В лабораторных условиях мы искусственно готовили гидроокислы железа и алюминия, которые кристаллизовались в течение 3—5 лет. По нашим рентгенографическим данным, кристаллизация протекает сравнительно медленно и зависит от многих условий, в частности, от способа приготовления гидроокислов, примесей, температуры. Возможно, что тотчас после приготовления гидроокислов начинает появляться упорядоченность агрегатов, но явная кристаллизация объекта наступает позднее.

Если кристаллизация полуторных окислов изучена удовлетворительно, то этого нельзя сказать о кристаллизации аморфного кремнезема в кварц. Некоторые авторы считают, что кварц может образоваться непосредственно из раствора или путем кристаллизации фитолитарий (Ярилова, 1952). В пользу первого мнения приводится тот факт, что в дерново-подзолистой почве обнаружены удлиненные кристаллы вторичного кварца. Хотя автор и указывает, что этот вопрос заслуживает детального изучения, некоторыми исследователями он был принят безоговорочно. Такой путь образования кварца принципиально возможен, но все же необходимо привести некоторые критические замечания: во-первых, вторичный кварц встречается далеко не во всех почвах, хотя, казалось бы, условия образования не отличаются от тех, при которых вторичный кварц найден; во-вторых, неясно, почему вторичный кварц пока не обнаружен в почвах, сформированных на бескварцевых породах, в которых много кремнезема в растворе и в твердой фазе, например, в красноземах на элювии базальта.

По мнению ряда авторов, для кристаллизации кварца требуются специфические условия: повышенные температуры и давление. В лабораториях кристаллы кварца выращиваются в автоклавах именно при этих условиях, отступление от которых вызывает прекращение роста кристаллов. Хорошо известно, что кварц образуется в горячих источниках на месте их выхода из глубоких слоев земли. Кварцевые прожилки часто находят в изверженных породах, и нет сомнения, что они здесь образовались при высокой температуре. Нам приходилось наблюдать друзы кварца в породах вулканической лавы. Кристаллический кварц встречается в окаменевших деревьях, но обычно в смеси с большим количеством халцедона и опала, т. е. слабо окристаллизованного кремнезема, хотя для его кристаллизации имелось достаточно времени.

Приведенные факты дают основание считать, что если кварц и может образоваться из почвенного раствора, то, видимо, только за длительный период времени. В связи с этим напомним мнение Б. Б. Полынова, который считал, что на земной поверх-

ности кремнезем переходит, кристаллизуясь, в халцедон и кварц, но здесь, по-видимому, надо считаться со слишком широким толкованием понятия «земной поверхности». Во всяком случае на земной поверхности в буквальном смысле и в почвенных горизонтах кристаллизации вторичного кварца, по-видимому, не будет. Кроме того, есть и теоретические соображения, которые позволяют думать, что в поясе поверхностного выветривания эта кристаллизация встречает серьезные препятствия (Полынов, 1956).

Мало данных в пользу образования кварца из фитолитарий. Сторонники этой гипотезы обнаруживали, что по мере дегидратации показатель преломления скелетов фитолитарий приближается к кварцевому ($N_0 > 1{,}425$) и что форма некоторых кварцевых образований напоминает клетки фитолитарий. Напомним, что у кварца $N_0 = 1{,}5442$, т. е. сильно отличается от определенного у фитолитарий. Для большей убедительности было бы желательно растения, содержащие фитолитарии, отделить от почвы и попытаться в искусственных условиях проследить преобразование фитолитарий в кварц.

Итак, можно констатировать, что в почве преобладает кристаллический первичный кварц. Известно, что вместе с растительным опадом в поверхностные слои почвы попадают фитолитарии (Зонн, 1950; Тюрин, 1937; Усов, 1948). Количественная сторона такого пути обогащения почвы кремнеземом изучена слабо. Ежегодно на поверхность почвы поступает более 60 кг кремнезема в зависимости от характера опада и растительности. Вероятно, этот кремнезем затем вновь поступает в биологический круговорот, так как если бы этого не было, то в верхних горизонтах любой почвы за длительное время накопилось бы много SiO_2. Одновременно следовало бы ожидать образование и накопление вторичного кварца за счет кристаллизации фитолитарий. Но таких данных пока нет. Вместе с тем установлено: кремнезем в аморфном виде выносится из почвы и его можно обнаружить в грунтовых, речных водах и лизиметрических растворах в небольших количествах, что обусловлено его низкой растворимостью (Айлер, 1959; Милло, 1968; Шилова, 1958). По сообщению Р. А. Айлера, растворимость аморфной кремнекислоты при температуре 25° и $pH < 5{,}7$ составляет 0,011%, а кварца, по данным разных авторов, — 0,0006—0,003%, причем растворимость увеличивается с температурой. О вымывании кремнезема можно судить по соотношению $SiO_2 : R_2O_3$ в породе и почве. Например, в андезито-базальтах оно равно 4—5, в красноземах, сформированных на этой породе, падает до 2 и ниже. Удаление кремнезема происходит, как показывают лизиметрические опыты, и в настоящее время.

Гидролиз первичных и вторичных минералов

Еще в старых работах было высказано мнение о том, что под воздействием воды, кислорода и углекислоты происходит разложение первичных минералов, упрощение их состава и вымывание отдельных элементов, в результате чего образуются минералы вторичные. Скорость процесса разрушения зависит от различных условий: количества воды, температуры, состава раствора и воздуха, состава и количества низших и высших организмов. Эти условия тесно связаны между собой, взаимно обусловлены, в одном случае являются причиной, в другом — следствием. Поэтому трудно сказать, какое из этих условий главное, а какое второстепенное.

Гидролиз является распространенной реакцией, хорошо изученной в случае простых соединений и хуже — в отношении сложных алюмосиликатов. В качестве наглядного примера можно указать на гидролиз слюд, которые под воздействием воды переходят в гидрослюды, а затем в вермикулит или каолинит. Ввиду большой распространенности слюд в почвообразующих породах в почвах часто встречаются гидрослюды разных стадий превращения в другие глинистые и неглинистые минералы. Образование гидрослюд происходит и в условиях современного почвообразования. Так как кристаллическая решетка полевых шпатов сильно отличается от кристаллической решетки глинистых минералов, приходится предположить, что полевые шпаты распадаются до простейших соединений, а уже затем из них формируются глинистые минералы, имеющие слоистую структуру. Следует также допустить, что при разрушении полевых шпатов образуются смеси из кремнезема и гидроокислов алюминия, т. е. минералы типа аллофанов с нерегулярным чередованием тетраэдров и октаэдров. Таким образом, механизм превращения полевого шпата во вторичные минералы остается неясным. Следует лишь констатировать, что в природных условиях можно наблюдать образование по полевым шпатам вторичных минералов, например, серицита, каолинита.

Образование минералов при гидратации и дегидратации, окислительных и восстановительных процессах

Процессы гидратации и дегидратации, окисления и восстановления широко распространены в природе. Хорошо известно, что при обезвоживании гипса последний превращается в полугидрат, или ангидрит. Аналогичным образом происходит превращение гидрогетита в гетит, галлуазит в метагаллуазит.

Образование новых минералов также происходит при изменении окислительно-восстановительных условий. Например, минералы закиси железа и марганца могут переходить в минералы

окисей тех же элементов. Из других примеров укажем на образование серы из сульфатов при восстановительных процессах, сульфатов из сульфидов при окислении. В почве часто наблюдается соединение углекислоты с различными элементами, что приводит к образованию минералов группы карбонатов: кальцита, сидерита и др.

Образование минералов при диспергировании

Известно, что при диспергировании какого-либо минерала увеличивается суммарная поверхность и поверхностная энергия. Как показали многие авторы (Белякин, Куприянова, Смирнова, 1936; Горбунов, 1963; Горбунов, Дзядевич, 1962; Горбунов, Шарина, 1958; Ковалев, 1957; Цветков, Вальяшихина, 1956; Mackenzie, 1953, 1959), глинистые минералы при диспергировании не только становятся более дисперсными, но в них происходят глубокие структурные изменения, вследствие чего исходный минерал приобретает совершенно иные свойства. Например, каолинит, монтмориллонит, мусковит, и галлуазит после длительного растирания (обязательно в сухом состоянии) становятся рентгеноаморфными — на рентгенограммах совершенно не появляются дифракционные линии. Рентгенограмма растертого каолинита становится сходной с рентгенограммой галлуазита; термограммы каолинита и галлуазита после длительного растирания схожи с термограммой аллофана. После растирания монтмориллонита на его термограммах пропадает эндотермический эффект при 600°. Адсорбционные свойства, гидрофильность, растворимость в кислотах растертых глинистых минералов резко изменяются. Например, каолинит до растирания поглощает лишь 50 мг P_2O_5 на 100 г, т. е. в 10 раз меньше, чем монтмориллонит, а после растирания — в 20 раз больше, почти пропорционально содержанию валового алюминия. Растворимость каолинита и галлуазита в соляной кислоте после их растирания резко возрастает. Показатели светопреломления растертых минералов очень сильно изменяются по сравнению с теми же показателями нерастертых минералов.

Синтез минералов при непосредственном участии растений

Выше было показано значение живых организмов в минералообразовании. Огромная роль организмов в этом процессе была раскрыта в работах многих ученых (Айдинян, 1949; Базилевич, 1965; Базилевич, Калашникова, Ярилова, 1954; Болышев, 1964; Вернадский, 1954; Глазовская, 1950; Зонн, 1950; Ковда, 1956; Новороссова, 1951; Парфенова, Ярилова, 1962; Полынов, 1956; Ремезов, 1957; Тюрин, 1937; Усов, 1948). Остановимся на тех

работах, в которых подчеркивается синтез минералов, полученных из зольных элементов, оставшихся после разложения растительного опада.

Р. Х. Айдинян (1949) считает, что поскольку соотношение $SiO_2 : R_2O_5$ в золе растений близко к их соотношению в некоторых вторичных минералах, то значит опад растительности создает условия для синтеза вторичных минералов. О других условиях синтеза и о механизме этого процесса автор не говорит, хотя вещественный состав далеко не достаточен для построения кристаллической решетки со строгим расположением в ней атомов и слоев октаэдров и тетраэдров. Кроме того, состав золы колеблется значительно больше, чем состав почвенных коллоидов.

Поскольку растения ежегодно выносят из почвы значительное количество кремнезема и других минеральных веществ, а затем с опадом возвращают их на поверхность почвы, то, вероятно, здесь из зольных элементов образуются вторичные минералы. О возможности повторного включения в биологический круговорот зольных элементов растительного опада и о вымывании зольных элементов водой автор не упоминает. Новые поколения растений скорее будут потреблять зольные элементы, оставшиеся после разложения растительного опада, чем элементы из первичных минералов. Например, в опаде растений глинозем будет более подвижен, чем в первичных алюмосиликатах, а кремнезем более подвижен, чем в кварце.

В связи с оценкой роли растительности в синтезе минералов следует указать и на противоположные мнения. Судя по тому, что образование глин происходило давно, можно предполагать, что превращение алюмосиликатов происходило без участия или при незначительном участии организмов.

Едва ли есть почвоведы, которые не придавали бы большого значения биологическому фактору в минералообразовании. Вместе с тем биологические процессы тесно связаны с химическими и физико-химическими, поэтому нельзя рассматривать их отдельно. Не следует забывать, что когда затухает жизнь, например, при высокой и низкой температуре или при иссушении почвы, относительная роль физико-химических процессов возрастает.

Огромная роль организмов в минералообразовании состоит в том, что они могут непосредственно отщеплять элементы пищи из первичных минералов, создавая условия для их дальнейшего разрушения или превращения. Организмы своими выделениями изменяют среду, которая постоянно находится во взаимодействии с минералами. Растения являются одним из важнейших факторов круговорота веществ. Наконец, организмы в процессе роста оказывают механическое воздействие на минералы, проникая в трещины и поры последних.

Образование минералов в результате изоморфных замещений

Изоморфные замещения в минералах очень распространены. Известно, что замена кремния на алюминий в минералах монтмориллонитовой группы приводит к образованию бейделлита. Если алюминий замещается железом, то образуется нонтронит. В октаэдрической сетке монтмориллонитовой группы минералов замена алюминия на магнит приводит к превращению диоктаэдрических минералов в триоктаэдрические. Вследствие изоморфизма между отдельными минералами имеется генетическая связь. Однако опытов по изоморфному замещению в глинистых минералах при нормальной температуре очень мало, поэтому можно лишь предполагать возможность такого замещения. Среди растворимых солей изоморфные замещения в нормальных условиях не только возможны, но и распространены. Для замещений важными условиями являются близкие размеры ионов, влияние источников энергии, реакция среды. Явление гидролиза минералов можно рассматривать как частный случай изоморфизма.

Геологи считают, что при образовании осадков возможны следующие превращения минералов: биотит→хлорит; биотит→вермикулит (три); хлорит⇄вермикулит (три); вермикулит⇄монтмориллонит (три); хлорит⇄вермикулит (ди); хлорит⇄смешаннослойный хлорит-вермикулит; иллит⇄смешаннослойный иллит=вермикулит; иллит⇄вермикулит (ди); вермикулит (ди)⇄⇄смешаннослойный вермикулит=монтмориллонит; вермикулит—монтмориллонит; иллит⇄монтмориллонит; каолинит⇄⇄неупорядоченный каолинит; каолинит⇄галлуазит. Одновременно с превращением изменяются свойства, в частности заряд слоев и емкость поглощения катионов (табл. 26).

Таблица 26. Заряды слоев слоистых силикатов со структурами типа 2 : 1

Группа слоев	Заряд слоя на элементарную ячейку	Количество катионов компенсаторов, мг-экв/г	Обменная способность, мг-экв/г
Слюды (макрокристаллы)	2	2,7—3,2	0
Слюды (тонкие частицы)	1,6—2,0	2,2—2,7	0,06—0,35
Гидрослюды (иллиты, серициты, глаукониты)	1,2—1,7	1,8—2,4	0,10—0,35
Смешаннослойные: слюда-вермикулит (гидробиотит)	1,0—1,5	1,4—2,1	0,40—1,0
Вермикулит	0,84—1,25	1,2—1,8	1,2—1,8
Смешаннослойные: слюда-монтмориллонит (бравазит)	0,9—1,2	1,3—1,7	0,2—0,5
Монтмориллонит	0,45—0,85	0,65—1,2	0,65—1,2
Пирофиллит, тальк	0	0	0

Приведенные схемы трансформации минералов относятся только к окристаллизованным минералам, но не касаются новообразований через аморфную фазу, которая всегда присутствует в морских осадках, почвах и вулканогенных выбросах. Эти схемы не учитывают энергетику и скорость реакций превращения, поэтому нуждаются в экспериментальной проверке в реальных почвенных условиях. Нельзя без оговорок объяснить емкость поглощения катионов почвами только зарядом слоев в глинистых минералах, так как она определяется еще и степенью дисперсности. Например, минералы с небольшим зарядом слоев могут иметь большую емкость, если их раздробить до коллоидного состояния.

Известно несколько трансформаций минералов в почвах. Например, в подзолистом горизонте обнаружено превращение биотита в вермикулит и две промежуточные фазы: смешаннослойная слюда→вермикулит и хлорит→вермикулит. При этом существенных изменений мусковита не обнаружено. В работах некоторых авторов показано, что в подзолистом горизонте происходит превращение мусковита в смешаннослойный слюда-вермикулит. Такое направление превращений возможно и в других почвах.

Синтез вторичных минералов в искусственных условиях

Многими исследователями были предприняты попытки получить новые минералы, в том числе глинистые, в лабораторных условиях (Антипов-Каратаев, Цюрупа, 1962; Вяхирев, 1969; Noll, 1937). Опыты по синтезу минералов можно объединить в две группы: 1) при высоких температуре и давлении и 2) в нормальных условиях.

Нолль (Noll, 1937) одним из первых синтезировал несколько минералов, в том числе каолинит и монтмориллонит, при температуре 250—500° и давлении 41—540 атм. Первый минерал был синтезирован в кислых условиях, второй — в слабощелочных. Эти факты в известной мере послужили поводом считать, что в почвах образование минералов зависит от реакции среды, а другие важные факторы минералообразования и даже вещественный состав игнорировались. Например, допускается переход при кислой реакции монтмориллонита в каолинит и наоборот, хотя в каолините содержится кремнезема значительно меньше, чем в монтмориллоните. В почве реакция раствора изменяется за короткое время под влиянием агротехнических мероприятий (внесение удобрений, орошение), однако это не вызывает изменения минерального состава и строения кристаллической решетки минералов. Выводы из опытов Нолля нельзя переносить на почвенные условия, поскольку опыты проведены при высоких температуре и давлении, которых не бывает в естественных условиях.

По мнению ряда авторов, синтез глинистых минералов происходит из раствора, а не из осадка. Вероятный механизм обра-

зования новых минералов состоит в том, что сначала возникает октаэдрический слой гидроокиси алюминия, а затем накладывается тетраэдрический кремний-кислородный слой; либо, наоборот, сначала образуется тетраэдрический слой как остаточный продукт разрушения первичного минерала, а затем накладывается октаэдрический слой.

Попытка синтезировать вторичные минералы при нормальной температуре была сделана И. Н. Антиповым-Каратаевым с сотрудниками (Антипов-Каратаев, Кадер, 1956; Антипов-Каратаев, Цюрупа, 1962). Они брали мусковит, биотит и адуляр и воздействовали на них в течение длительного времени электродиализом в растворах комплексообразователей, виннокислого аммония, вытяжки из еловой подстилки и бактериальной среды. Кроме того, они обрабатывали порошки мусковита, адуляра, ортоклаза и лабрадора водой и слабым раствором уксусной кислоты. Исследователи пришли к выводу, что в этом случае происходит гидролиз и другие изменения минералов, в результате которых получаются из мусковита гидромусковит, из биотита — гидробиотит, гидрогетит, иногда опал. Продукты из первичных минералов образуют опал, халцедон, слюду. В двух-трех случаях были обнаружены минералы монтмориллонитовой группы.

При нормальных условиях удавалось получить минерал типа аллофана. Опыты по синтезу аллофанов проводились путем добавления к кремнекислому натрию хлористого или сернокислого алюминия. Предполагается, что полученный осадок состоит из смеси кремний-кислородных тетраэдров и алюмо-кислородных октаэдров. В пользу того, что полученный продукт является синтетическим, говорит величина емкости поглощения катионов, которую не могут иметь гели окиси кремния и окиси алюминия, взятые в отдельности. Аллофан является аморфным минералом, поэтому при его рентгенографировании не обнаруживается дифракционных линий. Термограмма аллофана дает основание полагать, что в нем содержатся свободные гидроокись алюминия и кремнезем. Аллофан имеет два термических эффекта — один эндотермический при температуре около 100°, другой — экзотермический около 800°. В последнее время нами установлено, что можно такую же термограмму получить от хранившейся в лаборатории четыре года чистой гидроокиси алюминия. Следовательно, термограмма, приписываемая аллофану, недостаточна для диагностики этого минерала. Оптический контроль не всегда надежен, так как показатель преломления меняется в широких пределах, в зависимости от гидратации и соотношения окиси кремния и окиси алюминия.

В свете описанных выше опытов становится понятным, почему в почвах всегда обнаруживаются аморфные вещества. Наиболее вероятна реакция в почве между полуторными гидроокислами и кремнеземом. Продукты этой реакции, по-видимому, постепенно кристаллизуются, образуя вторичные минералы.

ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ В ПОЧВАХ

Источником вторичных, преимущественно глинистых, минералов почв являются полевые шпаты, слюда (мусковит, биотит, флогопит), хлориты, амфиболы, пироксены, кварц. Кроме того, в почве встречаются многочисленные и разнообразные минералы, но содержание их очень мало. Почвы СССР сформированы главным образом на ледниковых, речных, морских, эоловых и других осадочных породах (Антипов-Каратаев, 1947; Афанасьева, 1966; Базилевич, 1965; Геммерлинг, 1922; Горбунов, Лабенец, Шарина, 1956а, б; Добровольский, 1960, 1966; Докучаев, 1949; Егоров, 1959; Ковда, 1946а, 1946б, 1973; Костава, 1962; Кузнецов, Шелякина, Клюканова, 1965; Лобова, 1960; Лопатин, 1952; Мелиорация солонцов в СССР, 1953; Молодцов, 1961; Морозов, 1939; Ногина, 1948; Покотило, 1967; Пономарева, 1964; Путеводитель почвенной экскурсии Москва — Херсон, 1964; Роде, Ярилова, Рашевская, 1960; Росликова, 1963; Самойлов, 1952; Скрынникова, 1961; Страхов, 1960; Чухров, 1955; Шанцер, 1951; Якубов, 1960). Почвы горных областей и некоторых равнинных территорий развиты на изверженных породах (Айдинян, 1949; Алешин, Рекшинская, 1956; Ассинг, 1949; Гоголев, 1965; Горбунов, 1954; Дараселия, 1974; Ромашкевич, 1959; 1974; Таргульян, 1959; Чирвинский, 1953). В связи с осадочным происхождением пород почвы характеризуются пестротой механического, химического и минералогического состава по профилю. Иногда ее трудно отличить от пестроты, обусловленной почвообразовательным процессом. Пестрота наблюдается даже в лёссах, не говоря об аллювиальных и делювиальных отложениях. Исследования Важенина, Долгополовой, Снетковой (1969) показали, что в пределах одного разреза наблюдается микропестрота признаков и свойств почвы. Еще большую пестроту можно обнаружить в пространстве.

По мнению Б. Б. Полынова (1956), наиболее удобными объектами для выяснения генезиса минералов являются почвы, развитые на элювии изверженных пород.

К настоящему времени накопился большой материал по качественному минералогическому составу илистой части почв СССР, развитых на осадочных породах (Алешин, Шаймухаметов, 1963; Антипов-Каратаев, Бруновский, Роде, 1937; Антипов-Каратаев, Кадер, 1956; Воронин, 1970; Герей Ласло, 1967; Гоголев, 1965; Горбунов, 1956, 1957а, 1957б, 1958а, 1958б, 1962, 1963, 1964, 1968б, 1969а; Горбунов, Бекаревич, 1951; Горбунов, Лабенец, 1956; Горбунов, Лабенец, Шарина, 1956б; Горбунова, 1961, 1969; Градусов, Урушадзе, 1968; Грати, 1966; Григорян, 1968; Грим, 1959; Дзядевич, 1969; Дикарев, 1970; Добровольский, 1957; Зверева, 1964а; Золотарева, 1969; Искендеров, 1969; Карякин, 1948; Коваливнич, 1969; Ковда, 1956; Ковда, Зимовец, 1958; Ковда, Кадер, 1939; Корнблюм, 1966; Лабенец, 1964, 1968; Лисица,

Тихонов, 1969; Лисица, 1970; Марченко, 1956; Мачева, 1961; Минашина, 1958; Михайлова, Градусов, 1969; Накаидзе, 1949; Панов, Гончарова, 1968; Парфенов, 1969; Половицкий, 1969; Роде, 1938; Родинов, Градусов, 1967; Росликова, 1963; Рудченко, 1963; Саркисян, 1958; Седлецкий, 1945; Султанбаев, 1970; Тихонов, 1966; Тихонов, Ярошевич, 1969; Травникова, 1968; Туник, 1970; Турсунов, 1970; Феофарова, 1960; Целишева, 1969; Чакветадзе, 1964; Чижикова, 1967; Шарошкина, Горбунов, 1967). Опубликовано несколько работ, посвященных почвам, развитым на изверженных породах (Алешин, 1956; Антипов-Каратаев, 1947; Горбунов, 1954, 1964, 1974; Зырин, 1946). По этому же вопросу опубликовано много работ за рубежом (Alexander, Hendricks, Nelsons, 1939; Caillère, Henin, Esozevain, 1956; Correns, 1961; Furkert, Fields, 1968; Hashimoto, Jackson, 1960; Hower, 1967; Jackson, 1959, 1968; Marshall, 1964; Mitchall a. ot., 1968; Olphen, 1963; Pawluk, 1960; Rich, Thomas, 1961; Sanches, Furtado, 1968).

Варьирование минералогического состава образцов, взятых с разной глубины почвенной толщи, может дать повод для ошибочного заключения о превращении первичных минералов во вторичные и вторичных минералов одного типа в другой. Необходимо подчеркнуть, что правомерность такого сопоставления возможна только в тех случаях, когда хорошо известно, что изменение состава вызвано именно почвообразовательным процессом. Во многих почвах (например, в черноземах) различий в минералогическом составе по профилю можно не обнаружить, но они на самом деле могут быть; просто их не всегда удается выявить существующими методами. В реальной обстановке для установления генезиса минералов приходится сопоставлять почвы, которые резко различаются по возрасту, почвообразующим породам, биоклиматическим условиям и т. п.

Однообразие состава первичных минералов приводит к сходству ассоциаций вторичных минералов, а количественные различия пока не учитываются. Минералы изменяются очень медленно, поэтому экспериментально проследить этот процесс трудно. Сходство состава первичных минералов, медленность их превращения и пестрота по профилю затрудняют однозначное решение вопроса о стадиях превращения, а иногда и о качественном минералогическом составе. Именно этими причинами можно объяснить наличие различных мнений о связи между минералогическим составом и типами почв. В пользу мнения об отсутствии тесной связи говорят такие факты, как присутствие гидрослюды и кварца почти во всех почвах, за исключением некоторых почв влажных субтропиков и тропиков. Очень часто обнаруживаются в разных почвах минералы хлоритовой и каолинитовой групп. Одновременно с индивидуальными минералами присутствуют смешаннослойные (Горбунов, 1962, 1963, 1968а, 1974).

Количество того или иного минерала в почвах бывает различным, но в связи со слабой разработкой методики количественно-

го определения приходится удовлетворяться грубыми оценками их содержания. О количестве некоторых минералов в ряде случаев приходится судить по химическим и физико-химическим признакам, например, по содержанию калия и магния в илистой фракции по отношению $SiO_2 : R_2O_3$, емкости поглощения катионов, механическому составу, особенно по содержанию илистой фракции, присутствию аморфных веществ.

Факторы образования высокодисперсных минералов те же, что факторы почвообразования: порода, возраст, климат, организмы, рельеф, хозяйственная деятельность человека. Если их детализировать, то придется указать на большую роль водного и теплового режимов, реакцию среды, окислительно-восстановительные и биохимические условия. В природной обстановке легче всего проследить влияние на минералообразование вмещающей породы, климата и возраста. Поэтому при характеристике закономерностей распределения минералов тип почвы и порода обязательно указываются (Горбунов, 1969а, 1974), а при описании минералогического состава сопоставляются ассоциации по профилю почв.

Известно, что из главнейших минералов, почти всегда присутствующих в почвах, полевые шпаты устойчивей слюд, хлоритов, так как первые имеют каркасную структуру, а последние — слоистую. Также известно, что кислые полевые шпаты (ортоклаз, микроклин) более устойчивы, чем плагиоклазы. Среди слюд мусковит более устойчив, чем биотит, однако при определенных условиях оба минерала могут существовать в почвах и почвообразующих породах очень долго. Об этом свидетельствуют такие факты, как присутствие их почти во всех почвах одновременно с полевыми шпатами и кварцем, а также в породах третичного и более древнего возраста: мусковит, биотит и хлориты обнаружены в крупных фракциях пород юрского и девонского возрастов. Устойчивость минералов против разрушения водой и кислотами мы изучали в лабораторных условиях (Горбунов, Воронина, 1968). Установлено, что в 0,2 н. солянокислые вытяжки при непрерывном взаимодействии кислоты с полевым шпатом в течение трех лет перешло 7,8% от валового содержания K_2O, а в том же опыте из мусковита перешло в раствор 12,2%, из биотита — 74%. В водные вытяжки соответственно перешло 0,53; 3,0 и 1,27%; в уксуснoаммонийную — 0,86; 4,28 и 1,23%.

Из экспериментальных данных видно, что такие, казалось бы, неустойчивые минералы, как гидрослюда, преобладают в илистой фракции почв, четвертичных пород и пород, имеющих возраст несколько сот миллионов лет. Можно предположить, что гидрослюды образовались вновь путем синтеза, однако обнаруженные слюды и хлориты являются первичными. Интересно отметить, что в иле древних пород содержится калия около 2%, несмотря на большую подвижность этого элемента.

Рассмотрим превращение каждого из распространенных в почвах минералов.

Полевой шпат изменяется по схеме: полевой шпат→серицит→гидрослюда диоктаэдрическая→минерал монтмориллонитового типа→каолинит→гиббсит.

Аналогичную схему или часть ее мы находим в работах Маккензи (1959), Петрова (1967), Гинзбурга и Рукавишниковой (1951), Горбунова (1962, 1963, 1964, 1968б, 1974), Градусова (1963), Градусова и Дзядевич (1961), Градусова и Таргульяна (1962), Градусова и Урушадзе (1968). К схеме превращения следует сделать некоторые пояснения. Так как полевой шпат имеет каркасную структуру, то переход его в минералы со слоистой структурой возможен после предварительного разрушения до аморфной фазы (Горбунов, 1962).

Вопрос о преобразовании полевого шпата в глинистые минералы через аморфную фазу получил теоретическое обоснование после установления структуры каолинита. До этого в почвенной литературе признавалось существование каолинитового ядра в самом полевом шпате (Глинка, 1904, 1938; Земятченский, 1933).

Мусковит. Когда мы говорили о сериците, образующемся по полевому шпату, то мы имели в виду вторичный мелкочешуйчатый мусковит, но в почвах почти всегда присутствует первичный мусковит. Этот минерал относится к диоктаэдрическим калиевым слюдам. В. П. Петров (1967) превращение мусковита представляет по следующей схеме: мусковит→гидромусковит→каолинит. Замещение межслоевого калия в мусковите происходит медленно, поэтому он встречается не только в почвах, но и в древних породах. Диспергирование, кислая среда, промывной режим, биологическая активность ускоряют этот процесс.

Гидрослюда (иллит) по мусковиту при дальнейшем превращении может переходить в диоктаэдрические минералы с расширяющейся решеткой, например в диоктаэдрический вермикулит и монтмориллонит. В слитых почвах Волго-Ахтубинской поймы, как считает Корнблюм (1966), при образовании их из волжского аллювия деградированный иллит (неупорядоченно-смешаннослойный вермикулит-иллит) трансформируется в неупорядоченно-смешаннослойный иллит-вермикулит-монтмориллонит в связи с уменьшением суммарного межслоевого заряда 2 : 1 пакетов. Уменьшение заряда связано с увеличением содержания кремния, замещением магния октаэдрических позиций двухвалентным железом, которое окисляется при аэрации почв, и замещением части О-групп решетки ОН-группами.

Биотит и близкий по структуре *флогопит* относятся к триоктаэдрическим слюдам. По химическому составу биотит — железистомагниевая слюда, флогопит — магнезиальная. В процессе преобразования эти слюды образуют триоктаэдрические разновидности гидрослюд с последующим переходом в триоктаэдрический вермикулит. Само собой разумеется, этот переход

происходит постепенно, через стадию смешаннослойных образований. Последние могут создаваться и из аморфных веществ. Поэтому в почвах встречаются индивидуальные минералы, смешаннослойные и их смеси. Скорость превращения биотита и флогопита в очень большой степени зависит от тех же условий, что и превращение мусковита. Следует подчеркнуть, что при выветривании из слюд образуются аморфные соединения SiO_2 и R_2O_3 в гораздо большей степени, чем из полевых шпатов. Из продуктов разрушения могут синтезироваться различные минералы, в том числе каолинит.

Уивер (1962) считает, что иллит превращается по схеме: иллит→монтмориллонит→иллит. В этой схеме показано, что возможно не только превращение иллита (гидрослюды) в монтмориллонит, но и обратный процесс, т. е. иллитизация монтмориллонита вследствие внедрения калия в межслоевое пространство. Вопрос об иллитизации монтмориллонита неоднократно рассматривался в литературе (Зверева, 1964а, 1964б, 1966; Чижикова, 1967; Barshad, 1950; Dyal, Hendricks, 1952; Wear, White, 1951), однако доказательства подобного явления недостаточно убедительны, так как в почвах на осадочных породах минералы типа монтмориллонита в разных горизонтах могут иметь различное происхождение. Наиболее распространено перемещение его из верхних горизонтов водой, поскольку он гидрофилен и находится в высокодисперсном состоянии. Перемещению способствуют органические и другие гидрофильные коллоиды. Из-за различной влажности верхних и нижних горизонтов возможно образование минерала на месте. Обычно в более влажных слоях новообразование монтмориллонита идет быстрее. Возможен синтез его из аморфных веществ, и, следовательно, чем больше последних, тем больше вероятность образования, если имеются необходимые условия: реакция среды, наличие химических элементов, входящих в состав решетки, и др. Если судить о превращениях минералов на основании сопоставления минералогического состава илистой фракции в разных горизонтах, то будет упущено превращение аморфных веществ и первичных минералов, которое происходит одновременно в горизонтах с различным водным и биохимическим режимами. Например, для замещения Al на Si необходимо, чтобы алюминий был в ионной форме, а для этого величина раствора должна быть меньше 5,5. Поэтому нельзя изучать илистую фракцию изолированно от почвы в целом.

Известно, что при отложении пород речными водами и водами таящих ледников происходила дифференциация осадков не только по механическому, но и минералогическому составу. Кроме того, для иллитизации требуются большие запасы калия. Подсчет баланса и перемещения калия растительностью не сделан. С энергетической стороны этот вопрос в литературе не освещен. В оглеенных почвах более вероятен путь превращения

слюд в гидрослюды, а затем в минералы с расширяющейся решеткой: монтмориллонит и вермикулит через промежуточные стадии, т. е. смешаннослойные минералы (Горбунов, 1968б; Уивер, 1962а, 1962б; Jackson, 1954, 1959, 1963, 1965, 1968; Sudo, 1953; Theisen, Bellis, 1964; Weaver, 1956).

Монтмориллонит, бейделлит, нонтронит составляют одну группу трехслойных минералов с набухающей решеткой. Первые два минерала встречаются в почве в качестве самостоятельных компонентов и смешаннослойные образования с гидрослюдами, хлоритами, вермикулитами. Нонтронит по химическому составу отличается от монтмориллонита повышенным содержанием железа.

Избыточные заряды у монтмориллонита располагаются в октаэдрах, а в гидрослюде (иллите) в основном в тетраэдрах, поэтому первый имеет расширяющуюся решетку, а второй стабильную. В решетке гидрослюд имеется прочное закрепление калия, поэтому его трудно вытеснить другими катионами, а из монтмориллонита — легко.

Монтмориллонит образуется из слюд, гидрослюд, вермикулитов, хлоритов, аморфных веществ, в том числе из вулканического стекла. Наиболее легко представить переход слюд и гидрослюд в монтмориллонит, так как они имеют сходную структуру. Для превращения необходимо в слюдах (гидрослюдах) заменить калий на другие катионы (монтмориллонитизация). Реакция замещения считается обратимой, поэтому допускается иллитизация (гидрослюдизация) монтмориллонита (и вермикулита) при замещении катионов на калий. Аналогичным образом возможна хлоритизация монтмориллонита (и вермикулита), если создаются условия для замещения межслоевых катионов на бруситовый или гиббситовый слой.

Иллитизация и хлоритизация приводят к превращению разбухающих минералов в стабильные. При частичном замещении образуются смешаннослойные минералы, состоящие из разбухающих и неразбухающих слоев.

Монтмориллониты по слюде и по вулканическому стеклу также различаются между собой. Согласно Уиверу (1962а; Weaver, 1956), у монтмориллонита по слюде (высокозарядного) при насыщении калием решетка сжимается больше, а у монтмориллонита «вулканического» (низкозарядного) сокращение межслоевого пространства меньше.

Вследствие высокой степени дисперсности и гидрофильности монтмориллонит может переноситься водой из верхних горизонтов в нижние, что приводит к дифференциации почвенного профиля по механическому и минералогическому составу. Такое явление легко наблюдать в солонцах и дерново-подзолистых почвах (Горбунов, 1962, 1974). Различное количество монтмориллонита и гидрослюд по профилю еще не дает оснований считать, что происходит иллитизация за счет привноса калия

растительностью в гумусовый горизонт, который затем внедряется в монтмориллонит. Для обоснования такого утверждения необходимо подсчитать запас калия (баланс), иметь данные об отсутствии передвижения монтмориллонита сверху вниз, а также о том, что почва не приобрела пестроту от породы.

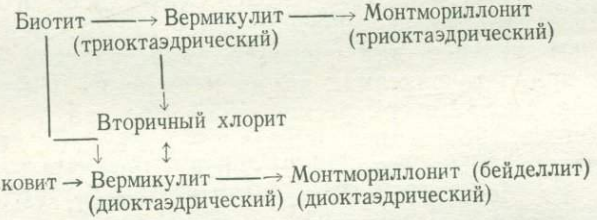
Вермикулиты по химическому составу относятся к магниевым алюмосиликатам. По структуре они близки монтмориллониту, поэтому генезис их и превращения имеют сходные черты. Минералы этой группы имеют промышленное значение и используются в сельском хозяйстве, их изучению посвящено много работ (Вопросы минералогии глин, 1965; Горбунов, Градусов, Травникова, 1964; Зверева, 1966; Кораблева, 1965; Barshad, 1948; Bradley, 1950; Graf, Reichenbach, Rich, 1968; Gruner, 1948; Jackson, 1954; Mumbrum, 1958; Sawhney, 1958). Вермикулиты представляют интерес для решения теоретических вопросов: выяснения природы фиксации калия и аммония (Зырин, 1946; Могилевкина, 1965; Петербургский, 1959; Barshad, 1951; Huang, Grosson, Rennie, 1968; Kunze, Jeffries, 1953; Mortland, Geiseking, 1951; Mumbrum, 1958; Page, 1940; Quirk, Chute, 1968; Sawhney, 1958; Van der Merel, 1954; Wear, 1951; Weaver, 1956; Wells, 1968). Есть сведения о получении вермикулита в лабораторных условиях при обычных температуре и давлении. Хорошо известно образование триоктаэдрического вермикулита из биотита. Гидробиотит является смешаннослойным биотит-вермикулитовым образованием.

Хлориты имеют соотношение тетраэдрических и октаэдрических слоев 2 : 2, т. е. их структура сложнее трехслойных минералов. Наиболее простой путь возникновения почвенных хлоритов — диспергирование и гидролиз первичных хлоритов, что приводит к образованию хлоритов с несовершенной структурой. Однако возможны и другие пути, а именно: синтез и превращение в хлорит монтмориллонита, вермикулита, гидрослюд. На промежуточных стадиях превращения образуются смешаннослойные образования: монтмориллонит — хлорит, вермикулит — хлорит и более сложные: монтмориллонит — вермикулит — хлорит (Горбунов, 1962, 1963; Brown, Bailey, 1962; MacEwan, 1949, 1968а).

Вторичные хлориты могут образовываться из вермикулита и монтмориллонита; для такого превращения необходимо внедрение в минералы магния с последующим образованием на его основе бруситового пакета. В почвах этот путь возможен, когда реакция почвы изменяется от слабокислой к щелочной. В кислой среде внедряется алюминий, а при pH>5,5 создается гиббситовая прослойка. Гидролиз и вытеснение калия другими катионами из слюд и гидрослюд приводит к образованию минералов со сходной структурой, например, монтмориллонита.

В тяжелых почвах нет условий для передвижения илистой и коллоидной фракций, поэтому наблюдающееся незначительное

увеличение высокодисперсной части почв с глубиной в тяжелых почвах следует отнести за счет внутрипочвенного выветривания (Роде, Ярилова, Рашевская, 1960). И. И. Гинзбург и И. А. Рукавишникова (1951), Д. П. Сердюченко (1956) считали, что хлорит может образоваться из различных минералов, в том числе из биотита. Некоторые авторы допускают образование хлорита из биотита путем замены межслоевых катионов на бруситовый слой. Хлоритизация монтмориллонита и вермикулита отмечена в работах ряда исследователей (Зверева, 1964а; Brown, Bailey, 1962; Jackson, 1954, 1959, 1963, 1965, 1968; Tamura, 1957). Одну из наиболее полных схем предложил Джексон (Jackson, 1959):



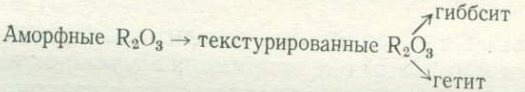
Каолинит относится к минералам предпоследней стадии превращения, если последней считать образование гиббсита. В преобладающем количестве он обнаружен в латеритных и красноземных почвах. Ему сопутствуют часто гетит и гиббсит. В почвах аридных зон каолинита много лишь в тех случаях, если минерал унаследован от породы. Образованию каолинита способствуют теплый климат, большой возраст, промывной режим, кислая среда, податливость минералов выветриванию. Эти факторы обусловили удаление кремнезема, поэтому характерным для каолинита является соотношение $SiO_2 : R_2O_3 = 2$.

В небольших количествах каолинит содержится почти во всех почвах. Следы его обнаружены в элювии вулканической лавы, которая выветривалась 300 и 1000 лет (Горбунов, 1963). Происхождение каолинита преимущественно вторичное, т. е. он образуется путем синтеза из аморфных веществ после разрушения полевых шпатов, слюд, хлоритов и др. Не исключен и другой путь: при десиликации других глинистых минералов. Иногда возникает вопрос: почему в каолинитовой глине содержатся карбонаты, если каолинит образовался на древних породах и притом в кислой среде? Противоречия, однако, здесь нет, так как карбонаты привносятся с другими породами или растворами.

Гетит и *гиббсит* содержатся в значительном количестве в латеритах и красноземах. Они являются представителями последней стадии превращения минералов; небольшое содержание их отмечается в различных почвах. Формируются гетит и гиббсит

соответственно из аморфных гидроокисей железа и алюминия в процессе кристаллизации последних. В сильнокислой среде они могут растворяться и служить материалом для образования октаэдрических слоев, а частично тетраэдрических.

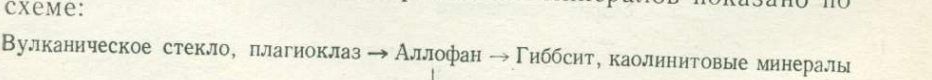
Кварц является наиболее устойчивым минералом, однако после физического измельчания он несколько растворяется в кислой среде, при этом образуется аморфный кремнезем. Последний входит в состав тетраэдрических сеток, которые в сочетании с гиббситовыми образуют различные слоистые материалы, а также аллофаноиды с варьирующим соотношением кремнезема, алюминия и воды. Преобразование аморфных R_2O_3 в кристаллические широко распространено в почвах при их промораживании и высушивании.



В кислой среде при большой влажности указанные превращения незначительны, а в присутствии гумусовых веществ возможно также образование комплексных соединений. В тонкодисперсном состоянии аморфные соединения могут передвигаться по профилю или оставаться на месте. На первых стадиях оглеения почв передвижение более вероятно, чем на последующих, особенно в случае образования водоупорного глеевого горизонта. На этой же стадии под влиянием периодического высушивания и увлажнения R_2O_3 будут «стареть», кристаллизоваться и участвовать в синтезе новых алюмосиликатов. Э. А. Корнблюм (1966) подчеркивает большое значение аллофаноидов для слитных почв. Немалую роль они играют в развитии оглеенных почв.

Ошибочно считают, что подзолистый и осолоделый горизонты почв состоят из аморфного кремнезема, тогда как на самом деле они представлены в основном кварцем и другими первичными минералами (Горбунов, 1963; Роде, Феофанова, 1955), хотя и присутствует небольшое количество аморфного кремнезема (Базилевич, Калашникова, Ярилов, 1954; Тюрин, 1937; Усов, 1948; Ярилова, 1952).

Особый интерес представляет образование слоистых минералов из вулканического стекла, аморфных веществ и образований типа аллофанов. По этим вопросам есть много работ (Kanno, 1956; Kanno, Ohikura, Higashi, 1968; Mitchell a. et., 1968; Monaterio, 1960; Sudo, 1953). Одна из схем (Kanno, 1956) выглядит так: вулканическое стекло→аллофан→галлуазит и каолинит. В другой работе образование минералов показано по схеме:



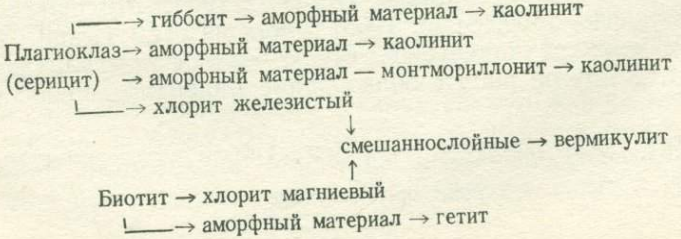
Аллофанизация вулканического стекла протекает через десиликацию, гидратацию и замещение связей Si—O—Si (Kanno, Ohikura, Higashi, 1968).

Одновременно с переходом любого минерала в другой также образуются аморфные вещества, которые затем могут служить источником возникновения слоистых минералов. Например, при переходе слюды в гидрослюду происходят не только замена калия на гидроксоний или другой катион, но и разрушение поверхностных слоев решетки, т. е. образование аморфных веществ, которые затем могут либо передвигаться, либо частично кристаллизоваться и оставаться на месте. При определенных условиях гидроокись алюминия и аморфный кремнезем образуют аллофаны, которые затем превращаются в глинистые минералы.

Превращение минералов происходит постепенно, через несколько переходных стадий, например, в мусковите при замещении калия на гидроксоний образуется диоктаэдрическая гидрослюда. Замена калия может привести к образованию набухающих пакетов, хотя бы в части минеральной массы. Следовательно, образуются минералы со стабильными и лабильными пакетами, т. е. смешаннослойное образование — слюда — монтмориллонит. Такие образования встречаются в различных почвах. В схемах превращений одни авторы указывают смешаннослойные минералы, другие не указывают. Так как смешаннослойные образования и аморфные вещества часто появляются на промежуточных стадиях превращений индивидуальных минералов, то, вероятно, этим объясняется отсутствие такого термина в некоторых схемах. Напомним, что хлориты, вермикулиты можно рассматривать как смешаннослойные минералы.

Джексон (Jackson, 1968) для скорости образования минералов придает большое значение дренажу. В зависимости от интенсивности дренажа создаются различные условия для десиликации, накопления кремнезема, железа и алюминия, которые не только не изменяют физико-химические свойства почв, но и участвуют в образовании вторичных минералов: галлуазита, монтмориллонита и вермикулита. Монтмориллонит, по мнению этого автора, образуется при ослаблении дренажа. Такая обстановка создается при оглеении.

Представляет интерес работа Санчаса и Фуртадо (Sanches, Furtado, 1968) о превращении плагиоклазов и биотита по схеме:



В этой схеме автор показал, как из одного и того же первичного минерала могут образоваться разные вторичные и что возможен постепенный переход биотита в вермикулит через смешаннослойные образования.

Бельгийские ученые (Coninck a. o., 1968) связывают образование минералов в подзолистых почвах со стадиями развития процесса. Первая стадия характеризуется устойчивостью минералов и малым содержанием аморфных веществ. На второй стадии иллит переходит в иллит — хлорит, алюминиевое ядро внедряется на место межслоевого калия. На третьей стадии накапливаются аморфные SiO_2 и Ri_2O_3 за счет выветривания 2 : 1 минералов и происходит дифференциация профиля, кремний скапливается в подзолистом горизонте, а полуторные окислы — в железисто-гумусовом.

Для последних трех схем характерно то, что аморфным веществам отводят большую роль как индикаторам разрушения минералов и важным звеньям в цепи превращений. Такое же значение им придает и автор этой книги, что отмечалось и в более ранних работах (Горбунов, 1962, 1963, 1968б).

В схемах Горбунова обращено внимание на образование аморфных веществ из силикатов и последующее превращение их в кристаллические минералы. Вместе с тем допускается превращение минералов путем изменения межслоевых промежутков и прослоек, связанные с ними изоморфные замещения в октаэдрических и тетраэдрических сетках.

Приведем примеры подобных превращений (Горбунов, 1969а):

Биотит → вермикулит ⇄ монтмориллонит ⇄ гидрослюда → каолинит триоктаэдрический

аморфные → аллофаны → минералы → каолинит

SiO_2, R_2O_3 2:1

↓

гетит, гиббсит

Мусковит → вермикулит ⇄ монтмориллонит ⇄ гидрослюда → каолинит → иллит диоктаэдрический

Аморфные → аллофаны → набухающие минералы → гидрослюда → каолинит

SiO_2, R_2O_3

└→ гетит, гиббсит

Полевые шпаты → аморфные → аллофаны → галлуазит → гидрослюда → каолинит

SiO_2, R_2O_3

↓

гетит, гиббсит

Хлорит → вторичный хлорит → минералы → . . .

↓

аморфные → аллофаны → . . .

SiO_2, R_2O_3

└→ гетит, гиббсит

Схем превращений много, но они не отражают все многообразие образования минералов. В них отсутствуют термодинамическое обоснование реакций и данные о скорости превращений.

Каждый минерал может превращаться в другой не обязательно по одному пути. Об этом говорят схемы, предложенные разными авторами. Различие, которое в них можно обнаружить, едва ли следует считать противоречием. В зависимости от состава исходной породы, дисперсности и природных условий один и тот же минерал возникает различными путями. Например, монтмориллонит может образоваться из вулканического стекла или слюды. Общее направление превращений, указанное Джексоном и другими авторами, остается в силе, т. е. на первых стадиях превращения первичных минералов образуются гидрослюды, монтмориллонит, на последних — каолинит и гиббсит. Другие минералы занимают промежуточное положение. Что же касается образования минералов путем кристаллизации аморфных веществ, гидролиза первичных и вторичных минералов, а также в гидротермальных условиях (не в почвах), при гидратации и дегидратации, окислительных и восстановительных процессах, диспергировании, то сомнений в реальности таких превращений не возникает (Горбунов, 1963).

Нам представляется важным продолжать поиски новых доказательств превращений минералов в конкретных почвенных условиях, изучать скорость процесса и значение минералов для свойств почв и их генезиса. Уместно здесь вспомнить рекомендацию Б. Б. Полынова (1956) о том, что анализ почв начинается в поле. Это особенно важно помнить при изучении генезиса минералов. Не следует ставить знак равенства между генезисом почв и превращением минералов, например, в илистой фракции; последняя составляет хотя и важную, но всего лишь часть почвы. Одновременно с превращением минералов илистой фракции происходит образование вторичных минералов из первичных и аморфных веществ.

Из всего вышесказанного можно сделать следующие выводы.

1. Главнейшими источниками вторичных высокодисперсных минералов являются полевые шпаты, слюды, хлориты, амфиболы, пироксены. Вторичные минералы генетически связаны между собой взаимными превращениями.

2. Для каждого минерала имеются свои пути превращения и зависят они от структуры, химического состава, дисперсности, всех факторов почвообразования: породы, возраста, климата, рельефа, растительности, деятельности человека, а также от реакции среды, окислительно-восстановительных условий, водного, теплового, температурного и биологического режимов.

3. При трактовке превращений минералов в почве необходимо учитывать унаследованность минералогического состава от породы, дифференциацию пород по механическому, минера-

логическому составу в процессе отложений, баланс веществ и энергии.

4. Превращение каждого минерала сопровождается образованием аморфных веществ (SiO_2, R_2O_3), которые служат материалом для синтеза аллофанов, слоистых, смешаннослойных и других минералов. Из полевых шпатов аморфные вещества образуются медленнее, чем из слоистых силикатов.

5. Наиболее быстрый темп превращений характерен для процесса замещения межслоевых катионов и кристаллизации аморфных веществ. Замещение катионов октаэдров и тетраэдров протекает медленнее.

6. Устойчивость первичных и вторичных минералов зависит от многих причин, поэтому они находятся не только в почвах, но и в древних породах.

7. Отсутствие хорошей количественной методики определения высокодисперсных минералов является важной причиной неразработанности проблемы превращения минералов в почвах. По мере ее разработки, надо полагать, будет выявлена зональность распространения минералов подобно той, которая имеется для гумуса.

РАЗРУШЕНИЕ И ПЕРЕДВИЖЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛОВ

Разрушение минералов проявляется в разнообразных формах: физическое измельчение, растворение, изоморфные замещения и т. п. Наибольший интерес представляют реакции, в результате которых происходит глубокое преобразование структуры минералов.

Устойчивость и разрушение первичных и вторичных минералов зависят от трех причин: 1) внешние — биоклиматическая обстановка, реакция среды, окислительно-восстановительные условия; 2) внутренние — кристаллохимическая природа минералов; 3) состояние минералов — дисперсность, характер сочетания одних минералов с другими и с органическими веществами.

Для иллюстрации сказанного приведем несколько примеров. Известно, что растворимость кальцита зависит от концентрации углекислоты в воде, а для растворимости многих минералов присутствие углекислоты не имеет существенного значения.

Растворимость в кислотах минералов в сильной степени зависит от их природы и дисперсности. Мы брали мусковит, каолинит, галлуазит, монтмориллонит, тщательно их растирали в ступке до рентгеноаморфного состояния и затем обрабатывали 0,2 н. соляной кислотой. Растворимость раздробленных минералов определяли по количеству алюминия в вытяжке. В солянокислой вытяжке найдено окиси алюминия 66% от общего содержания в галлуазите, 37% от содержания в каолините и

больше 90% от содержания в монтмориллоните. До растирания в вытяжке той же кислотой обнаружено меньше 1% алюминия.

Устойчивость минералов к выветриванию в зависимости от их кристаллохимической природы различна. Так, из мусковита можно удалить калий водой (обмен калия на гидроксоний), в результате чего мусковит будет медленно превращаться в гидрослюду. Если же действовать водой на кварц, каолинит, гиббсит или гетит, то при нейтральной реакции растворение этих минералов будет ничтожно. Растворимость минералов зависит также от природы кислоты и ее концентрации. Например, каолинит растворяется в соляной кислоте меньше, чем в серной, а монтмориллонит наоборот (Морозов, 1939).

Хорошо известно, что кальциевые полевые шпаты выветриваются при одинаковых условиях быстрее, чем калиевые. При равных условиях гранит более устойчивая порода, чем базальт. Гидрослюды в дерново-подзолистых почвах разрушаются довольно быстро, а те же гидрослюды в сероземах (в сухих условиях) остаются неразрушенными.

Наиболее яркое проявление разрушения всех первичных минералов, кроме кварца, можно обнаружить в латеритах. Если эти почвы развиваются на основных породах, то в них остается мало неразрушенных первичных минералов, а из вторичных в них обычно присутствуют каолинит, гетит и гиббсит. Каолинит более устойчив, чем гидрослюды или монтмориллонит, и только в течение длительного времени он может перейти в гиббсит и свободный кремнезем. Латериты, сформированные на кислых породах (граните), часто содержат (и притом в значительном количестве) кварц, калиевые полевые шпаты и слюды, несмотря на древний возраст этих почв и интенсивное воздействие на них тепла, воды и организмов. Из вторичных минералов, кроме каолинита, гетита и гиббсита, здесь могут присутствовать гидрослюды, иногда монтмориллонит, но в незначительных количествах, так как эти минералы разрушаются быстрее каолинита. Таким образом, совокупность фактов говорит о том, что разрушение первичных и вторичных минералов зависит от многих причин, поэтому одни и те же минералы могут быть в различных условиях устойчивыми и неустойчивыми к разложению.

Большое значение для разрушения первичных минералов и их превращения во вторичные имеет биологический фактор. На это обращали особое внимание В. И. Вернадский (1954) и Б. Б. Полынов (1956). Однако им не удалось детально изучить состав вновь образующихся минералов, а выполненные по заданию Б. Б. Полынова рентгенографические исследования ставились им самим под сомнение.

О передвижении высокодисперсных частиц в почвах, сформированных на однородной породе, судят по образованию обогащенных и обедненных илом горизонтов, белесых присыпок и конкреций, по присутствию в породах оптически ориентирован-

ной глины, по наличию коллоидов в лизиметрических растворах. В одних случаях передвижение происходит в форме истинных растворов, в других — в форме коллоидов и суспензий. По химическому составу передвигающиеся вещества могут иметь минеральную, органическую и органо-минеральную природу.

На страницах специальных журналов и на совещаниях почвоведов неоднократно обсуждался вопрос о том, как происходит передвижение высокодисперсных частиц в серых лесных, бурых лесных и дерново-подзолистых почвах — без их разрушения или с разрушением (Гедройц, 1955; Глинка, 1924; Горбунов, 1961; Зонн, 1950; Роде, Ярилова, Рашевская, 1960; Фридланд, 1958; и др.).

Передвижение тонких частиц почвы давно обращало на себя внимание исследователей. Отечественные почвоведы внесли немалый вклад в освещение этого вопроса и обоснование его экспериментальными данными. В. В. Докучаев в 1880 г. выделил подзолистые почвы в самостоятельный тип на основании морфологических признаков, которые позволяли считать, что в этих почвах происходит передвижение тонких частиц из верхнего горизонта в более глубокие.

К. Д. Глинка (1924) сначала не придавал значения разрушению почвенных частиц, а позднее, опираясь на свои наблюдения и опыты К. К. Гедройца, писал, что существенную роль в подзолообразовании играют процессы вымывания и вмывания коллоидов и суспензий, а кислотное разложение представляет собой лишь слабый сопутствующий процесс. «С нашей точки зрения,— говорил К. Д. Глинка,— присыпка (имеется в виду присыпка на поверхности агрегатов и родственный ей белесый подзолистый горизонт — *Н. Г.*) — это тончайший кварцевый песок, оставшийся на поверхности глинистых минералов после отмывания с этой поверхности еще более тонких глинистых частиц и гидратов окиси железа».

К. К. Гедройц осветил подзолообразование с физико-химических позиций и подчеркнул стадийность этого процесса. По его мнению, водородный ион раствора вытесняет обменные основания, что приводит к распылению и разрушению поглощающего комплекса, а продукты разрушения перемещаются вниз. «Я должен пояснить во избежание неясности, в каком смысле я применяю здесь понятие «разрушение» почвенного поглощающего комплекса. Если в почве величина ее поглощающего комплекса в силу тех или иных причин уменьшается, я говорю, что почвенный поглощающий комплекс разрушается. Но это разрушение может происходить двояко: поглощающий комплекс может вымываться из почвы как таковой и количество его в почве будет, конечно, уменьшаться, а с другой стороны, вода может вызвать разложение, распад сложных соединений комплекса на более простые соединения и вымывать их затем уже равномерно или в различном отношении, вымывать

один из них или вымывать другие из этих продуктов распада сложных соединений поглощающего комплекса» (Гедройц, 1955).

Следовательно, К. Д. Глинка и К. К. Гедройц признавали перемещение тонких частиц в почвах без разрушения и с разрушением. В работе, касающейся образования солонцов и солодей, К. К. Гедройц еще раз обстоятельно разъясняет свой взгляд на разложение поглощающего комплекса: «Выщелачивание гумуса и разрушение алюмосиликатного ядра поглощающего комплекса в солонцах и солонцеватых почвах под влиянием промывания почвы атмосферными водами приводит в конце концов к новому почвенному образованию, в некоторых случаях с морфологической стороны очень сходному с подзолистыми почвами той или другой степени оподзоленности» (Гедройц, 1955).

По мнению В. Р. Вильямса, разрушение почвы при подзолообразовании происходит под влиянием креновых кислот, которые образуются из лесного опада при его разложении грибной микрофлорой. С. И. Тюремнов (1922), опираясь на мнение Н. М. Сибирцева, что подзолообразование есть результат воздействия гумусовых кислот на породу, изучил влияние кислых растворов на изменение механического состава почв, с тем чтобы объяснить причины образования элювиального горизонта подзолистых почв. В результате исследований С. И. Тюремнов пришел к выводу о существовании двух процессов: перемещения механических элементов и их разрушения.

Обширные экспериментальные данные были получены почвоведами по моделированию передвижения коллоидов, а также по выяснению химической природы конкреций, образующихся в дерново-подзолистых и других почвах. Так как конкреции состоят из первичных и вторичных минералов, им следует уделить внимание.

Первые исследования железистых конкреций были сделаны Г. Туминым в 1909 г. и Б. Аарнио в 1915 г., но обстоятельное их изучение в подзолистых почвах было проведено В. В. Геммерлингом (1922). Он установил различие химического состава конкреций в зависимости от их величины и условий образования. Кроме конкреций, Геммерлинг изучил механический и химический состав корочек, покрывающих структурные отдельности почвы. По химическому составу корочки отличаются от ортштейнов повышенным содержанием железа, марганца и гумуса, т. е. в этих образованиях происходит аккумуляция ряда элементов.

Е. В. Аринушкина (1939) провела обширные исследования ортзандов, определила их химический состав и состав кислотных вытяжек. Один из важных выводов, вытекающих из ее работ, состоит в том, что в ортзандах имеются свободные полуторные окислы и кремнезем, которые, очевидно, могли накопиться за счет разрушения почвенных минералов. Вместе с тем содержание в этих новообразованиях большого количества силикатных

форм кремнезема, полуторных окислов, кальция, магния и других элементов указывает на присутствие в большом количестве и неразрушенных минералов. Таким образом, следует предположить одновременное течение двух процессов передвижения веществ: с разрушением и без разрушения. Важно также отметить, что в ортзандах подзолистых почв аккумулируются железо, алюминий, кремнезем, а аккумуляции марганца и фосфора не наблюдается. В других почвах, как известно, аккумулируется марганец, а иногда фосфор, кальций. Интерес к изучению ортштейнов и аналогичных новообразований не ослаб до последнего времени.

В новообразовании конкреций большое участие принимают грунтовые или поверхностные воды. В них могут быть растворены или находиться в коллоидно-раздробленном состоянии соединения железа, марганца, алюминия, органических веществ, глинистые минералы. При благоприятных окислительно-восстановительных условиях закисные растворимые соединения железа окисляются кислородом воздуха, переходят в окисные, т. е. менее растворимые формы, поэтому выпадают в осадок и становятся центрами роста конкреций, о чем можно судить по их слоистому строению. Образование конкреций может происходить при периодическом движении поверхностной воды вниз по профилю или в боковом направлении и при движении растворов снизу вверх (Ногина, 1948).

Различие причин образования конкреций обусловливает и различие их состава. Как правило, все конкреции содержат значительное количество кремнекислоты, на втором месте обычно стоит алюминий, затем железо, марганец и прочие элементы. Присутствие большого количества кремнезема (50—80%) указывает на то, что в конкрециях содержатся не только вторичные, но и первичные минералы, в том числе и кварц. Соотношение между количеством железа и алюминия меняется, но редко первое преобладает над вторым. Если же принять во внимание, что атомный вес алюминия меньше атомного веса железа, то в пересчете на эквиваленты часто алюминия больше, чем железа. Это объясняется, во-первых, тем, что в ионной форме алюминий существует при значении pH$\angle$5,0, а окисное железо при pH$\angle$3; во-вторых, тем, что алюминия во многих минералах больше, чем железа.

В минералогическом составе конкреций наблюдаются смеси глинистых и неглинистых минералов, а также аморфных гидрофильных веществ, в частности полуторных окислов и гумуса. Об этом достаточно убедительно говорят термограммы и рентгенограммы, полученные нами.

Коллоиды и ил могут передвигаться в почве, если они находятся в состоянии золя или сильно набухшего геля. Поляризующая глина представляет собой одно из таких состояний. Высушивание и замерзание почвы увеличивает концентрацию ионов-

коагуляторов в растворе, снижает заряд и гидратацию коллоидов, что вызывает уменьшение подвижности глины. Наиболее гидрофильные высокодисперсные минералы: монтмориллонит, аллофан, некоторые гидрослюды. Органические вещества, свежеосажденный кремнезем в одних и тех же условиях будут передвигаться быстрее, чем гидрофобные минералы. Последние передвигаются под защитой гидрофильных. Например, полуторные окислы, минералы каолинитовой группы, частицы кварца приобретают подвижность под защитой органических веществ, а гидрофильные минералы (монтмориллонит, аллофаны) передвигаются без участия защитных коллоидов.

В почве можно встретить передвижение веществ с переходом их из коллоидного состояния в истинный раствор и наоборот. Например, соли двухвалентного железа могут находиться в растворе при широком значении pH и передвигаться вместе с поверхностными и грунтовыми водами. Если растворы попадают в окислительные условия, то двухвалентное железо переходит в трехвалентное и выпадает в форме геля гидроокиси, который вместе с частицами почвы образует конкреции.

При смене окислительных условий восстановительными железо снова может перейти в состояние истинного раствора. В образовании и разрушении конкреций большое участие принимают микроорганизмы.

Зарубежные почвоведы предложили для определения процессов передвижения высокодисперсных веществ с разрушением и без разрушения следующие признаки.

1. Передвижение коллоидов и ила без их разрушения обнаруживается по присутствию оптически ориентированной глины, которая якобы отсутствует в почвах, когда имеется разрушение.

2. Если разрушения нет, химический состав илистой фракции остается постоянным в разных частях профиля, а в случае разрушения — различным.

3. Минералогический состав высокодисперсной части почв в разных частях профиля без разрушения будет одинаковым, а с разрушением — различным.

Рассмотрим каждый из этих признаков. Поляризующая глина представляет собой ориентированные кристаллы глинистых минералов. Способность глинистых минералов ориентироваться является их свойством, обусловленным слоистым строением и пластинчатой формой. Водная среда способствует ориентированному расположению кристаллов минералов. Ориентация глины происходит в порах почвы при заполнении их водой.

Если в поляризующей глине имеются изотропные частицы, например, продукты разрушения коллоидов, то последние с помощью микроскопа не всегда можно заметить, так как ориентированная глина их маскирует. Отсюда следует, что присутствие поляризующей глины не всегда является доказательством того, что она свободна от продуктов разрушения минералов.

Нет достаточных оснований считать поляризующую глину мономинеральным образованием, так же как нет оснований давать этому образованию название нового глинистого минерала. Нам представляется более вероятным, что ориентированная глина является полиминеральным образованием, состоящим из высокодисперсных минералов в смеси с аморфными веществами, в том числе с гумусом.

Минералогический состав поляризующей глины должен быть тем же, что и состав высокодисперсной части почвы. В дерново-подзолистых, серых и бурых лесных почвах, солонцах, если эти почвы развиты на четвертичных породах или если они не подвергаются интенсивному промыванию, по нашим данным, обычно присутствуют минералы монтмориллонитовой группы в смеси с гидрослюдами и аморфными коллоидами. Часто монтмориллонит и гидрослюды образуют смешаннослойные минералы. Если эти почвы развиты на древних изверженных породах или подвергаются интенсивному промыванию, они обычно содержат значительное количество минералов каолинитовой группы. Каолинит — гидрофобный минерал с низкой дисперсностью, поэтому для текучести и ориентировки глины, содержащей этот минерал, необходимы защитные гидрофильные коллоиды. Для монтмориллонита и аналогичных минералов защитные коллоиды не нужны, так как они сами гидрофильны и высокодисперсны. Передвижение и ориентировка глинистых минералов происходят почти в каждой почве, что было показано в лабораторных условиях при промывании почвы водой. Образованию ориентированной глины препятствуют высушивание, замерзание, присутствие в почве ионов-коагуляторов.

Рассмотрим другой признак: химический состав илистой и коллоидной фракций. Некоторые исследователи считают, что путем сравнения химического состава высокодисперсных фракций верхних и нижних горизонтов почв можно отличать лессивирование от подзолообразования. Мнение это основано на том, что при подзолообразовании в горизонте A_2 происходит распад минералов, а из продуктов распада в нижней части профиля образуются новые вторичные минералы с иным химическим составом. В случае лессивирования имеет место лишь механическое передвижение высокодисперсных частиц без их распада.

Действительно, в ряде работ можно обнаружить значительную разницу в химическом составе ила и коллоидов на разных глубинах почвенного профиля, особенно в содержании железа, алюминия и кремнезема. На первый взгляд кажется, что этот признак весьма надежен, но на практике нередко можно встретиться с такими случаями, когда илистая фракция на разных глубинах подзолистой почвы оказывается сходной по химическому составу. Такое противоречие объясняется следующим образом. Разрушенная часть ила и коллоидов составляет часто небольшую долю от неразрушенной, поэтому изменение в

составе не всегда обнаруживается. Справедливость этого мнения подтверждается не только сходством химического состава, но и сходством термограмм и рентгенограмм коллоидов и ила, выделенных из образцов с разных глубин профиля. В тех случаях, когда имеется значительное разрушение минералов, на рентгенограммах линии становятся диффузными, увеличивается фон потемнения, а на термограммах появляются новые эффекты или изменяются температура и форма кривых нагревания. Неразрушенная часть может передвигаться вместе с продуктами разрушения с одинаковой скоростью, при этом химический состав тонкой фракции не изменяется или изменяется едва заметно. Особенно трудно выявить изменения химического состава в тяжелых почвах, так как в них продукты распада передвигаются медленно или остаются на месте.

Таблица 27. Химический состав дерново-подзолистой на покровном суглинке почвы в целом и фракции < 0,001 мм, % на прокаленную навеску (Снигири, Московская обл.)

Объект	Горизонт, глубина образца, см	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$	Частицы <0,001 мм, %
Почва	A_1 0—10	80,1	9,71	3,08	0,58	1,37	1,99	0,88	11,6	12,4
	A_2 29—37	81,0	9,51	3,73	0,54	1,22	1,93	0,85	11,3	13,4
	B_1 39—47	78,6	11,7	4,17	0,45	1,32	1,98	0,77	9,3	19,8
	B_2 48—56	76,7	11,6	4,83	0,59	1,54	2,00	0,77	9,0	22,2
	B_3/C 100—110	74,5	13,2	5,93	0,59	1,61	1,77	0,71	7,4	33,9
Фракция <0,001 мм	0—10	54,9	26,8	12,1	0,97	2,50	2,30	0,22	2,69	—
	29—37	54,3	26,2	13,3	0,90	2,52	2,44	0,22	2,65	—
	39—47	53,1	26,0	13,9	0,84	2,81	2,04	0,18	2,61	—
	48—56	53,3	27,5	13,9	1,03	2,83	2,05	0,16	2,49	—
	100—110	55,2	28,5	11,9	0,32	2,75	1,85	0,16	2,62	—

Из данных табл. 27 можно видеть, что химический состав илистых фракций тяжелой по механическому составу почвы Московской области меняется с глубиной очень мало, хотя по морфологическим признакам и данным механического и химического состава почвы в целом не возникает сомнения в том, что происходит оподзоливание.

Нетрудно представить себе и такой случай, когда почва, в которой происходит передвижение минеральных ила и коллоидов без их разрушения, ошибочно будет отнесена к оподзоленной. Допустим, почва содержит два различных по дисперсности и химическому составу минерала — монтмориллонит и каолинит. Первый минерал, как более гидрофильный и дисперсный, будет передвигаться вниз, а каолинит, как грубодисперсный и гидро-

фобный — оставаться на месте. В результате на некоторой глубине будет сосредоточен монтмориллонит, а над ним — каолинит. Так как в монтмориллоните отношение $SiO_2 : R_2O_3$ равно четырем, а в каолините двум, то анализ химического состава покажет заметную разницу в содержании кремнезема и алюминия на разной глубине, хотя она вызвана передвижением без разрушения разных по химическому составу минералов. Нам очень часто приходилось получать дифрактограммы, по которым видно более интенсивное передвижение монтмориллонита, чем других, менее дисперсных минералов.

Не всегда можно заметить различие и в минералогическом составе ила и коллоидов, выделенных из дерново-подзолистых почв с разных глубин, так как термографический и рентгенографический методы недостаточно чувствительны для диагностики глинистых минералов.

Продукты разрушения минералов и разложения растений (R_2O_3, SiO_2 и др.) обычно имеют аморфное строение, поэтому обнаружить их можно с помощью минералогических и химических методов. Аморфные вещества на термограммах дают термический эффект при 100°, обусловленный выделением гигроскопической воды; на рентгенограмме увеличивается фон потемнения пленки. Эти признаки следует иметь в виду при определении аморфных веществ.

Известно, что растворимость несиликатных полуторных окислов и аморфного кремнезема больше, чем окристаллизованных. Из распространенных растворителей наиболее подходящими являются реактивы Тамма, Мира и Джексона.

Обнаружение полуторных окислов в глубоких слоях почвы можно объяснить их вымыванием, хотя и не исключено и внутрипочвенное выветривание.

Важным признаком передвижения ила и коллоидов в почве является присутствие кремнеземистой присыпки на поверхности агрегатов. Горизонт A_2 в подзолистой почве и присыпка, которую встречают в оподзоленных черноземах, серых лесных почвах, солонцах, солодях, вероятно, имеют аналогичный минералогический состав.

В литературе можно встретить несколько точек зрения на генезис присыпок и их состав (Гедройц, 1955; Глинка, 1938; Горбунов, 1963; Зонн, 1950; Роде, Феофарова, 1955; Тюрин, 1937). К. Д. Глинка указывал, что присыпка состоит главным образом из кварца и представляет собой результат вымывания коллоидов и суспензий. К. К. Гедройц объяснял образование присыпки разрушением поглощающего комплекса и последующим вымыванием продуктов разрушения, при этом в кислых почвах разрушающее действие оказывает водород, а в солонцах — натрий. И. В. Тюрин изучал присыпку в осолоделых почвах и пришел к выводу о недостаточности объяснения К. К. Гедройца, так как наряду с химическим разложением почвы происходит

накопление кремнезема за счет фитолитарий, т. е. кремневых тел из растений после их отмирания. С. В. Зонн и Н. П. Ремезов считали присыпку на гранях структурных отдельностей результатом разложения лесной подстилки, которая освобождает кремнезем в виде фитолитарий. А. А. Роде и И. И. Феофарова подробно изучили минеральный состав присыпки в лесостепных почвах и нашли, что она состоит из нескольких минералов, но главным образом из кварца, полевых шпатов и глинистых агрегатов. Кроме того, имеется примесь других первичных минералов, фитолитарий, растительных остатков.

Обобщая приведенные взгляды, можно сделать вывод, что кремнеземистая присыпка состоит главным образом из кварца и примесей других первичных минералов. Вместе с тем в ней присутствует, обычно в небольшом количестве, аморфный кремнезем.

И. И. Феофарова провела минералогические исследования подзолистого горизонта разных почв и кремнеземистой присыпки в солонцах.

Минеральный состав белесых горизонтов и присыпок по микроскопическим данным приведен ниже:

Подзол на элювии гранита; Якутия	Преобладает кварц, присутствуют другие первичные минералы, немного фитолитарий и глины
Сильноподзолистая; Икша, Московская обл.	Преобладает кварц, мало фитолитарий и глины
Сильноподзолистая; Ярцево, Смоленская обл.	Преобладает кварц
Солонец осолоделый; Скадовск	Преобладает кварц, примесь ортоклаза, присутствуют фитолитарии и глинистые частицы
Солодь; Хартобадь, Венгрия	Преобладает кварц, присутствуют в значительном количестве фитолитарии

Одновременно были получены щелочные вытяжки (по Гедройцу), в которых определяли кремнезем и алюминий. Так как щелочные вытяжки растворяют не только аморфный кремнезем, но частично и кристаллический, то мы получили также вытяжки из аморфной окиси кремния, кварца разной степени размола и некоторых минералов (табл. 28).

Аморфная окись кремния растворяется значительно лучше, чем кварц. Растворимость кварца в щелочи сильно зависит от степени дисперсности и достигает величин значительно больших, чем те, которые получаются при определении аморфной кремнекислоты в почвах по методу Гедройца. Глинистые минералы по растворимости в щелочи приближаются к растертому кварцу. Морские водоросли могут содержать до 50% окиси кремния, переходящей в щелочную вытяжку. Кремнеземистые (белесые) присыпки в солонцах и солодях содержат незначительное количество аморфного кремнезема, преимущественно в фитоли-

Таблица 28. Растворимость кварца, аморфной окиси кремния, минералов и почв в 5%-ной щелочи

Объект	Содержание в вытяжке, % к навеске		Навеска: раствор
	SiO_2	Al_2O_3	
Кварц, зерна 1—0,2 мм	1,4	—	1:100
Кварц, растертый в течение 1 час.	3,98	—	1:100
Кварц, растертый в течение 3 час.	8,93	—	1:100
То же	8,43	—	1:20
Аморфная SiO_2	88,2	—	1:20
Монтмориллонит (асканит)	1,66	—	1:20
Мусковит, зерна 0,1—0,5 мм	0,59	—	1:20
Каолинит	1,23	—	1:20
Присыпка из солоди; Скадовск	1,77	0,16	1:20
Присыпка на поверхности осолоделого солонца; Скадовск	0,82	0,14	1:20
Присыпка в солоди; Аскания-Нова	1,89	0,29	1:20
Сильноподзолистая почва; Подушкино, Московская обл.	1,30	0,48	1:20
Подзол на граните, A_2; Якутия	0,49	0,22	1:20
Сильноподзолистая почва, A_2; Смоленская обл.	1,72	0,42	1:20
Взвесь водорослей в море	46,6	1,03	1:20
Ил морской, фракция $<0{,}001$ мм	5,40	2,18	1:20
Силикагель в воде (по Айлеру) при 50°	0,02	—	—

тариях, поэтому в щелочной вытяжке его найдено меньше, чем в вытяжке из кварца, водорослей, морского ила и искусственного препарата аморфного кремнезема.

Большое значение для выявления степени разрушения минералов имеет лизиметрический метод. Преимущество этого метода состоит в том, что анализом поступающих в лизиметр истинных и коллоидных растворов можно определить количество веществ, передвигающихся в почве в определенный промежуток времени, их химический состав и форму соединений. Анализы лизиметрических растворов, собранных на Звенигородской биостанции МГУ из супесчаной сильноподзолистой почвы под ельником зеленомошником, показали, что здесь передвижение полуторных окислов происходит главным образом в форме органоминеральных, очень высокодисперсных коллоидов.

Одновременно с разрушением минералов происходит передвижение поляризующей глины, затеки которой обычно видны в тонких шлифах. Следовательно, в сильноподзолистой почве протекает процесс выноса коллоидов и ила с одновременным разрушением минералов, как указывали К. Д. Глинка, К. К. Гедройц и др.

Таким образом, передвижение в почве коллоидов и ила происходит в форме минеральных, органо-минеральных и органических соединений. Источниками образования коллоидов и ила являются первичные и вторичные минералы, а также продукты разложения растений и других биологических объектов. Одновременно с передвижением илистой и коллоидной фракций без разрушения происходит разрушение вторичных и первичных минералов. Расчленить эти процессы в ряде случаев очень трудно. О передвижении коллоидов и ила можно судить по присутствию в почвах, сформированных на однородной породе, горизонтов, обогащенных высокодисперсными минералами, конкреций, ортштейнов, ортзандов, корочек, кремнеземистых присыпок и других новообразований. Иногда почва обогащается илом и коллоидами за счет их образования на месте.

Скорость разрушения и превращения минералов зависит от их кристаллохимической природы, дисперсности, климатических и биохимических условий, при которых происходят выветривание и почвообразование.

Признаки, по которым судят о передвижении коллоидов и ила, с их разрушением или без разрушения (присутствие или отсутствие поляризующей глины, однородность и неоднородность минералогического и химического состава), ненадежны.

Для суждения о передвижении высокодисперсных минералов без разрушения и с разрушением следует определять в почве и в лизиметрических растворах несиликатные полуторные окислы и аморфный кремнезем. Эти определения целесообразно сопровождать сопряженными исследованиями механического и химического состава почв в целом и их высокодисперсных фракций.

СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Глинистые минералы образуются под влиянием различных факторов: климата, живых организмов, возраста, рельефа и породы. Эти факторы тесно взаимодействуют между собой, в определенных условиях каждый из них приобретает большее или меньшее значение.

И. И. Гинзбург (1951) приводит схемы возможных превращений первичных минералов во вторичные. В его схемах большое значение придается реакции среды как причине, определяющей образование минералов. В природных условиях одновременно действует много различных причин, поэтому можно встретить и иное направление минералообразования.

М. Джексон (Jackson, 1959) предложил следующую схему развития почв в связи с образованием в них минеральных ассоциаций. Он выделяет 13 стадий почвообразования, для каждой из которых имеется характерная ассоциация минералов: 1) гипс (также галлит); 2) кальцит (также доломит, арагонит и т. д.);

3) оливин, роговая обманка (также диопсид и т. д.); 4) биотит (также глауконит, хлорит, антигорит, нонтронит и т. д.); 5) альбит (также анортит, микроклин, стильбит и т. д.); 6) кварц (также кристобалит); 7) иллит (также мусковит, серицит); 8) гидрослюдистые промежуточные; 9) монтмориллонит (также бейделлит и т. д.); 10) каолинит (также галлуазит и т. д.); 11) гиббсит (также бемит и т. д.); 12) гематит (также гетит, лимонит и т. д.); 13) анатаз (также рутил, ильменит, корунд).

Приведенная схема вызывает много возражений, так как она не охватывает всего многообразия природных условий, где можно встретить наложение одной стадии на другие и обнаружить минералы, характерные для зрелых почв, в молодых почвах и наоборот. Например, можно указать, что в молодых почвах легкого механического состава, имеющих промывной режим, встречается каолинит, хотя в преобладающем количестве он содержится лишь в древних почвах (красноземах, латеритах).

В более поздней работе М. Джексон (Jackson, 1968) указывает, что почвообразующая порода влияет на механический состав почвы и состав глинистых минералов, которые формируются в породе до образования почвы. Касаясь взаимосвязи ассоциаций минералов с почвообразованием, он говорит, что иллит, полевые шпаты, железисто-марганцевые силикаты, карбонаты и гипс часто встречаются уже в слабовыветрелой материнской породе. Вермикулит, вторичный хлорит, монтмориллонит, каолинит и галлуазит присутствуют в значительно выветрелых породах, а гематит, гиббсит, аллофан, анатаз — в очень выветрелых породах.

И. Баршад (Barshad, 1948) делает попытки рассчитать скорость образования глины на основании химического состава. Максимум глинообразования, по мнению Баршада, приурочен к горизонту 2—10 см от поверхности, а в более глубоких слоях наблюдается его уменьшение. С повышением температуры и влажности увеличивается глинообразование. По влиянию температуры на глинообразование автор располагает почвы в следующий ряд: подзолистые<серо-коричневые подзолистые<коричневые земли<черноземы<почвы прерий<красные и желтые земли<латериты. Разъясняя роль отдельных факторов, Баршад указывает, что плохой дренаж увеличивает глинообразование; травянистая растительность больше способствует этому процессу, чем древесная. Возраст почвы влияет на глинообразование так же, как интенсивность выветривания. По данным Баршада, ежегодно образуется 0,00001—0,002 г глины на 100 г материнской породы.

Проследить стадии превращения минералов довольно трудно, так как в природных условиях этот процесс протекает очень медленно. В поверхностных слоях земной коры могут произойти изменения климата, форм рельефа, смена растительных ассо-

циаций и т. п., мешающие точно установить скорость образования вторичных минералов, направление их эволюции и значение каждого из факторов. Кроме того, надо иметь в виду, что эрозия приводит к постоянному перемещению и перемешиванию минералов на поверхности почвы, также усложняющих и без того сложные явления. Чтобы упростить задачу, можно изучать минералы почв, развитых на элювии изверженных пород: гранитов, андезито-базальтов, диоритов и др.

Для выявления скорости образования почв, вторичных минералов и стадийности перехода одной ассоциации минералов в другую нами были изучены: лава вулканов, извергшихся триста и тысячу лет назад, вулканический песок, выброшенный вулканом более тысячи лет назад, а также сформировавшиеся на изверженных породах мелкозем и почвы. Для сравнения была изучена почва, образовавшаяся до извержения вулканов, и почва на древних гранитах и андезито-базальтах. В отличие от прежних исследований, наши данные относятся к образованию вторичных минералов и почв на недавно излившейся лаве, т. е. к современным биоклиматическим условиям. Таким образом, нам удалось проследить в течение сравнительно короткого срока переход одних минералов в другие. Опишем результаты этих исследований.

На северо-востоке Китая, в провинции Хейлунцзян, в районе Удаленцы и Чайбайшана провинции Гирин, расположены потухшие вулканы: Хошаошань, Вишань и Чайбайшань. Вулкан Хошаошань извергался 300 лет назад, Вишань примерно 1000 лет назад, Чайбайшань — несколько более 1000 лет назад. Два первых вулкана расположены на расстоянии 5 км один от другого и имеют высоту около 800 м, следовательно, выветривание лавы происходило в совершенно одинаковых современных климатических условиях. Третий вулкан, Чайбайшань, находится примерно в 400 км к юго-востоку от Удаленцы, высота его достигает 1500 м. Изверженная порода здесь представлена вулканическим песком и пеплом. Климат в районе этого вулкана прохладный и влажный, зональными являются бурые лесные почвы.

Для выяснения скорости образования вторичных минералов и их состава были взяты образцы пород и мелкозема, образовавшегося на вулкане трехсотлетней давности, а также мелкозема (разр. 358) и почв, сформированных на лаве вулканов Вишань (разр. 385) и Чайбайшань (разр. 59), наконец, почвы, сформировавшиеся до извержения вулканов (разр. 549) и находящейся рядом с вулканом Вишань. Лава вулкана Хошаошань имеет пористое строение. Рельеф застывшей лавы напоминает морские волны. На лаве еще нет почвы, но на глубине 5—6 см имеется мелкозем, сильно окрашенный гумусом, количество которого достигает 6,9%. Соотношение углерода гуминовых и фульвокислот, по исследованиям Д. В. Хана, равняется 1,6. На поверхности лавы развиваются лишайники и водоросли.

В трещинах и понижениях, где имеется намытый мелкозем или маломощный почвенный профиль (разр. 57-К-55), можно встретить единичные слаборазвитые экземпляры березы, ольхи, травянистой растительности.

Исследование лавы в шлифе под микроскопом, сделанное И. И. Феофаровой, а также наши рентгенографические данные показали, что лава состоит главным образом из вулканического стекла с включением единичных кристаллов полевых шпатов, слюд, пироксенов и кварца. Последний встречен в форме друз в порах лавы, где он выкристаллизовался при высокой температуре.

Молодой вулкан, извергавшийся 300 лет назад, окружен естественным озером, что исключает привнос почвы и мелкозема со стороны, если не считать ничтожного количества пыли, поступившей с атмосферными осадками. По другую сторону водоема развивается луговая почва зоны бурых лесных почв (разр. 549), сформированная до извержения вулкана. На ее поверхности обнаружены вулканические бомбы. При рытье ямы вулканического материала не обнаружено.

Совершенно иначе выглядит вулкан Вишань. На элювии его лавы (разр. 385) образовалась почва мощностью 30—40 см в районе кратера и 50—60 см на склоне за счет делювия (разр. 386). Наряду с мелкоземом в почвенном профиле встречаются кусочки выветрелой пемзы и обломки изверженной породы, разрушенной физическими и биохимическими агентами выветривания. На глубине 20—30 см, а местами 50—60 см, имеется сплошная плита слабовыветрелой лавы. На почве развит густой лес, состоящий преимущественно из дуба, орешника, кустарников и густой лесной травы. Густота стояния и высота деревьев резко уменьшаются с высотой, и у самого кратера встречаются лишь мелкие кустарники и травы. Внутри кратера, диаметр которого равен 100—150 м, растут крупные березы, орешник и травы, дуб отступает на второй план. Надо полагать, что образовавшиеся на элювии лавы вулкана тысячелетней давности вторичные минералы генетически связаны с минералами элювия лавы молодого вулкана, поскольку разница между вулканами состоит лишь в их возрасте и характере растительности. Климатические условия, при которых выветривается лава обоих вулканов, одинаковы. Вероятно, вторичные минералы на старом вулкане прошли ту стадию, на которой находятся в настоящее время минералы на молодом вулкане.

На изверженном материале (вулканическом песке и пепле) вулкана Чайбайшань развит мощный хвойный лес, представленный кедром, лиственницей, сосной, елью. Под пологом леса на поверхности почвы имеется мощный моховой покров. В почвенном профиле (разр. 59) слабо различаются генетические горизонты, а почва бедна мелкоземом. В минералогическом отношении вулканический материал состоит главным образом из обломков базальта и вулканического стекла.

Таблица 29. Механический состав почв, сформированных на изверженных породах, %

Объект	Глубина образца, см	Размер частиц, мм					
		>0,25	0,25—0,1	0,1—0,01	0,01—0,001	<0,001	<0,01
Лесная почва на вулканическом песке и пепле; Чайбайшань, разр. 59	30—40	13,2	19,3	60,8	5,7	0,97	6,67
Мелкозем, образовавшийся из лавы вулкана Хошаошань; Удаленцы, разр. 358	5—6	Нет	17,0	42,4	21,0	19,6	40,6
Почва на элюво-делювии лавы вулкана Хошаошань; Удаленцы, разр. 57-К-55	0—26	3,7	0,4	35,4	22,2	38,3	60,5
	26—42	2,9	7,6	37,3	16,9	35,3	52,2
	42—60	19,6	14,6	39,4	15,5	10,9	26,4
Лесная почва на элювии лавы вулкана Вишань; Удаленцы, разр. 385	0—15	27,2	8,4	29,7	19,2	15,5	34,7
	30—40	65,6	10,7	15,0	4,6	4,1	8,7
Луговая почва, сформированная до извержения вулканов; Удаленцы, разр. 549	0—15	8,2	3,2	35,8	22,9	29,9	52,8
	60—70	0,2	0,4	32,3	22,7	44,4	67,1
	123—135	0,1	0,2	29,7	21,2	48,8	70,0

Для характеристики лавы, мелкозема и почв были взяты образцы со всех описанных объектов и определены их механический, химический и минералогический состав, емкость поглощения катионов фракции менее 0,001 мм и реакция (табл. 29, 30). По механическому составу наиболее легкой оказалась почва, развитая на элювии вулканического песка и пепла; фракция менее 0,001 мм здесь составляет не более 1%. В связи с этим, по-видимому, образующиеся вторичные высокодисперсные минералы вымываются из почвы. Кроме того, бедность почв тонкими частицами объясняется прохладным климатом. Недостаток тепла мешает физическому и биохимическому выветриванию первичных минералов.

Мелкозем (разр. 358) и почву из разр. 385 и 549 следует отнести по механическому составу к средним и тяжелым суглинкам. Количество частиц менее 0,01 мм в них достигает соответственно 40,6, 34,7 и 52,8—70%. Содержание частиц <0,001 мм для тех же образцов равняется 19,6; 15,5 и 29,9—48,8%.

Следовательно, в течение трехсот лет выветривания образовались высокодисперсные минералы под влиянием физико-химических агентов и низшей растительности. Оба эти фактора действовали одновременно. Высшая растительность, сменившая низшую, способствовала более интенсивному превращению первичных минералов во вторичные. Благодаря различному воздействию низшей и высшей растительности и продуктов

Таблица 30. Химический состав и некоторые свойства пород (лавы), мелкозема, почв и фракций <0,001 мм, % на прокаленную навеску

№ разреза	Объект	Глубина образца, см	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$	pH		Емкость поглощения катионов, мг-экв/100 г
											водный	солевой	
59	Лесная почва на вулканическом песке и пепле; Чайбайшань	30—40	64,23	17,77	5,28	1,20	0,27	4,32	4,58	5,20	6,2	5,32	2,0
	Фракция <0,001 мм из той же почвы	30—40	48,50	30,90	14,40	0,87	0,53	0,64	0,72	2,05	—	—	—
358	Лава вулкана Хошаошань;	0—5	55,30	16,94	8,06	6,38	5,98	3,98	3,64	4,26	—	—	2,07
	Удаленцы. Мелкозем	5—6	63,1	18,69	8,08	3,17	2,99	2,36	1,96	4,49	6,26	5,36	36,5
	Фракция <0,001 мм	5—6	52,60	27,74	12,76	0,60	3,30	1,48	0,18	2,49	—	—	59,8
57-К-55	Почва на элювии-делювии	0—26	67,20	19,19	5,71	1,50	1,06	1,42	1,48	4,93	5,02	4,87	23,1
	лавы вулкана Хошаошань;	26—42	70,05	16,53	4,87	1,18	1,61	1,54	1,51	6,06	5,3	4,20	16,7
	Удаленцы	42—60	69,95	17,14	4,36	2,20	1,80	1,90	1,56	5,95	5,18	4,84	10,8
	Фракция <0,001 мм из	0—26	56,15	24,89	11,36	0,83	1,64	1,81	0,49	2,96	—	—	53,6
	той же почвы	26—42	58,04	24,83	10,32	0,62	1,01	1,73	0,21	3,10	—	—	—
		42—60	60,17	22,78	9,92	1,04	1,63	1,76	0,47	3,50	—	—	—
385	Лава вулкана Вишань; Удаленцы	15—20	55,2	17,85	8,40	4,87	4,85	3,49	3,41	4,03	—	—	—
	То же, другой образец	15—20	52,84	18,94	7,50	5,77	5,74	3,96	3,88	3,77	—	—	—
	Лесная почва на элювии	0—15	63,40	17,99	6,21	4,65	1,99	2,00	1,43	4,90	6,85	6,23	—
	лавы вулкана	30—40	63,18	20,20	8,40	4,65	1,67	2,96	2,91	4,19	6,45	6,12	—
	Фракция <0,001 мм, выделенная из той же почвы	0—15	50,40	28,87	11,18	1,06	3,31	1,21	0,23	2,38	—	—	—
		30—40	50,08	33,78	10,41	0,60	3,88	1,73	0,75	2,10	—	—	56,0
549	Луговая почва, сформированная до извержения	0—15	64,07	18,26	7,84	3,41	1,79	2,14	1,37	4,67	5,80	4,70	36,67
		60—70	65,33	18,84	8,16	2,28	1,82	1,29	1,37	4,60	5,70	4,68	30,73
	вулкана; Удаленцы	125—135	65,31	18,38	7,68	1,76	1,96	1,63	1,40	4,76	5,67	4,30	30,53
	Фракция <0,001 мм	0—15	59,79	26,16	11,84	1,24	1,61	2,20	0,24	2,75	—	—	69,5
	луговой почвы	60—70	53,70	26,75	12,00	0,83	1,96	1,87	0,64	2,64	—	—	58,3
		125—135	54,57	25,79	11,36	1,24	2,49	2,35	0,33	2,81	—	—	55,7

их жизнедеятельности на вулкане трехсотлетней давности сформировалась лишь небольшая прослойка мелкозема, а на вулкане тысячелетней давности, т. е. за следующие семьсот лет, образовалась почва мощностью 30—40 см с различными генетическими горизонтами. Почва, сформированная до извержения вулкана (разр. 549), естественно, имела самый тяжелый механический состав.

Химический состав лав вулканов Хошаошань и Вишань сходен. По этому признаку их можно отнести к андезито-базальтам. Количество SiO_2 в них не превышает 55%, соотношение SiO_2 : R_2O_3 в лаве первого вулкана равно 4,26, в пепле второго вулкана 4,03 и 3,77. Более богат кремнеземом вулканический песок: количество SiO_2 здесь превышает 64%, а соотношение SiO_2 : R_2O_3 равно 5,2.

При сравнении химического состава фракции менее 0,001 мм почвы, образовавшейся на элювии вулканических пород, и почвы, сформированной до извержения вулканов, можно обнаружить следующие особенности. В илистой фракции лесной почвы вулкана Чайбайшань кремнезема обнаружено мало (48,5%). Это объясняется, во-первых, тем, что вулканический песок в результате выветривания не доходит до высокодисперсного состояния, а во-вторых — вымыванием кремнезема при разрушении илистой фракции, чему благоприятствовали легкий механический состав почвы и атмосферные осадки.

Одновременно с кремнеземом илистая фракция теряла и основания: натрий, калий и магний. Содержание каждого элемента в илистой фракции составляет менее 1%, тогда как в почве в целом окиси кальция имеется 1,2%, калия и натрия свыше 4% каждого, магния 0,27%. При выветривании и почвообразовании фракция $<0{,}001$ мм несколько обогатилась магнием, а другие основания были вымыты, особенно натрий. Следовательно, образование вторичных минералов сопровождалось потерей оснований. Содержание полуторных окислов равнялось: Al_2O_3 — 30,9%, Fe_2O_3—14,4%, а соотношение $SiO_2 : R_2O_3 = 2{,}05$. Реакция почвы была слабокислой (pH=6,2), поэтому не наблюдалось значительного растворения полуторных окислов, тем более что они со временем окристаллизовались.

Фракции $<0{,}001$ мм почв, образованных на лавах трехсотлетней и тысячелетней давности, имели сходный химический состав. Кремнезема в них содержалось несколько более 50%, соотношение $SiO_2 : R_2O_3$ на трехсотлетнем вулкане составило 2,49, на тысячелетнем 2,9—3,5. Образование вторичных минералов здесь также сопровождалось выносом натрия и кальция. В илистых фракциях почти всех почв калий преобладает над натрием, а магний — над кальцием. Очевидно, калий и магний закрепляются более прочно во вторичных минералах.

Сходство химического состава породы на вулканах разной давности извержения и идентичность климата позволяют счи-

тать, что вторичные минералы, образованные на этих двух вулканах, генетически связаны между собой, т. е. ассоциация минералов во фракции <0,001 мм в разр. 358 является как бы предшественницей ассоциации минералов в той же фракции разр. 385. Надо полагать, что через 700 лет минералы на молодом вулкане пройдут через ту же стадию, на какой находятся в настоящее время минералы на втором вулкане, если за это время не изменится биоклиматическая обстановка.

Одновременно с выветриванием первичных минералов и превращением их во вторичные формировался почвенный поглощающий комплекс. Емкость поглощения катионов у фракции менее 0,001 мм в разр. 385, 358, и 549 равнялась 56—59 мг-экв на 100 г, при этом поглощение катионов обусловливается минеральными и органическими коллоидами, но главная роль принадлежит первым. Это видно хотя бы из того, что в глубоких горизонтах почв, где гумуса мало, емкость поглощения довольно высокая (разр. 385, глубина 30—40 см). Ввиду недостатка материала нам не удалось определить емкость поглощения катионов во фракции <0,001 мм из почвы на вулканическом песке, но емкость поглощения почвы в целом равнялась 2,0 мг-экв на 100 г.

С увеличением возраста почв адсорбционная способность вторичных минералов по отношению к катионам возрастала. Например, в разр. 358 емкость поглощения фракции <0,001 мм равнялась 59,9 мг-экв на 100 г. Если принять во внимание, что здесь содержалось около 7% гумуса и что на каждый грамм гумуса приходится 3 мг-экв емкости, то на минеральную часть остается около 38 мг-экв на 100 г. На вулкане тысячелетней давности емкость поглощения катионов илистой фракции почвы на глубине 30—40 см составляла 56 мг-экв на 100 г. Такую же величину емкости имела почва, сформированная до извержения вулканов (разр. 549).

Минералогический состав фракции <0,001 мм изучали рентгенографическим, термическим и электронно-микроскопическим методами. На рентгенограмме всех образцов разр. 59, 358, 385, 549 был обнаружен большой фон потемнения, указывающий на значительное содержание в объектах неокристаллизованных веществ. Особенно много их в образце с вулкана Чайбайшань.

Несмотря на длительное произрастание лесной растительности, глинистые минералы не синтезировались. Выветривание и формирование почв сопровождались диспергированием вулканического песка и образования аморфных продуктов его разрушения. На рентгенограммах образцов в целом и фракции <0,001 мм обнаружены одни и те же отражения. Отсутствие новых отражений, характерных для глинистых минералов, дает основание считать, что новых минералов не образовалось, а лишь изменилась дисперсность минералов, которые были в породе.

В разр. 385 на глубине 30—40 см и в разр. 549 на глубине 125—135 см была обнаружена примесь минералов каолинитовой

группы. Значительное количество калия и отчасти магния, найденных в илистой фракции, является одним из косвенных признаков наличия гидрослюд, что подтверждает правильность вывода об их преобладании. В гидрослюдах содержание калия достигает 7%, а в наших объектах его имеется лишь 1,5—2%. Следовательно, гидрослюды находятся в смеси с бескалиевыми минералами: монтмориллонитом, каолинитом, аморфными веществами.

Так как с возрастом почвы количество монтмориллонита уменьшается, а каолинита увеличивается, то одновременно уменьшается содержание кремнезема. Поэтому соотношение $SiO_2 : R_2O_3$ во фракции $<0{,}001$ мм (разр. 385, глубина 30—40 см) равняется 2,10, т. е. близко к соотношению в каолините и галлуазите.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

При выветривании вулканического песка (вулкан Чайбалшань) должно происходить образование высокодисперсных минералов и продуктов их разрушения. Однако из-за легкого механического состава выбросов вулкана идет быстрое вымывание высокодисперсных частиц, и содержание в почве илистой и коллоидной фракций оказывается небольшим. Выветривание почвообразующей породы здесь протекает не интенсивно, так как порода располагается на высоте 1500 м, где климат довольно прохладный.

Интенсивность образования почвы и вторичных минералов неравномерна во времени. Так, за 300 лет образовалась тонкая прослойка мелкозема (0,5—1 см), а за 1000 лет — маломощная почва (30—40 см). До появления высшей растительности почвообразование и минералообразование протекали медленно, а после смены лишайников травянистой и древесной растительностью — интенсивно.

Одновременно с образованием почвы и вторичных минералов развивался почвенный поглощающий комплекс и накапливался гумус. Емкость поглощения фракции $<0{,}001$ мм достигает 36—54 мг-экв на 100 г.

При выветривании вулканического песка и лавы изменяется их химический состав. Сравнение исходной породы и фракции $<0{,}001$ мм, выделенных из почв, показало, что образование высокодисперсных минералов сопровождается вымыванием значительного количества оснований. При этом натрий вымывается интенсивнее калия, а кальций интенсивнее магния. Одновременно происходит относительное обеднение илистых фракций кремнеземом и обогащение полуторными окислами.

На вулканическом песке при выветривании и почвообразовании более чем за тысячу лет получились преимущественно аморфные высокодисперсные вещества и почти не возникли кристаллические глинистые минералы.

На первой стадии образования почв на элювии лавы вулканов — преимущественно аморфные вещества и в меньшем количестве минералы монтмориллонитовой группы и полуторные окислы.

Фракции $<0{,}001$ мм, выделенные из почв, сформированных до извержения вулканов, содержат гидрослюды, примеси аморфных веществ и минералы монтмориллонитовой группы, а на глубине 125—135 см — примесь каолинита. Преобладание гидрослюд объясняется тем, что они постоянно образуются из первичных минералов.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ И СОПУТСТВУЮЩИХ ИМ МИНЕРАЛОВ В ПОЧВАХ

Одна из задач минералогии почв состоит в изучении закономерностей распространения минералов и минералогических ассоциаций встречающихся в почвах минералов. Для выявления закономерностей распространения глинистых минералов мы обобщали свои данные и многочисленные литературные источники (Абатурова, Чижикова, 1972; Адерихин, Чигиринцев, Воронин, Губанов, 1968; Аранбаев, Малаев, Ниязова, 1972; Быстрицкая, Тюрюканов, 1971; Воронин, 1959, 1970; Горбунов, 1958а, 1964; Горбунов, 1968б, 1974; Горбунов, Дзядевич, 1975; Горбунов и др., 1975; Горбунов, Абрукова, 1974; Горбунов, Туник, 1969; Горбунова, 1961; Градусов, 1961, 1963, 1976; Градусов, Таргульян, 1962; Градусов, Урушадзе, 1968; Грати, 1966; Григорян, 1969; Дикарев, 1970; Зверева, 1964б; Золотарева, 1969; Зонн, 1971, 1974; Зырин, Корнблюм, 1971; Зырин и др., 1973; Ковалинич, 1969; Ковда, 1973; Кожеков, 1962; Корнблюм, 1966; Корнблюм, Любимова, 1972; Куковский, 1958; Лабенец, 1964, 1968; Лисица, 1970; Лисица, Тихонов, 1969; Манучаров, 1971; Марченко, 1956; Мачева, 1961; Минашина, Градусов, 1973; Михайлова, Градусов, 1969; Молодцов, 1961; Овчинников, Соколова, Таргульян, 1973; Панов, Гончарова, 1968; Петров, 1967; Половицкий, Стрельченко, Володин, 1969; Ратеев, 1952; Родионов, Градусов, 1967; Роде, 1938; Росликова, 1963; Рубилина, 1975; Седлецкий, 1945; Скорнякова, Петелин, 1967; Соколова, Белоусова, 1974; Султанбаев, 1970; Тихонов, 1966; Тихонов, Ярошевич, 1969; Травникова, 1968; Туник, 1970; Турсунов, 1970; Уивер, 1962а; Филатова, Горбунов, 1974; Целищева, Градусов, 1969; Чакветадзе, 1964; Чижикова, 1967; Чухров, 1970; Шарошкина, Горбунов, 1967; Путеводитель почвенной экскурсии Москва — Херсон, 1964; Бобровицкий, 1974; Роде, Феофарова, 1955; Ромашкевич, 1959, 1974; Al-Rawi, 1969; Alexander, Hendricks, Nelson, 1939; Aomine, 1968; Hofmann, 1956; Jackson, 1959, 1963, 1965, 1968; Kanno, 1956, 1968; Marshall, 1964; Mitchell, 1968; Monaterio, 1960; Rich, Thomas, 1961; Sanches, Furtado, 1968; Sudo, 1956; Mac-Ewan, Ruiz-Amil, 1975).

Особенность большинства работ состоит в изучении минералогического состава илистой фракции почв, но для решения генетических вопросов следует изучать различные по размерности фракции. Минералы фракций <1—2 мкм генетически связаны с минералами фракций >1—2 мкм, галлуазит, палыгорскит, каолинит присутствуют не только в иле, но преимущественно во фракциях пыли. Заслуживает сожаления различное понимание термина «илистая фракция». Одни авторы за ил принимают фракцию <1 мкм, другие <2 мкм. Такое различие не позволяет делать сравнение одних данных с другими. Кроме того, принят различный интервал между соседними фракциями. В СССР принят неравномерный интервал между фракциями: 0,001; 0,005; 0,01 мм, а в ряде стран равномерный: одна фракция от другой отличается коэффициентом три: 0,002; 0,006; 0,02 мм. Очень редко определяется содержание аморфных SiO_2 и R_2O_5, хотя они являются индикатором разрушения минералов и исходными компонентами для синтеза новых минералов.

Специфика почвенных объектов мешает применению формулы Стокса для определения скорости падения частиц. В ней имеются следующие допуски: 1. Механические частицы якобы имеют форму, близкую к шарообразной. На самом же деле глинистые минералы имеют форму пластинок, иголок, редко шаров. 2. Формула Стокса применима для разделения частиц >50 мк, 3. В формуле есть величина η — вязкость суспензии. Эта величина считается постоянной, а на самом деле она меняется в зависимости от содержания набухающих и ненабухающих минералов. 4. Принимают, что почвенные частицы имеют удельный вес около 2,5. На самом деле эта величина меняется в воде, особенно у набухающих минералов. Ввиду таких допусков следовало бы данные механического состава изобразить в форме кривых непрерывного распределения фракций в координатах: размер фракции — вес фракций.

Из литературы известно две точки зрения на закономерности распространения минералов. Согласно мнению одних исследователей распространение глинистых минералов соответствует природным зонам и типам почв. По мнению других строгой приуроченности глинистых минералов к зонам и типам почв не существует.

Зональное распределение почв обусловлено тем, что ведущим фактором образования является биоклиматический, что сказывается на растительности и содержании гумуса, мощности гумусового горизонта, групповом составе органических веществ. Для распространения и образования минералов имеют значение различные факторы: порода, климат, растительность, возраст, рельеф, деятельность человека. Если принять эту концепцию, то зональность распространения глинистых минералов можно обнаружить лишь при сравнении резко различных условий, например почв зоны влажных субтропиков и степной. Для

почв первой зоны характерным является присутствие каолинита, гетита, небольшого количества гиббсита, гидрослюд, иногда галлуазита, смешаннослойного монтмориллонит-каолинита, для второй — гидрослюды-монтмориллонита смешаннослойного, хлорита, незначительного количества каолинита.

Присутствие тех или иных ассоциаций минералов в генетических горизонтах обусловлено различными причинами: 1) унаследованностью минералов от породы, 2) образованием одних минералов в результате трансформации других путем аградации и деградации, 3) синтезом из растворов и аморфных веществ, 4) перемещением минералов и сегрегацией в почвенном профиле, 5) переотложением пород и минералов водой и ветром.

Рассмотрим каждую из причин. Почвы, как правило, всегда содержат все или часть минералов, присутствующих в породах. Почвообразование оказывает свое влияние, но редко полностью изменяет минералогическую ассоциацию. Если порода содержала аморфную фазу, из нее могут образоваться кристаллические минералы: так образуется монтмориллонит из вулканического стекла.

Почвы, образовавшиеся на элювии гранита или базальта, почти всегда содержат вторичные минералы со сходной структурой первичных минералов. Исключением являются латериты и некоторые красноземы, в которых могут быть минералы, отсутствующие в породах, что объясняется большим возрастом пород и интенсивным воздействием на них биоклиматических факторов. В почвах на осадочных четвертичных породах всегда можно обнаружить гидрослюды, монтмориллонит, хлориты, каолинит, кварц, которые были в породах. Часть минералов образует смешаннослойные компоненты, но они могли быть и в породе, т. е. сформироваться до образования почв.

Одна из особенностей осадочных пород состоит в том, что они неоднородны. Пестрота может быть видимой и скрытой, замаскированной. По этой причине не всегда можно почвообразующую породу принимать за эталон сравнения. Пестрота особенно хорошо прослеживается в породах промышленных карьеров, в почвах дельт рек, конусов выноса, на водоразделах и в понижениях. Так как образование глинистых минералов происходило и до формирования почв, то иногда трудно выявить влияние почвообразования на изменение минералов.

Ввиду многообразия факторов образования и происхождения минералов распространение их не подчиняется строгой зональности. Можно обнаружить одни и те же минералы в различных типах почв и различные минералы в почвах одного типа. Во фракциях >1—2 мкм почти всегда присутствует кварц, полевые шпаты, слюды, гидрослюды, хлориты, пироксены, амфиболы; во фракциях <1—2 мкм — гидрослюды, иногда вермикулит, хлорит, каолинит, монтмориллонит, аллофаны и неупорядоченные смешаннослойные минералы с переходной от 2 : 1 и 2 : 1 : 1 струк-

турой: гидрослюды — монтмориллонит, гидрослюда-вермикулит, гидрослюда-хлорит, монтмориллонит-хлорит и др. В последнее время появились сведения об обнаружении смешаннослойных минералов монтмориллонит-каолинит (Дриц, 1976; Дьяконов, Куликова, 1975). Реже встречаются палыгорскит, цеолиты, галлуазит, пирит. Эти минералы обнаружены в различных фракциях.

Количественное распределение высокодисперсных минералов в профилях почв может быть равномерным и неравномерным. Такая же закономерность наблюдается в распределении минералов-солей и несиликатных аморфных веществ SiO_2, R_2O_3. Аморфные вещества образуются на месте при растворении слоистых, каркасных, цепочечных алюмо- и феррисиликатов, или приносятся со стороны. Неравномерное распределение минералов часто обусловливается наложением почвообразовательного процесса на породу, хотя пестрота может быть и в самой породе.

Приведем примеры влияния различных факторов на образование отдельных минералов и их ассоциаций. Чем больше возраст породы, тем больше в ней минералов каолинитовой группы. Однако ведущим фактором его образования является не только возраст, но и промывной режим, реакция среды. Большое значение имеют также порода, состав, структура и степень дисперсности первичных и вторичных минералов. Ввиду многообразия причин каолинит (иногда вместе с галлуазитом) встречается почти в каждой почве, но в значительном количестве — в красноземах и латеритах. Спутниками каолинита, галлуазита могут являться минералы с переходной от 2 : 1 и 2 : 1 : 1 структурой, гетит, гиббсит, несиликатные полуторные окислы, иногда кварц (Зырин и др., 1973; Горбунов, 1954; Горбунов, Дзядевич, 1975).

Количественное соотношение минералов может быть различным, что зависит от исходной породы. Например, в красноземах одни авторы обнаружили в качестве преобладающих минералы с переходной от 2 : 1 и 2 : 1 : 1 структурой, другие — преобладание каолинита, галлуазита и гетита, а на элювии гранита в значительном количестве гидрослюды, минералы каолинитовой группы, хлорит и небольшую примесь гетита, кварца, несиликатных полуторных окислов.

Соотношение минералов в профиле почв изменяется в зависимости от характера почвообразования и структуры почвенного покрова.

Например, в солонцах количество высокодисперсных минералов, особенно монтмориллонита, в иллювиальном горизонте больше, а гидрослюд меньше, но такая закономерность наблюдается не всегда. Приведем примеры минералогических ассоциаций в почвах (табл. 31) и рентгендифрактограммы илистой фракции (рис. 28).

Таблица 31. Минералогический состав фракций <1—2 мкм главнейших типов почв

Почва и порода	Минералы: слева направо в убывающем количестве
Дерново-подзолистая на ледниковых глинах	Гидрослюды, каолинит, вермикулит, хлорит, кварц. Книзу количество гидрослюд увеличивается, а каолинита и хлорита уменьшается; R_2O_3
Дерново-подзолистая на карбонатной породе	Монтмориллонит, гидрослюды, каолинит, хлорит, кварц. Количество минералов по профилю довольно равномерное.
Дерново-подзолистая на покровном суглинке	Гидрослюда, гидрослюда-монтмориллонит смешанно-слойные, содержание монтмориллонита книзу увеличивается; хлорит, кварц, R_2O_3
Дерново-подзолистая на элювии гранитов	Гидрослюда, каолинит, монтмориллонит, хлорит, кварц, R_2O_3. Иногда смешаннослойные 10 и 14 Å минералы
Бурая лесная на валунной супеси	Вермикулит, гидрослюда, каолинит, хлорит. Хлорит-гидрослюда смешаннослойные, кварц, R_2O_3
Бурая лесная на ледниковых песках	Гидрослюда, каолинит, вермикулит, хлорит, кварц.
Серая лесная на покровных суглинках	Гидрослюда, гидрослюда-монтмориллонит смешанно-слойные, монтмориллонит, кварц, хлорит, R_2O_3
Чернозем на элювии мела	Карбонаты, гидрослюды, иногда цеолиты, палыгорскит
Чернозем на песчаной породе	Гидрослюды, кварц
Чернозем на красно-бурой древней глине	Гидрослюды, каолинит, монтмориллонит, кварц, R_2O_3, иногда смешаннослойные 10 и 14 Å минералы
Солонцы различных зон	В зависимости от пород и климатической зоны: а) монтмориллонит, гидрослюда; б) гидрослюда, монтмориллонит; в) монтмориллонит, хлорит; г) гидрослюда, хлорит; почти всегда присутствуют в небольшом количестве хлорит, каолинит, иногда цеолиты; встречаются солонцы с преобладанием каолинита. Количество монтмориллонита в иллювиальном горизонте увеличивается, а гидрослюд уменьшается. Гидрослюдами обогащен верхний горизонт, иногда смешаннослойные 10 и 14 Å минералы
Серозем на лёссе, такыры	Гидрослюды, монтмориллониты, хлорит, иногда каолинит, палыгорскит; иногда смешаннослойные 10 и 14 Å минералы, кварц.
Краснозем на элювии андезито-базальта и базальта	Каолинит, гетит, хлорит, гиббсит, иногда хлорит-гидрослюда смешаннослойные, иногда монтмориллонит-каолинит смешаннослойные, R_2O_3
Краснозем на элювии гранита	Гидрослюда, каолинит, гетит, гиббсит, иногда хлорит, аморфные R_2O_3, кварц
Латерит на элювии базальта	Каолинит, гетит, гиббсит, аморфные R_2O_3

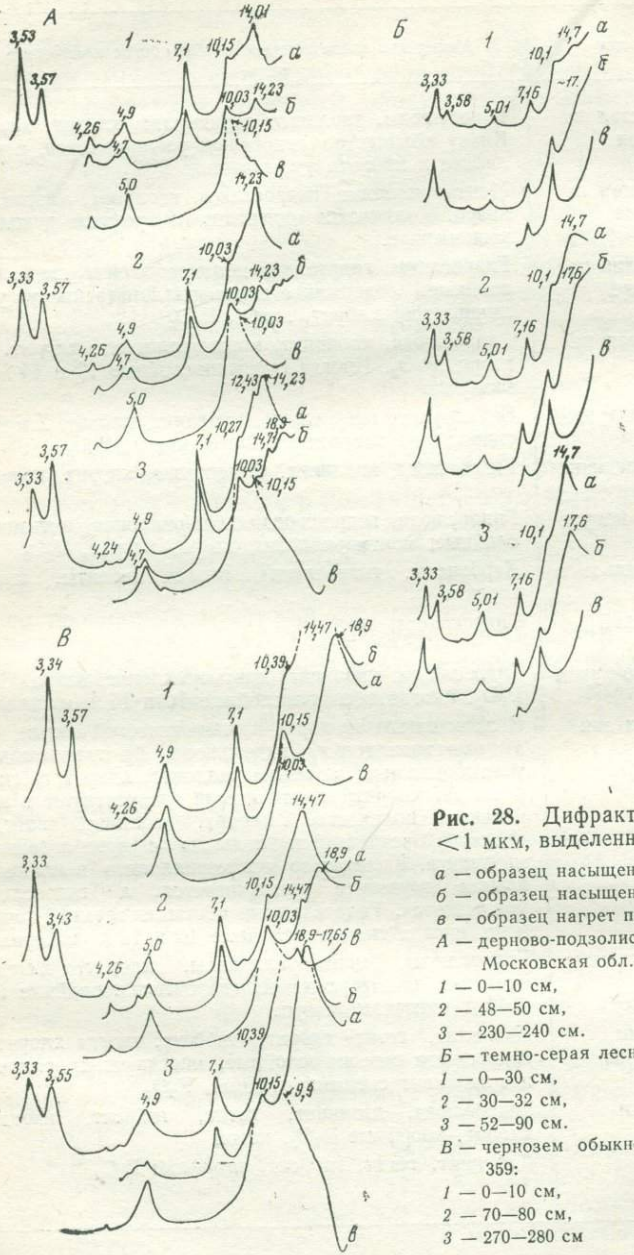


Рис. 28. Дифрактограммы фракций <1 мкм, выделенных из разных почв.

а — образец насыщен Mg,
б — образец насыщен глицерином,
в — образец нагрет при 550°.
А — дерново-подзолистая почва, Снигири, Московская обл.:
1 — 0—10 см,
2 — 48—50 см,
3 — 230—240 см.
Б — темно-серая лесная почва, Каширa:
1 — 0—30 см,
2 — 30—32 см,
3 — 52—90 см.
В — чернозем обыкновенный. Курск, разр. 359:
1 — 0—10 см,
2 — 70—80 см,
3 — 270—280 см

В верхнем A_2 горизонте дерново-подзолистой почвы преобладают хлорит и гидрослюды, затем следуют каолинит, кварц. В иллювиальном горизонте присутствует та же ассоциация минералов, но количество хлорита резко возрастает. В горизонте С на глубине 230 см в заметном количестве присутствуют смешаннослойные минералы: монтмориллонит-гидрослюда и хлорит-гидрослюда. В темно-серой лесной почве по всему профилю найдены монтмориллонит, гидрослюда, незначительное количество каолинита. В черноземе обнаружены монтмориллонит, гидрослюда, небольшое количество каолинита и кварца. Монтмориллонит с гидрослюдой образует смешаннослойный минерал, но количество монтмориллонитового компонента мало́.

Такие ассоциации не являются абсолютно строгими и постоянными. В зависимости от породы и влияния природных и антропогенных факторов возможны и другие ассоциации. Кроме того, если изучить фракцию $>1—2$ мкм, то изменится соотношение минералов, особенно хлорита и слюд (гидрослюд).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЧВ

■

СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНОЙ МИЦЕЛЛЫ

Так как глинистые и сопутствующие минералы имеют высокую степень дисперсности, их можно рассматривать как коллоиды. Для объяснения свойств почвенных коллоидов необходимо ознакомиться с их строением. Независимо от минералогического и химического состава в коллоидах следует различать следующие составные части. Коллоидная частица, вместе с находящимися на ее поверхности слоями ионов, называется коллоидной мицеллой (рис. 29). В водной среде мицеллы могут быть, хотя и не всегда разделены раствором, который называется межмицеллярным.

Внутренняя часть мицеллы называется ядром. В химическом отношении ядро представляет собой сложное соединение разного состава и имеет аморфное или кристаллическое строение. У минеральных почвенных коллоидов ядро состоит главным образом из алюмо-магниевых и других силикатов, а иногда из кремнекислоты, окислов железа и алюминия. Минеральные коллоиды обычно устойчивы и разрушаются лишь в течение длительного времени. Органические коллоиды состоят главным образом из гуминовых кислот и фульвокислот, протеинов, клетчатки и других сложных веществ. Органические коллоиды менее устойчивы и могут разлагаться и снова создаваться из продуктов разложения растений и животных.

На поверхности ядра коллоидов расположены два слоя, состоящие из двух противоположно заряженных ионов. Внутренние, т. е. находящиеся на ядре, ионы называются потенциалопределяющими, а внешние — компенсирующими. Границы, отделяющие потенциалопределяющие ионы от ядра и от компенсирующих ионов, показаны на рисунке жирными линиями (см. рис. 29). Потенциалопределяющие ионы почвенных коллоидов обычно имеют отрицательные электрические заряды, компенсирующие — положительные. Компенсирующие ионы в почвоведении называются обменными, или поглощенными катионами.

Значительная часть поглощенных катионов расположена рядом с потенциалопределяющими ионами. Эта часть образует неподвижный слой ионов. Небольшая часть поглощенных катионов, расположенных на некотором расстоянии от потенциалопределяющих ионов, образует так называемый диффузный слой. Внеш-

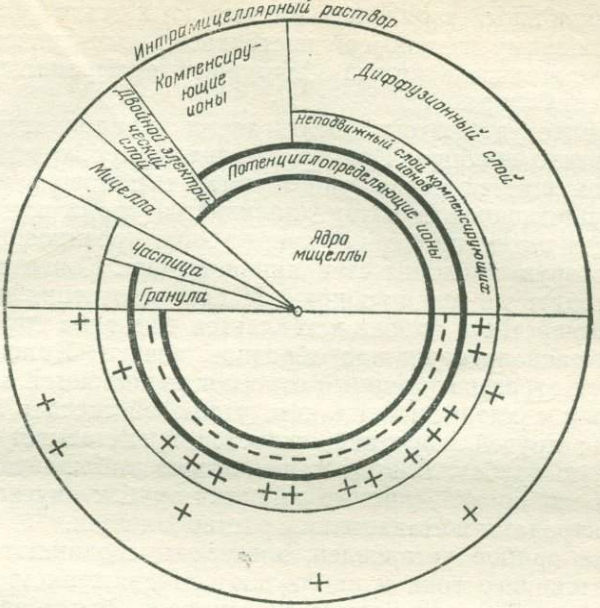


Рис. 29. Схема строения коллоидной мицеллы.

няя окружность обозначает границу мицеллы и одновременно границу диффузного слоя.

Ядро мицеллы вместе с потенциалопределяющими ионами называется гранулой; гранула вместе с неподвижным слоем компенсирующих ионов называется частицей. Число отрицательных зарядов у частиц (без учета ионов в диффузном слое) превышает число положительных. Следовательно, частица имеет отрицательный заряд.

Заряд коллоидов легко обнаружить следующим образом. Если коллоидный раствор поместить в согнутую трубку, в открытые концы которой опустить две пластинки, соединенные с источником постоянного электрического тока, то через короткий промежуток времени можно заметить, как возле одной из пластин будут накапливаться коллоидные частицы, а возле другой раствор станет прозрачным. В том случае, когда коллоидные частицы имеют отрицательный заряд, они будут двигаться к положительному полюсу, и наоборот. Перемещение частиц в электрическом поле называется электрофорезом.

Имеется и другой способ обнаружения заряда коллоидов, называемый электроосмосом. Этот способ обычно применяют для определения заряда у коллоидов почв и глин. Принцип метода электроосмоса состоит в том, что образец почвы остается неподвижным, а раствор (интермицеллярный раствор), имеющий

противоположный заряд по отношению к частицам, передвигается к одному из полюсов постоянного электрического тока. Движение жидкости можно обнаружить по перемещению ее мениска в капилляре.

Наиболее удобно определять заряд коллоидов с помощью специального прибора. Прибор состоит из пробирки, на дно которой помещается почва, уплотненная с помощью центрифуги. Перед уплотнением в почву наливается вода или почвенный раствор, а затем пробирка закрывается резиновой пробкой, через которую проходит стеклянная трубка. Конец трубки должен доходить до дна пробирки. После уплотнения почвы через второе отверстие в пробке вставляется еще одна трубка, конец которой располагается над образцом почвы. Каждая трубка имеет два отростка: длинный отросток заполняется агар-агаром, сваренным с хлористым калием, чтобы обеспечить электропроводность; другой, короткий, отросток представляет собой капиллярную трубку. В этом конце можно наблюдать движение мениска жидкости. Длинные отростки трубок опускаются вместе с электродами в стаканчики с раствором соли.

Когда прибор установлен, электроды соединяют с источником постоянного тока и наблюдают за движением жидкости в капиллярах. В одном капилляре жидкость будет передвигаться в одну сторону, в другом — в противоположную. Если жидкость движется к отрицательному полюсу, то она имеет положительный заряд, а почва — отрицательный. Чем больше заряд почвенных коллоидов, тем быстрее будет двигаться жидкость. Величина заряда коллоидов пропорциональна электрокинетическому потенциалу и определяется разницей между числом зарядов у частицы и раствора. Этот потенциал обозначается греческой буквой ζ и называется дзета-потенциалом, а разность зарядов гранулы и раствора (интермицеллярной жидкости) называют термодинамическим или полным потенциалом и обозначают ε.

На рис. 30 уровень потенциала гранулы соответствует отрезку $a—b$, раствора $m—m_1$; уровни дзета-потенциала для одного диффузного слоя соответствует $s—k$, другого $o—n$, а разность потенциалов соответственно через ε, ζ, ζ_1. Дзета-потенциал определяется по скорости движения интермицеллярного раствора в электроосмотическом приборе и вычисляется по известной формуле $\zeta = \frac{v4\pi\eta\varkappa}{tiD} \cdot 300^2$ вольт или $\zeta = 2{,}5 \cdot 10^6 \frac{\varkappa v}{i}$, где v/t объем жидкости, протекающий за единицу времени (см³/сек), η — вязкость жидкости, $\varkappa$ — удельная электропроводность, i — сила тока в ма, D — диэлектрическая постоянная. Электрокинетический потенциал в большинстве почв колеблется от 20 до 60 мв, в зависимости от природы коллоидов, поглощенных катионов, состава и концентрации солей в почвенном растворе. Число положительных и отрицательных зарядов в мицелле одинаково. Сле-

довательно, мицелла является электрически нейтральной, а заряд имеет только частица.

Диффузный слой ионов существует лишь во влажной почве. Если почва высыхает, то ионы диффузного слоя переходят в неподвижный слой. Количество ионов в диффузном слое и толщина этого слоя зависят от многих причин, в частности от химической природы молекул, находящихся на поверхности коллоидов, от диссоциации или распада их на ионы, от реакции среды, влажности почвы, концентрации почвенного раствора и др.

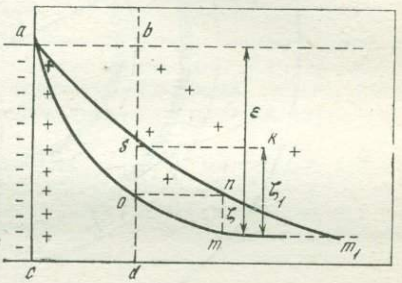


Рис. 30. Изменение электрокинетического потенциала с изменением толщины диффузного слоя.

Даже незначительное количество катионов в диффузном слое оказывает большое влияние на свойства почвы. Чем больше диффузный слой, тем выше заряд коллоидных частиц, и наоборот. Если заряд коллоидных частиц высокий, то они отталкиваются одна от другой, и такая почва расплывается в воде, становится вязкой и липкой. Структурная почва имеет коллоидные частицы с небольшим зарядом, что благоприятно влияет на их агрофизические свойства: почва не заплывает, тонкие фракции почв не передвигаются по профилю, вода легко проникает по порам между структурными агрегатами.

На рис. 31 изображены схемы строения отрицательно заряженных коллоидов. Рисунок построен аналогично разработанной выше схеме строения мицеллы, поэтому сделаем лишь небольшие пояснения. Каждая схема разбита на три сектора. В одном секторе приведены названия слоев коллоидной мицеллы, в другом указаны химические группы и ионы, расположенные на поверхности коллоидов, в третьем приводится число зарядов без указания ионов. У положительно заряженной гидроокиси железа компенсирующими ионами являются отрицательно заряженные анионы, например ионы хлора, тогда как у гуминовой кислоты и кремнекислоты компенсирующими ионами являются катионы.

Электрокинетические явления, наблюдаемые при передвижении твердой или жидкой фаз, классифицируют (Антропов, 1975) по их особенностям и причинам возникновения (табл. 32). Почвенные коллоиды бывают аморфными, кристаллическими и переходными.

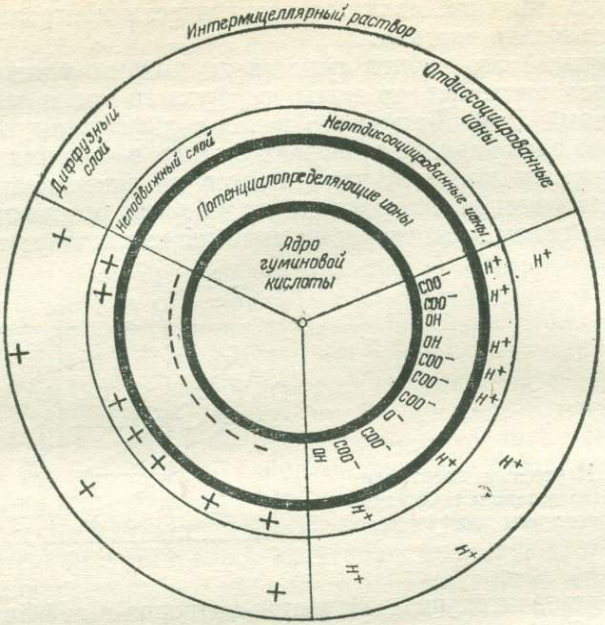


Рис. 31. Схема строения мицеллы гуминовой кислоты

Аморфные коллоиды, как правило, имеют большую поверхность и легче вступают во взаимодействие с водой, солями и друг с другом. Кристаллические коллоиды имеют меньшую поверхность и труднее взаимодействуют с водой, солями и другими коллоидами. Однако это различие проявляется у разных коллоидов по-разному. Например, в монтмориллоните имеется большое расстояние между слоями решетки, и вода легко проникает внутрь кристаллов. В каолините слои решетки расположены на близком расстоянии, и вода не проникает внутрь кристалла. Свежеосажденная гидроокись железа в аморфном состоянии поглощает много фосфат-ионов; после окристаллизации ее, а следовательно уменьшения поверхности, поглощение фосфора уменьшается.

Обмен катионов протекает главным образом на поверхности коллоидов.

Некоторые коллоиды имеют не только внешнюю, но и внутреннюю поверхность, т. е. внутри макромицеллы могут быть микромицеллы, которые по своему строению и составу имеют специфические черты. Внутренняя поверхность развита у набухающих минералов, например монтмориллонита, бейделлита, вермикулита. Благодаря внешней и внутренней поверхности суммарная поверхность достигает огромных величин. На-

Таблица 32. Классификация электрокинетических явлений

Явление	Сущность явления и его особенности	Причина явления
Электроосмос	Движение жидкости относительно твердого тела (капилляр, система капилляров или пористое тело)	Приложенное извне электрическое напряжение
Электрофорез	Движение частиц твердого тела, диспергированных в жидкости	Приложенное извне электрическое напряжение
Потенциал течения	Появление разности потенциалов между точками, расположенными в различных участках по направлению течения жидкости	Перемещение жидкости относительно твердого тела (капилляр, система капилляров, пористое тело)
Потенциал седиментации (осаждения)	Появление разности потенциалов между точками, находящимися на различных высотах столба жидкости, в которой взвешены диспергированные твердые частицы	Оседание твердых частиц, взвешенных в жидкости (перемещение твердых частиц относительно жидкой фазы)

пример, поверхность 1 *г* монтмориллонита достигает 100—500 м², что резко сказывается на его поглотительной способности.

Так как далее придется неоднократно говорить об аморфных и кристаллических веществах, то следует несколько подробнее разъяснить значение этих терминов. Аморфными называются такие тела, которые во всех направлениях имеют одинаковые свойства (твердость, теплопроводность, электропроводность, оптические свойства и пр.). Аморфные тела иначе называются изотропными. К ним относятся опал, аллофан, свежеосажденные полуторные окислы, многие органические вещества.

В кристаллических телах свойства будут различными в зависимости от направления, в котором свойство измеряется, т. е. они анизотропны. Например, кристаллы слюды в одном направлении раскалываются легко, в другом — трудно, т. е. в различных направлениях обладают различной механической прочностью. Указанная разница объясняется различием в строении аморфных и кристаллических тел. В аморфных телах нет строго регулярного расположения атомов, ионов и молекул, поэтому они не имеют определенной внешней формы. В кристаллических же телах молекулы или ионы расположены относительно друг друга строго закономерно, образуя так называемую пространственную решетку.

Выше мы рассмотрели строение коллоидов, имеющих однородный и определенный химический состав. В почвах коллоиды состоят из смеси различных химических соединений или в виде

пленок покрывают крупные частицы почвы. Например, гидроокись железа может находиться в смеси или в химической связи с органическими веществами. На зернах кварцевого песка могут осаждаться пленки гуминовой кислоты, гидроокиси железа и алюминия. Иногда коллоидные пленки, несмотря на ничтожную толщину, очень сильно влияют на свойства почв.

СОСТОЯНИЕ ПОЧВЕННЫХ КОЛЛОИДОВ

Если твердые коллоидные частицы почвы распределены в большом объеме воды и разделены одна от другой, то такое состояние коллоидов называется золем или, точнее, гидрозолем. В данном случае воду называют дисперсионной средой, а распределенные в ней твердые частицы — дисперсной фазой.

Раздельное существование коллоидных частиц в состоянии золя обусловливается двумя причинами: электрическим зарядом (электрокинетическим потенциалом) и наличием водной оболочки на поверхности частиц. Электрический заряд способствует взаимному отталкиванию коллоидных частиц, а водная оболочка препятствует слипанию их при столкновении. В природе можно встретить разнообразные случаи сочетаний среды и фазы. Например, дым представляет собой коллоидную систему, в которой дисперсионной средой является воздух, а дисперсной фазой — частицы углерода. В некоторых драгоценных камнях дисперсионной средой является твердое тело — кварц, дисперсной фазой — коллоидно-раздробленные твердые частицы хрома, железа, золота и др. В мутной воде рек и оросительных каналов дисперсная фаза представлена твердыми почвенными частицами, а дисперсионная среда — водой.

В результате высушивания, добавления солей и просто долгого хранения золя заряд и водная пленка коллоидных частиц уменьшаются, вследствие чего они могут соединиться друг с другом и образовать рыхлую массу хлопьевидного осадка. Процесс соединения (склеивания) коллоидных частиц называется коагуляцией, а следующее за ним осаждение — седиментацией. Минимальная концентрация солей, при которой наступает коагуляция коллоидов, называется порогом коагуляции. Имеет место и обратный процесс, т. е. переход геля в золь — пептизация. Но не всякие коллоиды могут легко переходить из состояния геля в золь. В природе много таких коллоидов, которые трудно перевести в состояние золя.

По количеству воды, которое удерживается коллоидами, последние условно разделяют на две группы: гидрофильные и гидрофобные. Первые удерживают большое количество воды, т. е. гидратация их большая, поэтому для коагуляции необходимо отнять воду от коллоидов путем добавления к ним спирта или концентрированного раствора соли. Гидрофобные коллоиды содержат небольшое количество воды и их можно коагулировать

раствором соли слабой концентрации. Примерами гидрофильных коллоидов могут служить желатин, клей, некоторые органические вещества, встречающиеся в почвах, минералы монтмориллонитовой группы. Из гидрофобных коллоидов можно назвать гидроокись железа, минералы каолинитовой группы.

По мере диспергирования и измельчения твердых коллоидных частиц гидратация их возрастает и они становятся более гидрофильными, чем до измельчения. Следовательно, деление коллоидов на гидрофобные и гидрофильные относительно.

Состояние коллоидов в форме геля распространено в природе. В почве коллоиды также находятся преимущественно в состоянии геля. Во влажной почве обычно лишь небольшая часть коллоидов находится в состоянии золя. Гели при высушивании склеиваются с крупными песчаными или пылеватыми частицами, образуя структурные агрегаты разного размера. Если гели не растворяются в воде и не переходят опять в состояние золя, то образующиеся при их высыхании структурные отдельности называются водопрочными. Водопрочной структурой обладают многие черноземы. Если гели в воде переходят хотя бы частично в состояние золя, то почвенные агрегаты расплываются, а почва становится бесструктурной.

В почвах постоянно происходят изменения количества коллоидов и переход части коллоидов из одного состояния в другое. Наиболее быстрое изменение происходит с органическими коллоидами. Часть остатков растительности при разложении образует гумус, который имеет коллоидную природу и служит источником обогащения почвы коллоидами. На орошаемых почвах накопление илистых и коллоидных частиц происходит вследствие привноса их с поливной водой.

Под влиянием периодического высушивания почвы, нагревания, увлажнения, промораживания, изменения реакции среды и других причин органические и минеральные коллоиды сильно изменяются. Установлено, что высушивание, нагревание и промораживание способствуют переходу почвенных золей в гели. Некоторые органические коллоиды способствуют переходу в золи минеральных коллоидов, например при образовании органожелезистых соединений, вследствие чего последние могут переноситься водой по почвенному профилю. Изменение в поглощающем комплексе также сказывается на состоянии коллоидов. Например, насыщение поглощающего комплекса натрием способствует образованию золей, распылению почвы, увеличению заряда почвенных коллоидов и гидратации. Замещение натрия кальцием, наоборот, способствует переходу золей в гели и образованию водопрочной структуры.

Реакция почвы также влияет на состояние коллоидов. Так, кислая реакция способствует растворению некоторых коллоидов, например, гидроокиси алюминия; щелочная реакция способствует выпадению осадков коллоидов полуторных окислов и

переходу в состояние золя органических и некоторых минеральных коллоидов. Золи, несмотря на их малое содержание в почве в сравнении с гелями, сильно влияют на свойства почвы. Заполняя промежутки между крупными частицами почвы, коллоиды могут уменьшать проницаемость воды и воздуха в почву.

В сельскохозяйственной практике пептизация почв имеет отрицательные последствия. Хорошо известно, что почву рекомендуют пахать в спелом состоянии, когда она не сильно прилипает к орудиям. Эта рекомендация вполне обоснована с точки зрения учения о свойствах коллоидов. Если лемех плуга или зубья бороны будут раздвигать почву, имеющую слишком высокую влажность, то их действие станет аналогично механическому дезагрегированию гелей, т. е. разрушению структуры.

Укажем еще на один пример неблагоприятного влияния пептизации на почву. При устройстве коллекторных каналов инженеры пытались использовать взрывчатые вещества. Однако при взрыве происходит разрушение структурного состояния почвы, что приводит к переходу гелей в золи. Коллоиды в состоянии золей заполняют промежутки между почвенными комочками и уменьшают водопроницаемость почвы. Поэтому взрывной способ не всегда пригоден, так как скорость фильтрации воды через стенки канала, созданного таким образом, небольшая и, кроме того, на стенках наблюдаются оползневые явления. Взрывной способ можно применять лишь в том случае, когда почва имеет небольшую влажность, и в сочетании с последующей за взрывом работой экскаватора, с помощью которого следует убрать обесструктуренную пептизированную часть почвы.

К особому виду коагуляции относится тиксотропия. Подробно это свойство описано ниже (стр. 262). Коллоиды изменяются и без видимых причин: стареют. Под старением понимают самопроизвольное, направленное в сторону увеличения пассивности коллоидной системы в отношении внешних воздействий и превращения. Старение не сопровождается изменением химического и минералогического состава, но свойства изменяются резко: коллоиды становятся более гидрофобными, коагулируют, утрачивают связь с дисперсионной средой, степень дисперсности уменьшается, частицы ориентируются, иногда кристаллизуются, адсорбция понижается.

Коллоидные мицеллы находятся в непрерывном движении; при этом они сталкиваются и слипаются одна с другой, что приводит к выпадению их в осадок. Большая гидрофильность и низкая концентрация коллоидов уменьшают вероятность столкновения коллоидных мицелл, поэтому процесс старения замедляется. Гидрофобность и высокая концентрация, наоборот, ускоряют этот процесс.

Старение некоторых коллоидов, кроме указанных причин, вызывается окисляющим действием кислорода воздуха. В почвах

это явление наблюдается при переходе закисного железа в окисное, а также при окислении органических коллоидов. Ускоряет старение действие света, особенно ультрафиолетовых лучей.

ПОГЛОЩЕНИЕ КАТИОНОВ ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ И ПОЧВАМИ

Под поглотительной способностью почв понимают ее свойство поглощать различные твердые, жидкие и газообразные вещества или увеличивать их концентрацию у поверхности коллоидов.

Почвенные коллоиды имеют ряд особенностей. Прежде всего следует отметить их полидисперсность, т. е. разнообразие размеров и форм. Вторая особенность заключается в том, что коллоиды состоят из органических и минеральных веществ и продуктов их взаимодействия. Не только органические вещества, но и организмы и корни растений в силу их коллоидной природы обладают поглотительной способностью, при этом они поглощают преимущественно одни вещества, в меньшей степени — другие, т. е. обладают избирательной поглотительной способностью. Небольшая часть почвенных коллоидов имеет амфолитоидные свойства, т. е. коллоиды ведут себя как кислоты или как щелочи, в зависимости от реакции среды, и могут поглощать либо катионы, либо анионы (Маттсон, 1938).

Поглотительная способность почв имеет огромное значение для сельского хозяйства, на нее обратили внимание задолго до выяснения причин этого явления. Первые наблюдения за поглощением почвой навозной жижи были сделаны около 150 лет назад. Тогда же было высказано предположение, что поглощенные почвой вещества постепенно усваиваются растениями в процессе их роста. В середине прошлого столетия проводились специальные опыты по изучению поглощения почвами различных солей и удобрений. Было установлено, что почвы поглощают из солей основания, выделяя взамен поглощенных такое же количество других оснований, т. е. происходит катионный обмен между почвой и раствором. Процесс этот обратимый, и обмен происходит в эквивалентных количествах.

Наиболее важные исследования поглотительной способности почв принадлежат К. К. Гедройцу. Его работы тесно связаны с практикой сельского хозяйства и с решением вопросов происхождения почв. К. К. Гедройц разработал методику определения поглотительной способности почв, изучил прочность поглощения, процессы катионного обмена между почвой и растениями, выяснил образование солонцовых почв и разработал теорию их мелиорации с помощью гипсования. Изучив поглощающий комплекс кислых (подзолистых) почв, К. К. Гедройц обосновал известкование этих почв и объяснил причины разложения фосфоритов в кислых почвах.

Начиная с экспедиций В. В. Докучаева каждое обследование почв включает определение их поглотительной способности. Один из сотрудников В. В. Докучаева — Бараков в 1886 г. писал, что поглотительная способность почв должна быть важным оценочным признаком при разделении почв на группы.

Виды поглотительной способности почв

В зависимости от того, какова непосредственная причина поглощения, К. К. Гедройц предложил различать пять видов поглотительной способности почв: 1) механическую; 2) физико-химическую; 3) химическую; 4) физическую; 5) биологическую. Под механической поглотительной способностью следует понимать способность почвы задерживать мелкие частицы другого вещества в своих порах, например поглощать взвешенные в воде мелкие частицы глины, остатки органических веществ, водоросли и т. п. Этот вид поглощения широко распространен в природе. Каждый знает, что во время дождя по поверхности почвы текут мутные воды, но после просачивания через почву вода становится почти прозрачной (вода колодцев и родников). В солонцовых почвах обычно можно наблюдать уплотненный слой, состоящий из скопления тонких частиц, механически поглощенных почвой.

Физико-химическая, или обменная поглотительная способность — обмен катионов почвы на катионы раствора в поглощающем комплексе по следующей схеме:

$$ПCa + 2NH_4Cl = П(NH_4)_2 + CaCl_2,$$

где ПСа обозначает почвенные коллоиды, содержащие поглощенный кальций. Аммоний в эквивалентном количестве обменивается на кальций.

В почве физико-химическое поглощение происходит при изменении влажности, внесении удобрений, подъеме и опускании грунтовых вод, орошении и т. п. Малейшее изменение в составе и концентрации почвенного раствора вызывает изменение и в составе поглощенных катионов. Следовательно, между почвенным поглощающим комплексом и почвенным раствором существует постоянное взаимодействие. Каждая разновидность почвы характеризуется определенным составом и количеством катионов поглощающего комплекса.

Химической поглотительной способностью называют такое поглощение, которое сопровождается образованием в почве труднорастворимых солей из легкорастворимых (образование в почве гипса при взаимодействии сернокислого натрия с хлористым кальцием; фосфорнокислого кальция при взаимодействии хлористого кальция с фосфорнокислым натрием; фосфатов железа и алюминия и т. п.).

Под физической поглотительной способностью понимают увеличение концентрации молекул различных веществ у поверхнос-

ти коллоидов. Таким способом поглощаются молекулы некоторых органических веществ. Иногда принимают за физическую поглотительную способность два явления: физико-химическое и химическое поглощение. Например, молекулы фосфорнокислого калия могут поглощаться почвой. При внимательном рассмотрении причин поглощения нетрудно обнаружить, что в этом случае мы имеем дело не с физическим поглощением целых молекул, а с физико-химическим и химическим поглощением ионов. Рассмотрим подробно этот пример. Калий из фосфорнокислого калия поглощается физико-химически, т. е. он обменивается на кальций согласно уравнению:

$$\Pi Ca^{2+} + 2K^{+} = \Pi K_2^{+} + Ca^{2+}.$$

Вытесненный кальций с фосфорной кислотой образует нерастворимый осадок, т. е. происходит химическое поглощение фосфат-ионов. Таким образом, одновременно протекают два процесса.

К. К. Гедройц к физической поглотительной способности относил поглощение почвой щелочи. Однако и в этом случае происходит более сложный процесс. Щелочь, например едкий калий, состоит из катиона калия и гидроксильного аниона. Гидроксильные анионы могут поглощаться почвенными коллоидами дополнительно (реагируя, например, с H^{+}), а катион, в данном примере калий, поглотится вследствие обмена на иные катионы, например на кальций.

Под биологической поглотительной способностью понимают способность микроорганизмов, населяющих почвы, поглощать различные элементы; калий, фосфор и др. Корни растений также обладают поглотительной способностью. Одновременно с поглощением и усвоением питательных веществ на поверхности микроорганизмов и корней растений происходит обмен катионов и анионов.

Поглощенные обменные и необменные катионы

Катионы, находящиеся в компенсирующем слое коллоидов, называются поглощенными; часть катионов располагается в неподвижном слое, а часть — в диффузном; некоторая часть катионов находится в межслоевом пространстве глинистых минералов. Последние могут быть обменными и частично необменными. Переходу обменных катионов в необменные способствует высушивание, так как при этом происходит уменьшение расстояний между слоями кристаллической решетки минералов. Такое явление наблюдается в разбухающих минералах, например монтмориллоните, вермикулите. Неразбухающие минералы, например гидрослюды, также могут содержать необменные катионы, так как они связываются сильными электрическими зарядами, расположенными на поверхности тетраэдрических

слоев. В монтмориллоните и других набухающих минералах электрические заряды меньше и локализованы в октаэдрических слоях, поэтому они слабее связывают катионы.

Сумма обменных катионов в почве иначе называется емкостью поглощения, или емкостью обмена катионов и выражается в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы. Емкость поглощения почв зависит от многих причин: содержания коллоидов и ила, минералогического состава, количества и качества органических веществ. Большую емкость поглощения имеют глинистые черноземы, так как они, как правило, содержат много минеральных и органических коллоидов. Небольшую емкость поглощения имеют дерново-подзолистые почвы, сероземы, красноземы. Вообще почвы, имеющие легкий механический состав (песчаные, щебнистые), а также почвы, богатые полуторными окислами, минералами каолинитовой группы, слюдами, имеют небольшую емкость поглощения.

Органические коллоиды почвы имеют емкость поглощения выше, чем минеральные (табл. 33). Например, емкость поглощения гуминовой кислоты приблизительно равна 350 мг-экв на 100 г, а емкость поглощения монтмориллонитовой глины 80—120 мг-экв на 100 г.

Таблица 33. Емкость поглощения органической и минеральной части почв

Почва	Гумус, %	Емкость, мг-экв на 100 г почвы		
		органической части	минеральной части	сумма
Сильноподзолистая	2,82	2,8	7,2	10,0
	0,66	0,9	5,2	6,1
Слабоподзолистая	5,29	11,9	14,6	26,5
	5,24	8,1	15,0	23,1
	2,10	0,5	18,5	19,0
Чернозем обыкновенный	7,20	31,2	25,6	56,8
	5,96	27,9	25,0	52,9
Каштановая	2,07	7,4	8,6	16,0
	1,60	6,0	11,3	17,3

Каждая почва содержит поглощенные кальций и магний. В кислых почвах (подзолистых, красноземах и желтоземах) кроме кальция и магния присутствуют поглощенные водород и алюминий. В черноземных почвах в поглощенном состоянии находятся кальций, магний, иногда натрий и аммоний. В заболоченных почвах кроме кальция и магния, могут присутствовать водород, алюминий и аммоний. В солонцовых почвах кроме кальция и магния всегда присутствуют также натрий, калий.

Поглощенные катионы обычно являются обменными, т. е. их можно заменить на другие катионы или вытеснить другими катионами, и лишь небольшая часть катионов является необменной. Обмен катионов поглощающего комплекса и раствора зависит от концентрации солей в растворе, степени диссоциации солей, активности ионов, валентности и атомного веса поглощенных катионов и катионов в растворе, механического состава почв, количества и качества минеральных и органических коллоидов.

Обменные катионы и свойства почв

Состав и количество поглощенных катионов сильно влияют на физические и химические свойства почв. Так, кальций и натрий имеют большое значение в структурообразовании: кальций, являясь хорошим коагулятором, способствует свертыванию почвенных коллоидов и образованию водопрочных структурных агрегатов. Противоположное действие оказывает натрий.

С переходом натрия в диффузный слой увеличивается заряд коллоидных частиц и они отталкиваются одна от другой. Одновременно вокруг натрия и коллоидов увеличивается водная

Таблица 34. Гидратация катионов в растворе

Ионы	Радиус негидратированных катионов, Å	Гидратация по Реми на 1 мг-экв ионов	Ионы	Радиус негидратированных катионов, Å	Гидратация по Реми на 1 мг-экв ионов
Li^+	0,78	12,6	NH_4^+	1,43	4,4
Na^+	0,98	8,4	Mg^{2+}	0,78	13,2
K^+	1,33	4,0	Ca^{2+}	1,06	10,0

пленка (табл. 34, рис. 32). Увеличение заряда и гидратации способствует пептизации коллоидов, а следовательно, почвы в воде. Обменный натрий в значительном количестве имеется в солонцах, в солонцеватых черноземах, в такырах, поэтому эти почвы обычно имеют водонепрочную структуру. Для улучшения солонцеватых почв в них вносят гипс, чтобы натрий в поглощающем комплексе заменить на кальций гипса.

Степень солонцеватости почв (по И. Н. Антипову-Каратаеву) зависит от содержания натрия (% от емкости поглощения):

Почвы	Содержание натрия
Несолонцеватые	<5
Слабосолонцеватые	5—10
Солонцеватые	10—20
Солонцы	>20

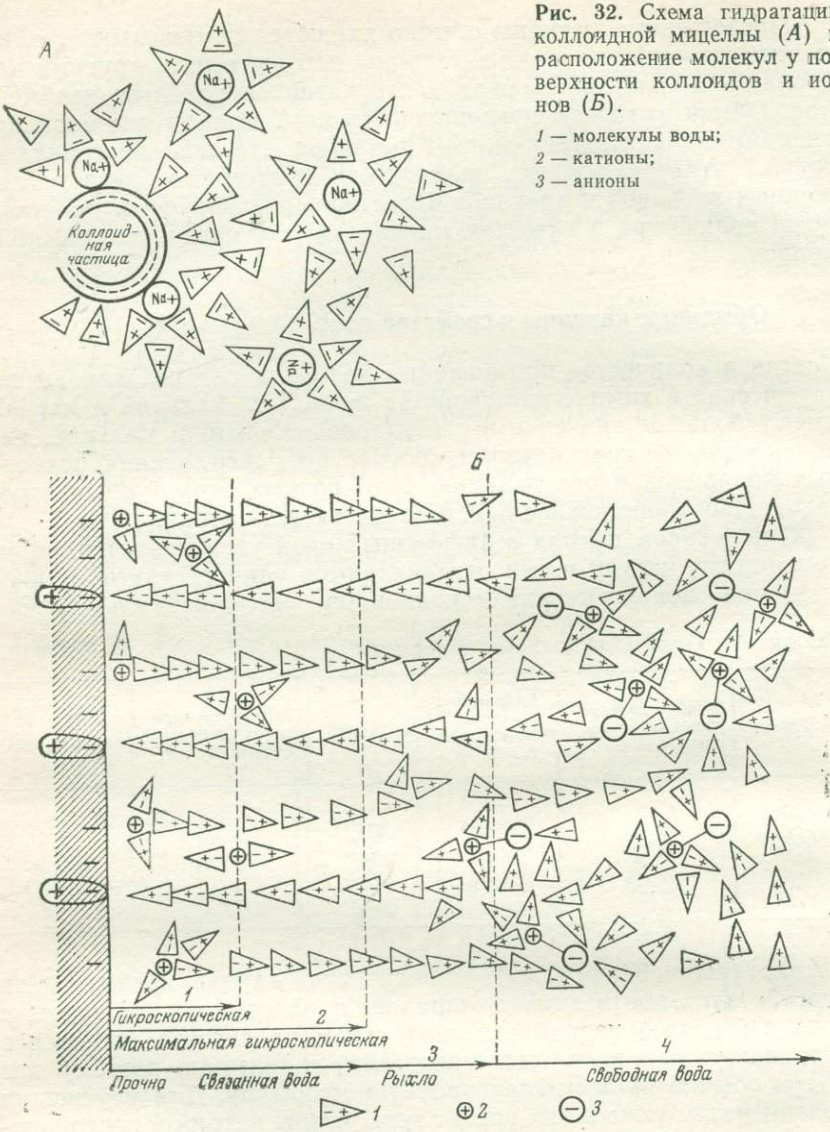


Рис. 32. Схема гидратации коллоидной мицеллы (*А*) и расположение молекул у поверхности коллоидов и ионов (*Б*).

1 — молекулы воды;
2 — катионы;
3 — анионы

В последние годы в СССР стали применять сверхглубокую пахоту солонцов для того, чтобы перенести гипс в пахотный слой. Этот способ улучшения солонцов называется самомелиорацией. Иногда гипс достают с помощью машин из нижних слоев почвы и перевозят их на солонцы, а образующиеся траншеи используют под пруды или занимают лесными посадками.

Поглощенный магний при небольшом содержании (до 15% от емкости поглощения) не оказывает неблагоприятного дейст-

вия на свойства почвы, но если поглощенного магния будет много, то, по мнению ряда ученых, этот катион может вызвать солонцеватость почв. Вопрос о магниевой солонцеватости почв является дискуссионным. Особая роль принадлежит поглощенным водороду и алюминию. Эти катионы определяют кислотность почвы.

Избыток поглощенного калия также может вызвать солонцеватость почв. В. Р. Вильямс считал, что калий способствует обесструктуриванию почвы. Но если принять во внимание, что калия обычно в почве мало и он потребляется растениями, то о вредном влиянии его на структуру думать не следует: наоборот, чаще приходится заботиться о внесении калийных удобрений.

В очень небольшом количестве в почвах встречается поглощенный аммоний. Он является одним из источников азотной пищи растений. Повышенное содержание аммония иногда указывает на недостаток в почве кислорода, что наблюдается при заболачивании. Аммоний является важной частью некоторых азотных удобрений. Он частично переходит в поглощающий комплекс и не вымывается из почвы водой.

Поглощенные кальций и магний, окиси алюминия и железа образуют с фосфат-ионами малорастворимые и нерастворимые соединения, что препятствует вымыванию из почвы фосфорнокислых солей. Избыток кальция и магния в почвенном поглощающем комплексе и в растворе делает часть фосфатов трудноусвояемыми для растений. Все это следует учитывать при внесении в почву фосфорных удобрений. Изменения свойств почвы в зависимости от поглощенных катионов и их соотношения приведены в табл. 35, 36.

Поглощенные катионы являются ближайшим резервом пищи растений. В результате обмена поглощенных катионов на катионы почвенного раствора, в частности на водород, выделяемый корнями растений, они переходят в раствор, из которого поглощаются растениями.

Как уже говорилось ранее, скорость поглощения катионов зависит от влажности. При уменьшении влажности почвы скорость поглощения уменьшается, и наоборот. Так, при влажности почвы, равной 75—100%, обмен аммония на поглощенный кальций в одном из наших опытов закончился в течение 10 дней.

Следует отметить неодинаковую энергию вхождения катионов в поглощающий комплекс. По энергии вхождения катионы располагаются в следующий ряд:

$$Al^{3+} > H^{+} > Co^{2+} > Mg^{2+} > K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+}.$$

Наибольшую энергию вхождения имеют трехвалентные катионы, затем двух- и, наконец, одновалентные. Если катионы имеют одинаковую валентность, то энергия вхождения относительно больше у катионов, имеющих большой атомный вес. Указанная закономерность имеет исключения. Например, водород

Таблица 35. Влияние состава обменных катионов на физические свойства каштановой почвы (по П. И. Шаврыгину, 1969)

Катион, насыщающий почву	Теплота смачивания		Максимальная молекулярная влагоемкость, %	Гигроскопичность, %	Максимальная гигроскопичность, %	Дисперсность по содержанию частиц, <0,001, %	Скорость фильтрации, мл/мин	Время капиллярного подъема воды в трубках с почвой до высоты 9,5 см
	кал/г	кал/мг-экв обменного катиона						
Li	4,8	Не опр.	19,3	4,7	12,9	8,80	—	(За 3 мес 2,5 см)
Na	5,0	14,18	18,0	4,4	12,2	7,16	0,1	(За 3 мес 3 см)
NH_4	Не опр.	Не опр.	15,9	4,1	12,2	1,84	0,3	19 дней
K	»	»	15,9	4,6	8,3	1,32	0,3	69 дней
Mg	6,7	18,86	15,7	5,6	8,5	0,56	4,8	6 ч 45 мин
Ca	7,8	21,72	15,2	5,0	10,0	0,28	9,5	4 ч 00 мин
H	7,6	21,36	15,2	5,2	9,8	0,20	12,0	3 ч 30 мин
Ba	5,7	Не опр.	15,0	4,9	9,7	0,20	14,5	2 ч 05 мин
Fe	5,1	»	14,2	6,7	8,5	0,12	28,0	1 ч 20 мин
Al	5,0	»	13,6	6,0	10,0	0,11	29,0	1 ч 16 мин

Таблица 36. Физические свойства почвы в зависимости от соотношения Ca:Na в поглощающем комплексе (по П. И. Шаврыгину, 1963)

Показатель	Соотношение Ca:Na в поглощающем комплексе									
	100:0	94:4	92:8	86:14	82:18	70:30	48:52	24:76	16:84	0:100
Дисперсность (содержание частиц <0,001 мм при взмучивании, %)	0,83	0,92	1,21	2,04	2,60	2,89	4,40	6,88	8,40	10,89
Полная влагоемкость, %	76	83	86	86	87	98	118	123	130	130
Скорость фильтрации, $см^3$/мин	12,4	6,1	3,9	2,5	0,9	0,7	0,2	0,1	0,1	0,4
Время капиллярного подъема воды на высоту 9,5 см, час	4,0	7,5	31	46	91	142	360	492	Не опр.	Не опр.
Нижняя граница текучести	40,4	40,6	40,8	40,9	41,4	42,3	44,9	45,6	46,5	48,1
Граница скатывания	26,5	25,2	24,8	23,7	23,5	23,3	22,9	21,4	20,7	20,4
Число пластичности	13,8	15,4	16,0	17,2	17,9	19,97	22,0	24,2	25,8	27,7
Сопротивление раздавливанию, $кГ/см^3$	128	128	131	140	143	152	160	180	183	183

обладает большей энергией вхождения, чем кальций, хотя его атомный вес и валентность меньше. Ион водорода занимает особое место: энергия вхождения его при низкой концентрации близка к энергии вхождения алюминия; при большой концентрации она меньше. Иногда калий по энергии вхождения приближается к кальцию.

Изучение энергии вхождения катионов имеет значение для практики мелиорации солонцовых почв и промывок засоленных почв. Например, при промывках почв, содержащих поглощенный натрий, происходит замещение его на кальций раствора, так как энергия вхождения последнего больше, чем натрия. Если в растворе кроме кальция имеется магний, то вхождение их в поглощающий комплекс почвы будет зависеть от концентрации указанных катионов в растворе: чем выше концентрация катионов, тем в большем количестве они входят в поглощающий комплекс. При малом содержании солей кальция в растворе, в сравнении с натриевыми, промывка может привести к увеличению солонцеватости почвы, поэтому следует увеличить содержание кальция в растворе, что достигается внесением гипса.

Знание энергии вхождения катионов помогает понять различные почвенные процессы, в частности образование соды в почвах и переход солончаков в солонцы.

ПОЧВЕННЫЙ РАСТВОР И ЕГО СВОЙСТВА

Растения усваивают питательные вещества, растворенные в почвенном растворе. В почвенный раствор соли поступают из минералов, разложившихся остатков растений, животных, микроорганизмов и, кроме того, в результате внесения в почву минеральных и органических удобрений. В твердой части почвы имеется большой запас минеральных веществ, и лишь небольшая часть их находится в растворе, преимущественно в форме ионов кальция, магния, калия, натрия, аммония, иногда алюминия, железа, водорода и анионов ряда кислот: угольной, серной, азотной, соляной, фосфорной. Избыток легкорастворимых солей в почве (хлоридов и сульфатов натрия), вредит растениям, поэтому приходится их удалять путем промывки и другими мелиоративными приемами.

Определение растворенных в почве солей обычно производится в водной вытяжке, а иногда в истинном почвенном растворе. Для получения водной вытяжки берут навеску почвы 50—100 г и взбалтывают с пятикратным количеством дистиллированной воды в течение часа. Затем раствор отфильтровывают и анализируют. Количество солей, найденных в водных вытяжках, не всегда соответствует содержанию их в почвенном растворе. Из приведенных в табл. 37 данных видно, что количество Na^+ и Cl^- в водной вытяжке и растворе примерно одинаково, а содержание SO_4^{2-} и Ca^{2+} в вытяжке больше, чем в почвенном растворе.

Такое различие объясняется следующим образом. Вытяжка готовится при большом соотношении между почвой и водой. Такого соотношения не бывает в естественной почве. Когда готовится водная вытяжка, то малорастворимые соли (сернокислый, углекислый и фосфорнокислый кальций и др.) частично растворяются, поэтому в водной вытяжке их оказывается больше. На-

Таблица 37. Состав водной вытяжки и почвенного раствора солончака, мг-экв на 100 г абсолютно сухой почвы (по А. А. Кизиловой)

Глубина, см	Cl^-		SO_4^{2-}		Na^+		Mg^{2+}		Ca^{2+}	
	вытяжка	раствор	вытяжка	раствор	вытяжка	раствор	вытяжка	раствор	вытяжка	раствор
7—18	39,4	42,4	14,1	7,0	37,0	36,2	12,0	12,1	4,5	0,6
18—37	36,3	36,9	15,8	6,6	31,7	30,0	14,3	10,2	6,0	1,0
37—47	20,6	22,3	14,1	4,6	21,1	18,8	8,2	7,3	5,5	0,7
47—100	33,2	33,3	26,0	6,3	30,8	26,3	16,9	12,1	11,5	1,1
100—150	15,5	19,0	7,1	4,7	16,8	16,3	3,7	6,4	2,1	1,0
150—177	16,3	21,2	7,3	6,2	17,8	19,4	3,8	7,9	2,2	1,9

пример, растворимость гипса равна 2 г в 1 л воды. Если в 100 г почвы будет содержаться 50 г воды, то в ней растворится не более 0,1 г гипса. В случае приготовления вытяжки к 100 г добавляют 500 г воды, в которой растворится дополнительно 1 г гипса. Хлористый натрий растворяется легко, поэтому данные таблицы показывают почти одинаковое количество ионов натрия и хлора в водной вытяжке и в растворе.

Второй недостаток водной вытяжки состоит в том, что во время ее приготовления происходит обмен поглощенных катионов на катионы растворившихся в воде солей. Вследствие этого состав раствора изменяется.

Указанных недостатков можно избежать, если выделить истинный почвенный раствор. Известно несколько методов выделения почвенного раствора. Один из них (метод П. А. Крюкова) состоит в том, что раствор отжимается с помощью масляного или рычажного пресса. Почва при естественной влажности помещается в толстостенный стальной стакан с отъемным дном. Затем стакан закрывают стальным поршнем и помещают под пресс. Благодаря давлению (0,5—1 т и больше на 1 $см^2$) почва уплотняется, а раствор стекает в приемник через боковое отверстие на дне стакана.

При малой влажности почвы можно выделить почвенный раствор лишь очень большим давлнием — 10 т на 1 $см^2$.

Другой метод выделения почвенного раствора основан на использовании в качестве вытеснителя спирта и других жидкостей. Этот метод предложен И. Ищерековым и усовершенствован Н. А. Комаровой. Почва помещается в высокую стеклянную или пластмассовую трубку, в верхнюю часть которой наливается жидкость — вытеснитель, обычно спирт. Для удобства стеклянную трубку составляют из нескольких звеньев, которые соединяют резиновыми или металлическими муфтами. Общая высота трубки должна быть не менее 120—150 см, диаметр 3—4 см. Для

равномерного размещения почвы в трубке ее насыпают небольшими порциями и слегка утрамбовывают. По мере просачивания спирта через почву доливают новые порции его, до тех пор, пока из нижней части будет вытекать раствор, не содержащий спирта. Для ускорения фильтрации раствора и спирта через почву Н. А. Комарова рекомендует смешивать ее с чистым песком.

Недостатком метода является медленное просачивание вытеснителя через почву; при неплотной набивке почвы спирт проходит по пустым промежуткам в почве и смешивается с почвенным раствором. Еще один недостаток состоит в том, что спирт вытесняет не только почвенный раствор, но частично и воду, не участвующую в естественной почве в растворении солей: максимальную гигроскопическую, слабосвязанную; эта вода изменяет концентрацию раствора. Когда в почве много солей или влажность почвы большая, то указанный недостаток не играет существенной роли. Если же почва имеет влажность, близкую к максимальной гигроскопической, то ошибка будет ощутимой. Например, в сухой почве, фактически не содержащей жидкого раствора, последний образуется в процессе проведения опыта.

Преимущество описанного метода состоит в том, что он позволяет получить раствор из почвы, имеющей небольшую влажность. Следует также указать на более простое техническое оснащение этого метода (по сравнению с методом Крюкова) и возможность одновременно работать с несколькими образцами.

Изучение почвенного раствора позволило решить ряд вопросов большого практического значения. Например, получены точные данные о составе истинного почвенного раствора, что позволяет обосновать промывку от вредных солей; установлена скорость обмена катионов поглощающего комплекса и раствора при естественной влажности почв; выявлена роль связанной воды для распределения солей близ коллоидных частиц и на некотором расстоянии от них.

Кислотность и щелочность почв и раствора

Значение реакции почвы и почвенного раствора очень велико. Интенсивность микробиологической деятельности, растворение почвенных минералов, передвижение продуктов их распада, усвоение питательных веществ растениями, коагуляция и пептизация коллоидов, окислительно-восстановительные и другие физико-химические процессы в почве тесно связаны с реакцией почвенного раствора.

Большинство растений хорошо произрастает в условиях нейтральной реакции. Но есть растения, которым нужна кислая реакция (табл. 38). Например, чайный куст предпочитает слабокислую и кислую реакции. Слабощелочная реакция губит чайный куст, тогда как хлопчатник и виноград хорошо развиваются при pH, равном 7,5—8.

Таблица 38. Оптимальные и допустимые значения pH для развития растений (по Д. Н. Прянишникову)

Растение	Оптимальное значение pH	Допустимое значение pH	Растение	Оптимальное значение pH	Допустимое значение pH
Люпин	4—5	4—6	Клевер	6—6,5	5—8
Картофель	5	4—8	Горох	6—7	5—8
Овес	5—6	4—8	Пшеница	6—7	5—8
Рожь	5--6	4—7	Свекла	7	6—8
Лен	5—6	4—7	Люцерна	7—8	6—8
Чайный куст	5—6,5	4—7	Хлопчатник	—	6—8,5

Различают три вида почвенной кислотности: актуальную, или активную, обменную и гидролитическую. Последние два вида объединяются общим названием потенциальной кислотности.

Активная кислотность (pH). Под активной, или актуальной, кислотностью почв понимается концентрация водородных ионов в почвенном растворе или в суспензии.

Суспензия готовится путем обработки почвы в соотношении 1 : 5 или 1 : 2,5 дистиллированной водой, имеющей нейтральную реакцию. Иногда определение значения pH производится не в суспензии, а в водной вытяжке. В почве присутствуют преимущественно слабые кислоты или кислые их соли, поэтому значение pH в большинстве почв колеблется от 5 до 7, но в некоторых почвах значение pH бывает меньше и больше указанных величин.

Обменная кислотность. Обменная кислотность названа так потому, что она обнаруживается в результате обмена поглощенных коллоидами ионов водорода (или алюминия) на катионы солевого раствора, которым обрабатывается почва.

При рассмотрении строения мицеллы гуминовой кислоты мы видели, что ионы водорода находятся в неподвижном и диффузном слоях и прочно связаны с коллоидными частицами. Если привести почву во взаимодействие с раствором нейтральной соли, например с хлористым калием, то произойдет вытеснение ионов водорода в раствор; при этом образуется соляная кислота, а эквивалентное количество калия поглотится коллоидами.

С. Н. Алешин (Алешин, Рекшинская, 1956) считает, что образование обменной кислотности вызывается разрушением минеральной части почвы и переходом при этом ионов алюминия в раствор с последующим гидролизом его соединений.

Само собой разумеется, что в почвах, имеющих щелочную реакцию водной суспензии (pH>7), обменную кислотность искать не следует: ее там нет, но в слабокислых и близких к нейтральным почвам незначительная обменная кислотность обнаруживается.

В последние годы в литературе было много споров о том, какие поглощенные катионы преобладают в кислых почвах — водород или алюминий. К. К. Гедройц считал, что в почвах преоб-

ладают водородные ионы, хотя он не отрицал присутствия ионов алюминия. На основании исследований ряда авторов можно сделать следующие выводы:

1) кислотность органических почвенных коллоидов преимущественно обусловлена обменным водородом;

2) кислотность минеральных коллоидов обусловливается водородом и алюминием;

3) в солевом растворе из кислых почв содержится как алюминий, так и водород в различных соотношениях, в зависимости от условий образования почв, химического состава коллоидов и других причин.

Соединения алюминия не только обусловливают кислую реакцию, но и вредны для растений, поэтому целесообразно в кислых почвах определять кроме ионов водорода также ионы алюминия.

Гидролитическая кислотность выявляется в результате обработки почв раствором соли сильного основания и слабой кислоты, например уксуснокислого натрия. Такая соль называется гидролитически щелочной, так как в результате реакции ее с водой возникает щелочная реакция раствора:

$$CH_3COONa + H_2O = CH_3COOH + NaOH.$$

Образовавшаяся уксусная кислота в растворе распадается (диссоциирует) на ионы в меньшей степени, чем едкий натрий, поэтому раствор становится слабощелочным.

При взаимодействии уксуснокислого натрия с почвой могут происходить различные реакции в зависимости от содержания в ней алюминия или водорода. Если в почве имеется только обменный водород, реакция взаимодействия почвы с уксуснокислым натрием протекает по следующей схеме:

$$\Pi H + CH_3COONa = \Pi Na + CH_3COOH.$$

В растворе уксуснокислого натрия до взаимодействия с почвой была щелочная реакция, а после взаимодействия появилась уксусная кислота. Количество образовавшейся кислоты и соответствует величине гидролитической кислотности почв. Гидролитическая кислотность обычно больше, чем обменная. Напомним, что обменная кислотность определяется в растворе после взаимодействия почвы с нейтральной солью. Нейтральная соль вытесняет лишь часть поглощенного водорода, а щелочная соль вытесняет почти весь поглощенный водород.

Если в почве присутствует обменный алюминий, то реакция будет протекать так:

$$\Pi Al + 3CH_3COONa = \Pi Na_3 + Al(CH_3COO)_3.$$

Уксуснокислый алюминий распадается на гидроокись алюминия и уксусную кислоту. В результате раствор приобретает кислую реакцию, в отличие от исходного щелочного раствора уксуснокислого натрия, которым обработали почву.

Иногда гидролитическая кислотность может оказаться меньше обменной (Чернов, 1958). Этот факт объясняют тем, что анионы уксусной кислоты могут поглощаться почвой, вытесняя гидроксил-ионы, вследствие чего уменьшается кислотность вытяжек.

В некоторых случаях в почве ошибочно обнаруживают гидролитическую кислотность, тогда как на самом деле ее нет. Происходит это в результате разбавления раствора уксуснокислого натрия и поглощения почвой некоторого количества щелочи, образующейся при гидролизе соли уксусной кислоты. Описанные явления указывают на разную природу появления гидролитической кислотности. Во избежание ошибочных выводов гидролитическую кислотность следует определять лишь в почвах, имеющих обменную кислотность.

Щелочность почвенного раствора. Если водная суспензия почвы имеет значение pH>7, то в ней присутствуют щелочные соли. Из таких солей в почве встречаются углекислый натрий и калий, кислый углекислый натрий и калий, углекислая известь $CaCO_3$, углекислый магний, двууглекислый кальций, двууглекислый магний и некоторые другие. Кроме того, щелочная реакция может быть вызвана присутствием в поглощающем комплексе натрия. В последнем случае ионы OH^- появляются в растворе в результате гидролиза при взаимодействии почвы с водой.

Если почвы имеют нейтральную или слабощелочную реакцию, то иногда можно повысить их плодородие, увеличив кислотность. Для кислования можно применять отходы промышленности, содержащие сильные кислоты или серу; последняя бактериями окисляется в серную кислоту. Широкого распространения кислование не имеет, но такие опыты проводились и в ряде случаев дали положительные результаты. Например, кислование испытывали на черноземных почвах с целью увеличения растворимости фосфорнокислых соединений и перевода их в более доступную для растений форму. Экономически это мероприятие пока себя не оправдывает. Иногда производят кислование слабощелочных почв, используемых под культуру чайного куста. Эта культура не переносит щелочную реакцию, поэтому для ее нейтрализации вносят серу или физиологически кислые удобрения, например сернокислый аммоний и кислые отходы промышленности.

Буферность почв и почвенного раствора

Под буферностью следует понимать способность почвы препятствовать изменению реакции при добавлении к ней кислот, щелочей, а также при увеличении и уменьшении влажности. Реакция (pH) буферного раствора от разведения водой изменится меньше, чем реакция небуферного раствора.

Буферность твердой массы почв обусловливается количеством коллоидов и составом поглощенных катионов. Большое, а иногда и главное значение имеют энергия поглощения водородных ионов коллоидами и степень диссоциации коллоидов. Органические вещества почвы преимущественно состоят из слабых кислот, поэтому они увеличивают буферность почвы. Буферность минеральных веществ колеблется в широких пределах.

Почвенный раствор обладает буферностью по отношению к кислотам в том случае, если в нем присутствуют соли сильных оснований и слабой кислоты. К сильным основаниям относятся натрий, калий, к менее сильным — кальций и магний. Из слабых кислот в почве встречаются гуминовая, фульвокислота, щавелевая, угольная и др.; из сильных — серная, азотная, соляная. Эти кислоты частично попадают в почву с удобрениями (например, с суперфосфатом вносится много серной кислоты) либо освобождаются при поглощении растениями питательных веществ из физиологически кислых удобрений, например аммония из сернокислого аммония.

Согласно закону действующих масс, концентрация водородных ионов (активная кислотность) буферного раствора подчиняется уравнению:

$$[H] = K\frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]},$$

где [H] — концентрация ионов водорода, [кислота] — концентрация кислоты, [соль] — концентрация соли, K — константа диссоциации кислоты. В нашем примере K для уксусной кислоты равна $1{,}86\cdot10^{-5}$, что соответствует значению $pH=4{,}73\cdot10^{-5}$ при равных концентрациях [кислота], [соль].

На основании уравнения буферности нетрудно объяснить два свойства буферного раствора: 1) незначительное изменение концентрации водородных ионов при добавлении к раствору сильной кислоты; 2) незначительное изменение концентрации водородных ионов при большом разведении раствора.

Допустим, что буферный раствор содержит 0,1 моля уксусной кислоты и 0,1 моля уксуснокислого натрия. Концентрация водородных ионов в этом растворе практически равняется константе диссоциации уксусной кислоты. Если добавить к буферному раствору 0,01 моля соляной кислоты, то, согласно уравнению буферности, концентрация водородных ионов увеличится, но незначительно:

$$[H]=1{,}86\cdot10^{-5}\cdot\frac{0{,}1+0{,}01}{0{,}1-0{,}01}=1{,}86\cdot10^{-5}\cdot1{,}22;$$

значение pH будет не 4,73, а 4,65, т. е. уменьшится лишь на 0,08. Если прибавить то же количество соляной кислоты к воде, то значение pH будет равно 2,02, т. е. значительно меньше, чем при добавлении ее к буферному раствору. Аналогичным образом бу-

дет изменяться значение pH при добавлении сильной кислоты в ином количестве, например:

Прибавлено молей соляной кислоты	0,01	0,05	0,08
pH ацетатной буферной смеси	4,65	4,24	3,78
pH воды	2,02	1,30	1,12

Таким образом, буферный раствор препятствует резкому увеличению концентрации водородных ионов при добавлении сильной кислоты; водородные ионы соляной кислоты с анионами уксуснокислого натрия образуют слабодиссоциированную уксусную кислоту, а ионы хлора с ионами натрия — нейтральную соль. Аналогичные явления наблюдаются, если в буферный раствор добавить, например, раствор аммиака. В этом случае гидроксильные ионы с водородными ионами уксусной кислоты образуют нейтральную воду, а ионы аммония с анионами уксусной кислоты — уксуснокислый аммоний, реакция которого будет слабощелочной. Аммиак, добавленный к дистиллированной воде, увеличит щелочность значительно больше, чем добавленный к буферному раствору.

Нетрудно объяснить второе свойство буферного раствора. Из уравнения буферности видно, что концентрация водородных ионов зависит не от абсолютного количества кислоты и соли, а от соотношения их концентраций. Разведение раствора водой в 10 или 100 раз практически не изменит концентрацию водородных ионов, так как соотношение концентрации соли и кислоты при этом не изменится.

В слабобуферных почвах реакция может резко измениться от внесения кислых удобрений, что повлияет на развитие растений. При pH 5,2 в почве могут появиться ионы алюминия, которые угнетают такие растения, как лен, клевер, люцерна, пшеница. Хорошую буферность по отношению к кислотам имеют почвы, богатые органическими коллоидами (черноземы, луговые, некоторые торфяные), минеральными коллоидами (суглинистые, глинистые), содержащие много поглощенных оснований. Почвы, бедные органическими и минеральными коллоидами (щебнистые, песчаные), содержащие много поглощенного водорода и мало кальция и магния, имеют плохую буферность.

Выше мы говорили о буферности по отношению к кислотам. Кислые почвы, например подзолистые, обладают хорошей буферностью по отношению к щелочам и плохой по отношению к кислотам. Буферность почв можно увеличить внесением органических или минеральных коллоидов и ила. В кислых почвах можно повысить буферность по отношению к кислотам внесением извести. Физиологически кислые минеральные удобрения в небуферные почвы нужно вносить небольшими дозами или одновременно с известью. Особенно важно соблюдать это правило в начальный период развития растений.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЧВАХ

В почве постоянно происходят процессы окисления и восстановления. Окисление сопровождается присоединением кислорода или отдачей водорода, в общей форме — увеличением числа положительных зарядов у окисляемого вещества или уменьшением отрицательных.

Окисление и восстановление зависят от многих условий: температуры, влажности, притока кислорода воздуха, жизнедеятельности бактерий, реакции среды (pH), состава солей в почвенном растворе, состава почвенных коллоидов (Бажанов, Горшкова, 1969; Веригина, 1953; Горшкова, Дементьева, 1971; Гречин, Курлыкова, 1962; Зайдельман, 1975; Кауричев, Андроцкая, 1964; Кауричев, Бадименская, 1969; Кауричев, Ноздрунова, 1966; Кураев, 1967, 1969; Ларешин, Илюхин, 1970; Орлов, Джиндил, 1974; «Почвоведение», 1969; Сердобольский, Шавригин, 1960).

Окислительно-восстановительные процессы имеют большое значение для растворимости различных веществ и доступности питательных элементов растениями. Например, трехвалентное железо может переходить в раствор только при кислой реакции (pH 3), тогда как двухвалентное железо становится подвижным и при слабокислой реакции. Поэтому в зависимости от степени окисления и реакции среды передвижение железа в почве будет различным.

Марганец усваивается растениями только при определенных окислительно-восстановительных условиях, а если соответствующих условий нет, то этот элемент, несмотря на его присутствие в почве, не будет усваиваться растениями.

Разность потенциалов помещенных в почву платинового и каломелевого электродов характеризует окислительно-восстановительное состояние почвы. Окислительно-восстановительный потенциал в почве измеряют числом милливольт и обозначают знаком E_h. Эта величина как правило является важным показателем при оценке степени оглеения.

Если в почве имеется несиликатное железо, то в зависимости от увлажнения и других причин часть железа будет находиться в трехвалентной форме, а часть в двухвалентной. Соотношение между этими формами изменяется, что и является мерой окислительно-восстановительной среды. Восстановление железа состоит в приобретении трехвалентным железом электрона: $Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$. Такая реакция, вероятно, происходит при участии организмов, т. е. имеет биохимическую природу. Так как одновременно с железом в почве могут восстанавливаться и другие элементы, например, соединения марганца, алюминия, азота, что скажется на величине, E_h, то следует признать существование более сложного механизма окислительно-восстановительной ре-

Таблица 39. Изменение окислительно-восстановительного потенциала, мв (по И. П. Сердобольскому)

Дата	Дерново-подзолистая почва	Дата	Болотная почва
21 мая	505	18 мая	167
22 июля	210	19 июня	380
2 августа	190	5 августа	30
13 августа	400	23 сентября	420

акции. Ввиду этого, а также из-за различной скорости процессов, E_h устанавливается медленно, а разброс параллельных измерений бывает значительным. Сходимости мешает и неустойчивость параметров электродов в сложных почвенных условиях. Несмотря на слабую изученность природы окислительно-восстановительных процессов и методов их измерения, установлено, что при избыточном увлажнении и развитии анаэробных микроорганизмов E_h обычно имеет более низкие значения, чем при хорошей аэрации почв.

Большинство растений развивается нормально при значениях окислительно-восстановительного потенциала в интервале от +200 до +700 мв. За пределами указанных значений растения развиваются плохо. Однако этот интервал является условным, он может колебаться в зависимости от различных условий, в частности от реакции среды.

Величина окислительно-восстановительного потенциала меняется в течение года, месяца, дня и ночи и даже иногда в течение нескольких часов. В табл. 39 приведены данные, характеризующие изменение в течение вегетационного периода.

ПОГЛОЩЕНИЕ АНИОНОВ ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ И ПОЧВАМИ

Почвенные коллоиды кроме катионов поглощают и некоторые анионы. Хорошо поглощаются те анионы, которые образуют с катионами нерастворимые или малорастворимые соединения, например, анионы фосфорной, кремневой, угольной и других кислот. Анионы, часто встречающиеся в почвах и удобрениях, по поглощению их почвами можно разделить на три группы.

К первой группе относятся анионы, поглощающиеся сильно вследствие образования труднорастворимых осадков с катионами, встречающимися в поглощающем комплексе и в почвенном растворе: кальцием, алюминием, железом или гидратами полуторных окислов. К этой группе относятся анионы фосфорной кислоты: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}. Соотношение этих анионов меняется в зависимости от реакции среды (табл. 40). Наиболее растворимы кислые соли, например, однозамещенный фосфор-

Таблица 40. Количество ионов и молекул в воде (в % от общего содержания) при различных значениях pH

Ионы или молекулы	pH					
	5	6	7	8	9	10
CO_2	96,62	74,08	22,20	2,76	0,17	0,02
HCO_3^-	3,38	25,92	77,74	96,72	94,62	64,94
CO_3^{2-}	—	—	0,06	0,52	5,21	35,04
$H_2PO_4^-$	97,99	83,68	33,90	4,88	1,60	0,51
HPO_4^{2-}	1,91	16,32	66,10	95,12	98,39	99,45
PO_4^{3-}	—	—	—	—	0,01	0,04

нокислый кальций, и все соли натрия, аммония и калия. К менее растворимым солям относится двузамещенный фосфорнокислый кальций. Мало растворяются трехзамещенный фосфорнокислый кальций, а также соли алюминия и железа. Переход более растворимых (кислых) форм фосфорных солей к менее растворимым (основным) следует считать одной из причин поглощения фосфатов. Благодаря образованию нерастворимых или малорастворимых солей фосфор почти не вымывается водой в глубоколежащие горизонты.

Ко второй группе относятся анионы, которые не поглощаются почвой или поглощаются отрицательно, т. е. меньше, чем растворитель (вода). К этой группе следует отнести одновалентные анионы: хлор, нитраты, нитриты. Поглощение отсутствует, во-первых, потому, что эти анионы не образуют нерастворимых солей с катионами почвенного раствора и, во-вторых, они не притягиваются почвенными коллоидами, так как имеют тот же заряд. Только при очень кислой реакции, редко встречающейся в природных почвах, можно наблюдать небольшое поглощение одновалентных анионов. Очень кислая реакция способствует перезарядке коллоидов, т. е. они становятся заряженными положительно и притягивают анионы.

К третьей группе следует отнести анионы, занимающие по поглощению среднее положение между рассмотренными выше двумя группами. К этой группе относятся анионы серной кислоты, отчасти угольной и кремнекислоты. Следует оговориться, что эти анионы в одних условиях поглощаются хорошо, в других — плохо, поэтому приведенное деление анионов на три группы условно.

ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДЫ ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ И ПОЧВАМИ

Воду, содержащуюся в почве, можно разделить на две категории: свободную и связанную. Каждая категория в свою очередь подразделяется на несколько видов и форм. Так, связанная вода делится на прочно связанную и рыхло связанную.

Вода, которая удерживается воздушно-сухой почвой, называется гигроскопической. В одной и той же почве ее содержание может колебаться в зависимости от температуры и содержания паров воды в воздухе, иными словами, от относительной влажности воздуха. Гигроскопическая вода растениям недоступна, она удаляется из почвы путем длительного нагревания образца при температуре 105°.

Если почву поместить в атмосферу, имеющую относительную влажность около 90%, то она поглотит максимальное количество паров воды. Эта величина называется максимальной гигроскопичностью. Максимальная гигроскопичность зависит от многих причин: количества коллоидов, механического, минералогического и химического составов, количества и состава поглощенных катионов и содержащихся в почве солей. Наибольшей максимальной гигроскопичностью обладают почвы тяжелого механического состава.

Таблица 41. Максимальная гигроскопичность глин и почв

Почва и глина	Глубина, см	Содержание частиц <0,001 мм, %	Максимальная гигроскопичность, %
Монтмориллонитовая глина	—	65	32,1
Каолинитовая глина	—	20	4,0—7,0
Дерново-подзолистая почва	5—20	25	7,0
Дерново-луговая слабоподзолистая почва	0—20	32	10,0
Торфяно-болотная почва	0—10	—	35,0
Чернозем южный	0—20	35	12,0
Желтоземно-подзолистая почва	0—20	34	9,0
Краснозем	0—25	27	7,7
Серозем	0—15	30	6,5
Такыр	0—5	27	5,0

Из приведенных в табл. 41 данных видно, что нет прямой зависимости между максимальной гигроскопичностью и содержанием в почве илистых частиц (<0,001 мм). Большое значение имеет также химическая и минералогическая природа ила, содержание и состав поглощенных катионов, количество коллоидных частиц в илистой фракции. Органические вещества обычно

способствуют увеличению максимальной гигроскопичности, но в зависимости от их состава и количества увеличение может быть различным.

Предполагаемая толщина пленки прочно связанной (ориентированной или адсорбированной) воды на поверхности коллоидов равняется 10—25 Å, что соответствует 4—10 молекулярным слоям. Эти величины могут колебаться в зависимости от минералогического и химического состава коллоидов, строения их поверхности и поглощенных оснований. Например, у монтмориллонита, насыщенного натрием, пленка ориентированной воды может достигать толщины 100 Å, что соответствует 35—40 молекулярным слоям. У монтмориллонита, насыщенного кальцием, толщина водной пленки равна лишь 15 Å, при этом ориентировка молекул воды к периферии от коллоидных частиц резко уменьшается. По этой причине почвы, содержащие поглощенный натрий, имеют бóльшую гигроскопичность, чем почвы, насыщенные кальцием.

Притяжение молекул воды вызывается не только поглощенными основаниями, но и молекулами, расположенными на поверхности коллоидов. В первом случае величина водной пленки зависит от степени диссоциации катионов. Расположение молекул воды вблизи поверхности коллоидов и поглощенных оснований представлено на рис. 32*А*, *Б*. Молекулы воды у поверхности коллоидов располагаются строго ориентированно: отрицательно заряженные концы молекул воды обращены к положительно заряженным катионам, при этом чем больше отдиссоциированно катионов, тем больше их гидратация, и наоборот. Непосредственно возле отрицательного заряда стенки коллоидов располагаются положительно заряженные концы молекул воды, а у отрицательно заряженных концов молекул воды — положительно заряженные концы новых молекул и так далее, до прекращения действия сил притяжения.

Следующий слой воды, расположенный несколько дальше от стенки коллоидов, состоит из хорошо ориентированных молекул и частично из плохо ориентированных. Уменьшение действия сил притяжения на молекулы воды по мере удаления их, а также тепловое движение последних не позволяют всем молекулам воды иметь строгую ориентацию. Первые слои воды соответствуют гигроскопической, вторые — максимальной гигроскопической влаге. Обе эти формы влаги недоступны растениям, в них не растворяются соли. Строгой границы между этими двумя слоями нет, поэтому мы ее проводим условно.

Гигроскопическая влага и максимальная гигроскопическая передвигаются в почве в парообразном состоянии от мест с более высокой температурой к местам с более низкой. Если в почве содержание воды равно примерно полуторному количеству от максимальной гигроскопической, то растения начинают увядать. Влажность, при которой растения переходят в состояние устой-

Таблица 42. Влажность завядания растений на черноземе (по Д. В. Федоровскому)

Растение	Влажность завядания, % от веса почвы	Растение	Влажность завядания, % от веса почвы
Пшеница «Соррубра»	15,53	Огурцы	17,78
Пшеница «Диамант»	15,63	Лен	17,97
Солерос	16,44		

Таблица 43. Влажность завядания пшеницы «Диамант» в разном возрасте (по Д. В. Федоровскому)

Фаза развития	Возраст, дни	Влажность завядания, % от веса почвы	Фаза развития	Возраст, дни	Влажность завядания, % от веса почвы
Начало выхода в трубку	21	19,34	Цветение	35	15,04
Колошение	31	17,67	Молочная спелость	55	16,47

чивого завядания, называется коэффициентом завядания. Влажность завядания для разных растений различна (таблицы 42, 43).

Связанная вода состоит из прочно связанной и рыхло связанной. Рыхло связанная вода образует водный слой на почвенной частице к периферии от прочно связанной воды и удерживается коллоидами и обменными катионами слабее, чем прочно связанная. Основным свойством всей связанной воды является то, что она не участвует в растворении солей и других веществ, встречающихся в почве. На этом основано измерение ее количества путем определения нерастворяющего объема, для чего к воздушно-сухой почве добавляют слабый раствор хлористого натрия. После взбалтывания и фильтрации в растворе определяют концентрацию ионов хлора. Оказывается, что концентрация его становится больше, чем до взаимодействия с почвой. Следовательно, произошло отрицательное «поглощение» ионов хлора. Увеличение концентрации хлора, или отрицательное поглощение, объясняется тем, что почвенные коллоиды поглотили часть воды, а ионы хлора распределились в меньшем объеме воды.

Количество связанной воды получается различным в зависимости от методов, с помощью которых производится определение. В одном из методов связанную воду определяют по увеличению концентрации раствора сахара. По увеличению концентрации можно рассчитать количество связанной воды. Благодаря осмотическому давлению сахарного раствора создается конкуренция за воду между этим раствором и коллоидными частицами. Поэтому, чем больше концентрация сахара, тем больше связанной

воды перейдет в раствор и тем меньше ее окажется в почве. В случае применения разведенного раствора сахара количество связанной воды окажется больше.

Увеличения концентрации ионов натрия в описанном выше опыте не произойдет, так как они обмениваются на другие катионы и задержатся в поглощающем комплексе. Лишь в случае, когда почва будет содержать только поглощенный натрий, произойдет увеличение его концентрации в растворе.

Связанная вода, особенно прочно связанная, в виде пленки располагается на поверхности коллоидов. Поэтому возникает вопрос, каким образом происходит обмен катионов и почему не мешает эта пленка обменным реакциям? Во-первых, силы притяжения катионов (энергия поглощения) к коллоидным частицам значительно больше сил притяжения молекул воды, поэтому обмен катионов поглощающего комплекса и раствора совершается легко. Во-вторых, молекулы прочно связанной воды находятся в подвижном равновесии с водой рыхло связанной и свободной, т. е. совершается переход связанной воды в свободную, и наоборот. В-третьих, связанная вода, вероятно, расположена на коллоидах не сплошным слоем, а имеет разрывы. Наиболее легко обмениваются катионы диффузного слоя, т. е. находящиеся за пределами прочно связанной воды. Катионы диффузного слоя находятся в подвижном равновесии с катионами неподвижного слоя, поэтому последние так же вытесняются, как и катионы диффузного (подвижного) слоя.

Поглощенные катионы диффузного слоя обмениваются на другие катионы вместе с водной оболочкой, которая у них имеется. Количество молекул воды, связанных с каждым поглощенным катионом, зависит от природы коллоидов; катионы, расположенные в диффузном слое, гидратированы больше, чем катионы неподвижного слоя. Максимальная гидратация наступает в том случае, когда катионы распределены в разбавленном растворе. Иногда не учитывают это обстоятельство и считают, что катионы имеют одинаковую степень гидратации независимо от того, находятся ли они в растворе или в поглощающем комплексе. Гидратацию катионов в поглощенном состоянии измерить трудно, однако известно, что она меньше и зависит от многих причин.

Различные почвы содержат разное количество рыхло связанной воды в зависимости от содержания илистых и коллоидных частиц, степени их дисперсности, минералогического и химического состава. Тяжелые глинистые почвы и почвы, содержащие большое количество гидрофильных органических и минеральных коллоидов, содержат много связанной воды, иногда больше 20% от веса почвы, тогда как почвы песчаные, бедные коллоидами, содержат ее мало — 5—3% от веса почвы. Из почвенных минералов наибольшее количество связанной воды содержит монтмориллонит, затем в убывающем порядке следуют гидрослюды, галлуазит, каолинит, слюды, кварц.

В кристаллохимии различают три формы связи воды:

1. Вода, связанная в стехиометрических количествах и занимающая определенную позицию в кристаллической структуре. Эту воду называют координационной. Координационная вода выделяется из кристаллов с одновременным разрушением кристаллической структуры. В эту же категорию входит решетчатая вода. Она присутствует в кристаллах и занимает строго определенные структурные позиции, например в кристаллогидратах квасцов.

2. Свободно связанная, или цеолитная вода. Она занимает случайные позиции в пустотах структуры цеолитов или между слоями в слоистых минералах. Дегидратация не меняет структуру минералов.

3. Конституционная вода. Она находится в кристаллах в виде гидроксильных групп: $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, гиббсит, гетит. При удалении ее структура вещества полностью меняется.

МИНЕРАЛЫ КАК ИСТОЧНИКИ И РЕЗЕРВЫ ЗОЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ

ДИФФЕРЕНЦИРОВАННАЯ ОЦЕНКА ЗАПАСОВ (РЕЗЕРВОВ) ЗОЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В МИНЕРАЛАХ

Источником питательных веществ для растений служат минералы; именно из них поступают в раствор фосфор, калий, магний, кальций, железо, сера, микроэлементы. Только азотом бедны минералы, поэтому главным его источником является атмосфера, из которой при помощи бактерий этот элемент поступает в почву, а затем в растение, где аккумулируется.

В малом биологическом и большом геологическом круговоротах веществ минералам принадлежит особое место — как источникам необходимых живой природе элементов. Каждый элемент сосредоточен в определенных минералах. Например, калий в значительном количестве содержится в полевых шпатах, слюдах, гидрослюдах. Источником магния являются биотит, флогопит, хлориты, вермикулит, палыгорскит, монтмориллонит и др. Фосфор входит в состав апатита, фосфатов калия, кальция, магния, железа, алюминия, титана, органических веществ. Часть фосфатов находится в поглощенном глинистыми минералами состоянии. Сера находится в небольшом количестве во многих минералах, но в концентрированной форме в гипсе, мирабилите, пирите, органических веществах. Микроэлементы обычно рассредоточены. Между минералогическим составом и содержанием зольных элементов имеется тесная связь, поэтому по одному звену связи можно определить другие.

В почвоведении и агрохимии принято определять общие запасы калия и фосфора и подвижные или доступные растениям формы. Об общем запасе судят по данным валового химического анализа, подвижный определяют при помощи водных и других вытяжек. Элементы, связанные в поглощающем комплексе и его органической и минеральной частях, определяют различными методами в зависимости от задачи исследований, специфичности объектов и возможностей метода. Например, подвижный фосфор определяют при помощи 0,5 н. уксуснокислой вытяжки; калий — 1 н. уксуснокислой аммонийной вытяжки. Для оценки эффективного и потенциального плодородия почвы автор предложил разделить запасы зольных элементов более детально; этих подразделений (классификации) мы будем придерживаться в настоящей книге.

Весь запас зольных элементов мы называем общим резервом. В него включены непосредственный, ближний и потенциальный резервы, определяются они валовым анализом почв. Элементы, которые определяются при помощи агрохимических вытяжек (принятых для данного типа почв), мы называем непосредственным резервом, так как именно они в течение 5—10 лет извлекаются растениями. Количество элементов, находящихся в илистой фракции почв, мы называем ближним резервом. Выделение ближнего резерва основано на том, что из илистой части почв растения будут извлекать зольные элементы, когда их нет в непосредственном резерве.

И. Г. Важенин и Г. И. Карасева (1959) показали, что если раздробить полевой шпат, то калий усваивается растениями из фракции менее 0,001—0,002 мм. Из опытов Д. Н. Прянишникова (1911), Ф. В. Чирикова (1916), С. А. Кудрина (1955), Д. Д. Аскинази и К. Е. Гинзбург (1950) известно, что калий потребляется растениями из мусковита и других минералов. Но было бы неправильно делать заключение об обеспеченности растений калием, если в почве много слюд или гидрослюд. Иногда приходится встречаться с таким противоречием: в илистой фракции много гидрослюд, а растения нуждаются в калийных удобрениях. С таким явлением мы встречаемся в почвах, бедных илистой фракцией. Ил может быть богат калием, но в песчаной почве его мало, поэтому, естественно, необходимо вносить калийные удобрения. На это обстоятельство часто не обращают внимания.

Кроме того, следует различать возможность усвоения калия из слюд и гидрослюд и калийный потенциал, изучение которого проведено О. П. Медведевой (1969) под руководством А. В. Соколова. Необходимо также учитывать, что калий в гидрослюдах (в иле), конечно, менее подвижен, чем калий воднорастворимый или обменный. Поэтому калий гидрослюд нами отнесен к ближнему, а воднорастворимый и обменный — к непосредственному резерву. Такое разделение устраняет упомянутое выше противоречие. Наконец, надо иметь в виду, что калий из крупных кристаллов слюды гидрослюд будет извлекаться труднее, чем из мелких.

Зольные элементы, содержащиеся во фракции более 0,001 мм, мы называем потенциальным резервом. Они менее подвижны, чем элементы ближнего и тем более непосредственного резерва. Из потенциального резерва зольные элементы извлекаются в течение длительного времени. Они постепенно переходят в ближний и непосредственный резервы. Несмотря на некоторую условность деления, она, как мы увидим ниже, позволяет более полно использовать аналитические материалы и сделать новые выводы о свойствах почв.

Разделение общего резерва на три группы мы считаем достаточным в первом приближении, однако каждую группу в свою очередь можно разделить на две подгруппы: первую и вторую.

Например, вещества, растворенные в воде, и обменные катионы более подвижны, поэтому их следует отнести к первой группе, а фиксированные и связанные в малорастворимых солях — во вторую. Дифференциацию можно продолжить: например, из фракции менее 0,001 мм разделить на предколлоидную и коллоидную и соответственно зольные элементы — на ближний и ближайший резервы.

Элементы ближнего резерва мы делим пока также на две подгруппы. В первую включены катионы, занимающие межслоевое положение в разбухающих (лабильных) минералах, трифосфаты кальция и магния. Ко второй подгруппе отнесены катионы, находящиеся в межслоевых позициях минералов со стабильной решеткой, трифосфаты железа и алюминия. Органические соединения фосфора нами отнесены к двум подгруппам ближнего резерва. Калий также частично находится в гумусе, но последний преимущественно попадает в илистую фракцию, поэтому в классификации мы специально о калии в гумусе не упоминаем.

Элементы потенциального резерва, т. е. связанные во фракциях более 0,001 мм, целесообразно разделить на две подгруппы: в первую входят кислые плагиоклазы и апатит, во вторую калиевые полевые шпаты. Классификация резервов представлена в таблицах 44, 45 и на рис. 33. В них сделано разделение общего резерва на три группы, каждая из которых — на две подгруппы (1, 2). В таблице в качестве примера приведена лишь часть встречающихся в почвах минералов. Слюды и хлориты включены в разные резервы, так как они имеют различную степень дисперсности.

Приведем порядок расчета резервов для K_2O. Исходными величинами являются: содержание K_2O в почве в целом, во фракции менее 0,001 мм, в агрохимической вытяжке и количество фракции менее 0,001 мм в почве в процентах. Все расчеты проводятся в миллиграммах на 100 г. Допустим, валового K_2O в почве в целом найдено 2,07%, т. е. 2070 мг на 100 г. Непосредственный резерв равен количеству K_2O в агрохимической вытяжке (в наших примерах — в 0,5 н. уксусной кислоте), допустим 17,3 мг на 100 г. Ближний резерв вычислен умножением миллиграммов K_2O во фракции менее 0,001 мм на количество этой фракции в почве в процентах и делением на 100. Если фракции менее 0,001 мм 24,9%, а K_2O в этой фракции 3,01%, то $(3010 \times 24{,}9) : 100 = 749$ мг на 100 г.

Потенциальный резерв получен вычитанием из общего резерва непосредственного и ближнего, или $2070 - 749 - 17{,}3 = 1304$ мг на 100 г. Аналогичным образом можно сделать расчет для P_2O_5, кальция, магния, алюминия, микроэлементов.

Чтобы получить сопоставимые величины, расчеты мы сделали в окислах (в миллиграммах на 100 г) для разных глубин почвенного профиля, но при желании можно рассчитать в тоннах на гектар на весь профиль, с учетом объемного веса почвы. Для катионов нетрудно сделать расчеты в эквивалентах.

Таблица 44. Распределение калия по резервам

Непосредственный		Ближний, <1—2 мкм		Потенциальный, >1—2 мкм	
1	2	1	2	1	2
Калий растворимых солей	Калий поглощающего комплекса	Межслоевой калий в набухающих минералах: монтмориллоните, бейделлите, вермикулите	Межслоевой калий в ненабухающих высокодисперсных минералах: мусковите, биотите, гидрослюдах	Калий в основных полевых шпатах и крупнозернистых слюдах	Калий в кислых полевых шпатах

Таблица 45. Распределение фосфатов по резервам

Непосредственный		Ближний		Потенциальный	
1	2	1	2	1	2
Однозамещенные фосфаты	Двухзамещенные фосфаты кальция и магния, фосфаты поглощенные глинистыми минералами	Трифосфаты кальция и магния; часть фосфора органических соединений	Трифосфаты алюминия и железа; часть фосфора органических соединений	Фосфаты апатита, часть фосфора органических соединений	

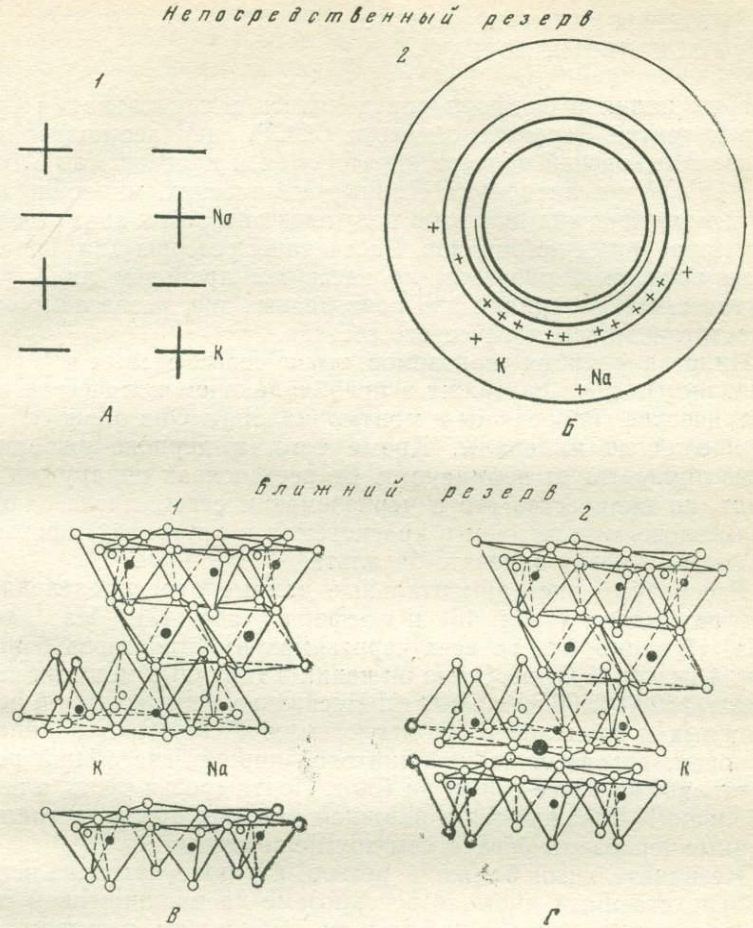


Рис. 33. Схема распределения катионов по резервам

От *А* к *Д* — возрастание прочности связи калия и натрия в зависимости от их положения в почве и минералах:

А — в растворе,

Б — на поверхности коллоидов (обменные),

В — в межслоевом пространстве набухающих минералов и слюдах,

Г — в ненабухающих минералах,

Д — в структуре каркасных минералов (полевых шпатов)

РЕЗЕРВЫ КАЛИЯ И ФОСФОРА В ЗОНАЛЬНЫХ ПОЧВАХ

Резервы калия и фосфора определялись в черноземах и серых почвах центра Европейской части СССР, дерново-подзолистых почвах Московской области, желтоземах и красноземах Грузинской ССР и в латеритах. Данные химических, минералогических и механических анализов получены автором и заимствованы из литературных источников. Рассчитаны резервы для большого числа почвенных разрезов, но здесь мы приведем лишь часть фактического материала для почв разных зон, различного механического и минералогического состава.

Илистая фракция черноземов, темно-серых лесных и дерново-подзолистых почв содержит в преобладающем количестве диоктаэдрические гидрослюды и монтмориллонит. Они образуют смешаннослойные минералы. Кроме того, в дерново-подзолистой почве присутствует вермикулит. Во всех почвах обнаружен каолинит, но количество его в черноземах и серых лесных почвах значительно меньше, чем в красноземах и латеритах, сформированных на элювии андезито-базальта.

Рассмотрим экспериментальные данные о распределении по резервам калия (табл. 46) и фосфора (табл. 47). Из данных табл. 46 видно, что во всех черноземах имеется очень большой общий резерв K_2O; особенно он велик в типичных мощных черноземах (1800—2500 мг на 100 г). Несколько меньше общий резерв в южных и выщелоченных черноземах. Исключением является чернозем, развитый на каолинитовой породе, где общий резерв составляет не более 230 мг на 100 г. Почти третья часть, а иногда и больше K_2O находится в ближнем резерве, при этом типичные мощные черноземы богаче, чем другие подтипы.

Незначительный ближний резерв, а также потенциальный и непосредственный имеются в черноземе на каолинитовой глине. По обеспеченности потенциальным и ближним резервами K_2O почвы можно расположить в ряд: типичные мощные черноземы выщелоченные черноземы и лугово-черноземные почвы, южные черноземы на лёссе. Обыкновенный чернозем имеет наибольший близкий резерв, но по потенциальному близок к лугово-черноземной почве. Как правило, верхние слои черноземов богаче общим и ближним резервом, чем нижние, что объясняется аккумуляцией калия в органических веществах.

Непосредственный резерв свидетельствует о средней обеспеченности почв подвижным калием. Следовательно, культуры, интенсивно и много потребляющие калий, будут в некоторые годы нуждаться в калийных удобрениях. Однако при высоком уровне агротехники и обеспеченности почв влагой калий будет легко переходить из ближнего резерва в непосредственный. Запас K_2O в ближнем резерве очень велик. Если принять во внимание, что свекла выносит ежегодно 150 кг K_2O, то только в пахотном

слое ближнего резерва хватит на 120 лет, а для зерновых на 600 лет. За это время часть калия возвратится в почву с растительными остатками, а также перейдет из потенциального резерва, где его запасы в 2—4 раза больше, чем в ближнем. Следовательно, нет оснований беспокоиться об обеднении почвы калием и фиксации его в необменной форме.

Сравнение резервов черноземных и дерново-подзолистых почв позволяет выявить следующие закономерности. Общий резерв дерново-подзолистых почв равен резерву черноземных; исключение составляет дерново-подзолистая супесчаная почва, общий резерв которой очень мал (120—230 мг на 100 г). Ближний резерв дерново-подзолистых почв в 2—3 раза меньше, чем черноземов. В первых почвах обнаружено значительное преобладание потенциального резерва над ближним. В дерново-подзолистых почвах почти не происходит аккумуляция калия в верхних горизонтах, наоборот, наблюдается тенденция повышения его содержания в нижних слоях, что связано с иллювиированием высокодисперсных минералов и зольных элементов.

Рассмотрим данные, характеризующие резервы фосфора (см. табл. 47). Следует обратить внимание на небольшой по сравнению с калием общий резерв P_2O_5 большинства черноземов. Он не превышает 200 мг на 100 г, за исключением южного чернозема, развитого на лёссовидном суглинке (350—450 мг на 100 г). Растения выносят с урожаем фосфора в среднем 50 кг, следовательно, резерв фосфора в почвах мал и его хватит лишь на 75—150 лет (в расчете на пахотный слой).

В ближнем резерве количество фосфора в черноземах колеблется от 20 до 75% от общего, при этом в верхней части профиля его несколько больше за счет органических веществ. Небольшое количество фосфора обнаружено в непосредственном резерве, т. е. он наиболее подвижный. Следует оговориться, что уксусно-кислая вытяжка, при помощи которой определялись подвижные формы, не полностью его извлекает. В этом мы убедились, когда провели специальные исследования. Они состояли в том, что почву и отдельные минералы насыщали фосфором, а затем он извлекался последовательными вытяжками. Было установлено, что для полного извлечения из монтмориллонита требуется более 10 вытяжек, а из первичных минералов достаточно одной. Следовательно, размеры непосредственного разерва несколько уменьшены. Бедность ближнего резерва говорит о необходимости внесения фосфорных удобрений. Потенциальный резерв также невелик и, надо полагать, мало доступен растениям, так как в нем фосфор связан в плохорастворимых минералах. Южный чернозем на лёссе хотя и имеет значительный общий резерв фосфора, но бо́льшая его часть находится не в ближнем, а в потенциальном резерве, т. е. в мало доступной форме фосфатов. Небольшой непосредственый резерв в этой почве обусловлен присутствием карбонатов, которые образуют трехкальциевый фосфат.

Таблица 46. Количество K_2O в почвах и его распределение по резервам

Почва, местонахождение	Глубина, см	Фракция <0,001 мм, %	Содержание K_2O, %		Резерв, мг на 100 г			
			почва в целом	фракция <0,001 м	потенциальный	ближний	непосредственный	общий
Чернозем типичный мощный высоковскипающий. Курск	0—10	25	2,07	3,01	1304	749	17	2070
	70—80	27	1,97	2,94	1144	808	18	1970
	270	38	2,03	2,43	1125	890	15	2030
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый. Курск	0—10	26	2,04	2,38	1398	625	17	2040
	70—80	28	1,75	2,34	1076	659	15	1750
	280	26	2,04	1,74	1568	457	15	2040
Чернозем южный на лёссе. Никополь	0—20	28	1,74	2,07	1141	579	20	1740
	40—50	31	1,81	2,04	1162	632	16	1810
	70—80	27	1,49	1,21	924	553	13	1490
Чернозем южный на красно-бурой глине. Никополь	0—10	38	1,66	1,69	976	643	41	1660
	45—55	42	1,49	1,66	769	697	24	1490
	120—150	46	1,74	1,80	912	828	20	1760
Чернозем на каолиновой глине (элювий гранита). Глуховцы, Украина	0—10	42	0,15	0,11	102	47	7	156
	17—30	51	0,23	0,15	152	77	5	234
	80—90	54	0,13	0,10	75	54	3	132
	100	20	0,12	0,10	99	20	3	122
Темно-серая лесная. Кашира	0—30	26	1,86	2,41	224	626	10	1860
	30—52	34	1,69	2,29	900	778	12	1690
	52—90	33	2,12	2,29	1553	755	12	2120
	90	35	1,45	2,05	932	507	11	1450
Дерново-слабоподзолистая супесчаная. Московская обл.	0—25	17	0,92	1,86	594	316	10	920
	30—40	5	0,48	1,97	364	108	8	480
Дерново-подзолистая на покровном суглинке. Московская обл.	0—10	12	1,99	2,30	1696	285	9	1990
	29—37	13	1,93	2,44	1595	326	9	1930
	48—56	22	2,00	1,05	1534	455	11	2000
	100—110	33	1,77	1,85	1131	627	12	1770
	230	18	1,49	1,77	1203	277	10	1490
Желтозем на суглинистом сланце. Грузия	0—10	28	1,1	0,2	1032	56	12	1100
	30—32	30	0,9	0,26	810	78	12	900
	70—75	33	1,0	0,3	887	99	14	1000
Краснозем на андезито-базальте. Грузия	0—20	38	0,51	0,26	399	97	14	510
	35—40	47	0,15	0,14	73	65	12	150
	150—200	30	0,20	0,22	122	66	12	200
Латерит на элювии андезито-базальта. Вьетнам	0—10	63	0,15	0,13	68	82	10	160
	40—50	71	0,15	0,12	57	85	8	150
	100—120	71	0,15	0,11	74	78	8	150
Латерит на элювии гранита. Вьетнам	0—10	16	1,57	1,90	1251	304	15	1570
	24—29	20	1,86	1,51	1546	302	12	1860
	120—140	25	2,0	1,64	1578	410	12	2000

Таблица 47. Количество P_2O_5 в почве и ее распределение по резервам

Почва, местонахождение	Глубина, см	Фракция, <0,001 мм, %	Содержание P_2O_5, %		Резерв, мг на 100 г			
			почва в целом	фракция <0,001 мм	потенциальный	ближний	непосредственный	общий
Чернозем типичный мощный высоковскипающий. Курск	0—10	25	0,16	0,47	39	110	11	160
	70—80	27	0,12	0,32	28	86	6	120
	270	37	0,10	0,18	Не опр.	66	Не опр.	100
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый. Курск	0—10	26	0,10	0,29	13	75	12	100
	70—80	28	0,08	0,18	13	50	7	80
	130—240	28	0,05	0,09	18	25	7	50
Чернозем типичный мощный. Курск	0—10	24	0,20	0,40	Не опр.	96	Не опр.	200
	40—50	22	0,12	0,37	»	81	»	120
	90—100	27	0,10	0,29	»	78	»	100
	140	28	0,10	0,16	»	44	»	100
	290	20	0,09	0,12	»	24	»	90
То же	0—10	20	0,20	0,40	108	82	10	200
	45—55	22	0,15	0,37	60	80	10	150
	120—130	28	0,10	0,16	Не опр.	44,8	Не опр.	100
Чернозем южный на лёссовидном суглинке. Никополь	0—20	28	0,45	0,31	354	87	9	450
	40—50	31	0,35	0,21	275	65	10	350
	70—80	27	0,40	0,19	341	51	8	400
Чернозем южный на красно-бурой глине. Никополь	0—10	38	0,20	0,2	108	76	16	200
	45—55	42	0,13	0,15	60	63	7	130
	120—150	46	0,13	0,12	68	55	7	130
Чернозем выщелоченный на лёссовидном суглинке. Кимовск	0—20	31	0,16	0,31	56	96	8	160
	70—80	34	0,13	0,23	41	78	11	130
	130—140	25	0,13	0,26	61	65	4	130
Дерново-среднеподзолистая. Московская обл.	0—10	12	0,16	0,97	24	116	20	160
	10—20	10	0,18	1,10	52	110	18	180
	25—30	7	0,10	0,58	55	39	6	100
	40—50	27	0,11	0,36	8	97	5	110
	70—80	29	0,10	0,30	10	87	3	100
	130—140	34	0,20	0,30	93	102	5	200
Дерново-слабоподзолистая супесчаная. Московская обл.	0—25	17	0,14	0,19	89	32	19	140
	30—40	6	0,03	0,45	5	24	1	30
Дерново-среднеподзолистая. Московская обл.	0—10	12	0,16	0,36	84	57	19	160
	25—35	68	0,10	0,34	71	23	6	100
	130	34	0,20	0,30	95	100	5	200
Темно-серая лесная. Воронежская обл.	1—10	7	0,10	0,13	79	9	12	100
	10—25	26	0,15	0,16	99	40	10	149
	30—40	32	0,09	0,16	28	53	9	90
	60—80	43	0,08	0,047	50	20	8	78
	85—100	40	0,08	0,084	Не опр.	34	Не опр.	80
	120	37	0,09	0,090	»	34	»	90
Темно-серая лесная. Кашира	0—30	26	0,14	0,42	12	109	19	140
	30—52	34	0,15	0,24	46	81	23	150
	52—90	33	0,13	0,28	16	92	22	130
	90	35	0,19	0,33	40	115	35	120

Дерново-подзолистая почва, приведенная для сравнения, имеет довольно большие общий, ближний и непосредственный резервы в пахотном горизонте вследствие окультуренности. Начиная с горизонта A_2 (25—30 см) все резервы резко уменьшаются, особенно непосредственный.

Дерново-подзолистая супесчаная почва имеет большие общий и непосредственный резервы лишь в пахотном слое (25—30 см), но на глубине 30—40 см они резко уменьшаются. Следовательно, почва очень нуждается в фосфатных удобрениях. Темно-серая лесная почва мало отличается по общему резерву от черноземов, но по ближнему и потенциальному беднее их.

Из всего сказанного выше можно сделать следующие основные выводы.

1. Общий запас (общий резерв) калия и фосфора в почвах целесообразно разделить на потенциальный, ближний и непосредственный резервы, каждый из которых в свою очередь можно подразделить по степени подвижности на две подгруппы: более подвижную и менее подвижную. Разделение основано на распределении калия и фосфора во фракциях более 0,001 мм, менее 0,001 мм и в агрохимической вытяжке (принятой для данного типа почв), а также на минералогическом составе этих фракций.

2. Черноземы и дерново-подзолистые почвы, развитые на сходных породах, мало различаются между собой по общим резервам калия, но заметно разнятся по ближним резервам. Величина резервов тесно связана с породой и условиями почвообразования.

По величине ближнего резерва калия изученные почвы располагаются в ряд: черноземы обыкновенные > черноземы типичные мощные > черноземы выщелоченные и лугово-черноземные почвы > южные черноземы на лёссе > дерново-подзолистые почвы на суглинках > дерново-подзолистые песчаные почвы > черноземы на каолиновой породе.

3. В верхних слоях почв наблюдается повышение ближнего резерва за счет калия в органических веществах. Непосредственный резерв калия в черноземах говорит о средней, а в некоторых объектах о большой обеспеченности почвы этим элементом.

4. В изученных почвах общий потенциальный, ближний и непосредственный резервы P_2O_5 меньше, чем резерв калия; бóльшая часть P_2O_5 находится в ближнем резерве, особенно в верхних слоях, что связано с аккумуляцией P_2O_5 в гумусе.

5. Наибольшие общий и ближний резервы P_2O_5 имеет южный чернозем на лёссе, затем следуют типичные мощные и обыкновенные черноземы, темно-серая лесная и дерново-подзолистые почвы.

6. Распределение потенциального и ближнего резервов P_2O_5 по профилю неравномерно.

7. Непосредственный резерв P_2O_5 в профиле изученных почв, кроме верхних слоев, небольшой.

РЕЗЕРВЫ НАТРИЯ, КАЛИЯ И ФОСФОРА В СОЛОНЦАХ

Резервы элементов и солонцах в связи с их минералогическим, химическим и механическим составом мы рассматриваем отдельно от зональных почв. Для расчета резервов были использованы данные автора и литературные материалы. Минералогический состав илистой фракции солонцов довольно разнообразен и обусловлен в значительной степени унаследованностью минералов от породы. Во всех почвах обнаружены гидрослюды, монтмориллонит и небольшая примесь хлорита, каолинита. В разр. 15 преобладали гидрослюда и хлорит, в разр. 22 — каолинит. Минералы образуют смешаннослойные гидрослюда-монтмориллонитовые и гидрослюда-хлоритовые образования. Как уже отмечалось, в иллювиальном горизонте монтмориллонита обычно содержится больше, чем гидрослюд, что объясняется его повышенными дисперсностью и скоростью передвижения.

Рассмотрим распределение резервов натрия и калия в солонцах Крыма и Целиноградской области (табл. 48, 49). По общему резерву натрия первое место занимает крымский солонец на желто-бурой лёссовидной гидрослюда-хлоритовой глине (1310—2810 мг на 100 г, разр. 15). Близок к нему солонец на сарматской монтмориллонит-гидрослюдистой глине (разр. 12), затем в убывающем порядке следуют солонцы Целиноградской области; лугово-степной натриевый (1000 мг на 100 г, разр. 21) и малонатриевый (раз. 20), солонец степной малонатриевый на каолиновой породе (разр. 22).

Солонцы, представленные в табл. 48, можно по общему резерву разделить на три группы. В первую войдут солонцы Крыма, во вторую — два солонца Целиноградской области (разр. 21, 20), в третью — солонец малонатриевый (разр. 22). Распределение общего запаса натрия по профилю солонцов неравномерно, что отражает прежде всего пестроту почвообразующей породы. В разрезах 15 и 12 пестрота хорошо видна при сравнении верхних горизонтов до 20 см и глубже 50 см. Нижние горизонты содержат натрия почти вдвое больше. Такое различие нельзя объяснить передвижением тонкодисперсного материала, причина заключается в пестроте породы. В разрезах 21 и 20 колебания общего резерва выражены меньше, в разр. 22 на глубине 0—16 см общий резерв значительно больше, чем на глубине 24—100 см. В данном случае имеет место двучленность породы, что подтверждается минералогическим и химическим составом илистой фракции. По рентгенографическим и термическим данным, на глубине 0—16 см преобладают гидрослюды и монтмориллонит, а глубже 24 см каолинит, количество которого книзу возрастает одновременно с уменьшением содержания калия.

В солонцах Крыма наблюдается небольшое уменьшение общего резерва в горизонте А по сравнению с горизонтом В, что, возможно, связано с иллювиированием илистых частиц, а вместе

Таблица 48. Количество Na_2O в солонцах и его распределение по резервам

Почва, местонахождение, № разреза	Глубина, см	Фракция <0,001 мм, %	Содержание, Na_2O, %		Резерв Na_2O, мг на 100 г			
			в почве в целом	во фракции <0,001 мм	потенциальный	ближний	непосредственный (обменный)	общий
Солонец степной на сарматской глине, 12	0—6	38	0,94	0,51	648	194	98	940
	10—20	59	1,04	0,48	555	283	202	1040
	30—40	51	1,03	0,38	574	194	262	1030
	50—60	56	1,96	0,25	Не опр.	140	Не опр.	1960
	90	69	2,62	0,24	»	166	»	2620
Солонец лугово-степной на желто-бурой лёссовидной глине. Джанкой. 15	0—10	25	1,31	0,51	1113	128	69	1310
	20—30	45	1,43	0,38	1030	172	208	1410
	30—40	43	1,49	0,34	1119	146	225	1490
	50—60	42	2,81	0,33	Не опр.	138	Не опр.	1810
	80—90	39	2,61	0,52	»	202	»	2610
Солонец лугово-степной мелкий натриевый. Целиноград. 21	0—3	6,7	0,96	0,14	920	10	30	960
	3—11	42	0,76	0,07	504	30	226	760
	11—19	46	0,99	0,13	753	59	138	950
	115—125	62	0,36	0,03	152	18	190	360
Солонец лугово-степной, малонатриевый. Целиноград. 20	0—4	14	0,98	0,13	946	18	16	980
	4—15	53	0,73	0,06	597	32	101	730
	20—30	50	0,91	0,18	738	90	82	910
	115—125	70	0,54	0,04	507	28	5	540
Солонец степной средний малонатриевый. Целиноград 22	0—16	10,5	0,49	0,09	477	9	4	490
	16—24	30	0,10	0,05	19	15	66	100
	24—34	26	0,09	0,02	68	5	17	90
	45—55	28	0,07	0,02	34	4	32	70
	90—100	22	0,04	0,02	24	4	12	40
Солонец степной средний солончаковатый на тяжелом четвертичном суглинке. Кустанайская обл. 1	0—10	24,2	0,88	0,29	779	70	31	880
	15—30	51,8	0,74	0,16	558	83	99	740
	45—55	38,2	1,04	0,15	825	57	158	1040
	75—85	39,7	0,87	0,17	713	67	90	870
	132—142	33,7	0,79	0,23	533	77	180	790
	190—200	18,8	0,79	0,15	694	28	68	790
Солонец лугово-степной. Кустанайская обл. 4	0—10	15,2	0,59	0,09	555	13	22	590
	15—25	45,0	0,48	0,06	351	27	102	480
	40—50	33,5	0,51	0,09	393	30	87	510
	65—75	33,8	0,57	0,14	436	47	87	570
	105—115	39,8	0,50	0,04	413	16	71	500
	150—160	39,1	0,95	0,06	809	23	118	950
Солонец солончаковый карбонатный на меловой породе. Уральская обл. 418	0—10	34,4	0,81	0,29	698	100	12	810
	10—20	39,6	1,87	0,27	1627	107	136	1870
	20—35	54,0	2,41	0,26	2207	140	53	2400
	200—210	60,6	2,35	0,26	Не опр.	157	Не опр.	2350
Солонец лугово-степной корковый на слабослоистых четвертичных отложениях. Прикаспийская низменность. 877	0—5	7,59	1,69	0,45	1641	34	15	1690
	6—16	22,9	1,65	0,47	1182	62	406	1650
	20—30	34,0	1,70	0,29	1487	98	115	1700
	190—200	45,9	1,83	0,29	Не опр.	133	Не опр.	1830

Таблица 49. Количество K_2O в солонцах и его распределение по резервам

Почва, местонахождение, № разреза	Глубина, см	Фракция <0,001 мм, %	Содержание, %		Резерв, мг на 100 г			
			в почве в целом	во фракции <0,001 мм	потенциальный	ближний	непосредственный	общий
Солонец степной на сарматской глине. Керчь. 12	0—6	38	1,54	2,61	519	991	30	1540
	10—20	59	1,68	2,27	301	1339	40	1680
	30—40	51	1,59	2,15	457	1096	37	1590
	50—60	56	1,75	2,16	508	1205	37	1750
	90—100	69	2,29	2,15	637	1483	70	2190
Солонец лугово-степной на желто-бурой лёссовидной глине. Джанкой. 15	0—10	25	2,66	3,66	1725	918	17	2660
	20—30	45	2,45	3,41	874	1548	28	2450
	30—40	43	2,17	2,83	944	1211	15	2170
	50—60	42	1,79	2,61	680	1093	17	1790
	80—90	39	1,69	2,72	612	1060	18	1690
Солонец лугово-степной мелкий натриевый. Целиноград. 21	0—3	7	0,73	1,67	580	116	34	730
	3—11	42	0,89	1,53	208	642	40	890
	11—19	46	0,90	1,54	167	708	25	900
	115—125	62	0,39	0,37	139	229	22	390
Солонец лугово-степной малонатриевый. Целиноград. 20	0—4	14	1,18	2,01	840	281	59	1180
	4—15	53	1,58	2,01	362	1166	52	1580
	20—30	50	1,21	1,98	179	993	38	1210
	115—125	70	0,55	0,62	76	434	40	550
Солонец степной средний малонатриевый. Целиноград. 22	0—16	10	0,46	1,23	322	129	9	460
	16—24	30	0,20	0,45	54	135	11	200
	24—34	26	0,12	0,25	44	71	5	120
	45—55	28	0,07	0,18	18	50	2	70
	90—100	22	0,05	0,10	26	22	2	50
Солонец степной средний солончаковый на тяжелом четвертичном буром суглинке. Кустанайская обл. 1	0—10	24,2	2,3	3,03	1553	733	14	2300
	15—30	51,8	2,65	2,94	1118	1523	9	2650
	45—55	38,2	2,43	2,47	1478	943	9	2430
	75—85	39,7	2,42	2,56	1395	1016	9	2420
	132—142	33,7	1,83	2,59	952	873	5	1830
	190—200	18,8	1,98	2,47	1511	464	5	1980
Солонец лугово-степной средний. Кустанайская обл. 4	0—10	15,2	1,60	2,29	1248	343	9	1600
	15—25	45,0	1,65	1,81	828	814	8	1650
	40—50	33,5	1,71	2,20	964	737	9	1710
	65—75	33,8	1,75	2,26	978	763	9	1750
	105—115	39,8	1,80	2,07	967	824	9	1800
	150—160	39,1	2,01	2,06	1191	805	14	2010
Солонец солончаковатый карбонатный на меловой породе. Уральская обл. 418	0—10	34,0	2,65	3,84	1318	1305	27	2650
	10—20	39,6	2,79	3,46	1411	1370	9	2790
	20—35	54,0	2,64	3,36	821	1814	5	2640
	200—210	60,6	3,06	3,31	2055	1005	—	3060
Солонец лугово-степной корковый на слоистых четвертичных отложениях. Прикаспийская низменность. 877	0—5	7,59	2,95	3,74	2643	284	23	2950
	6—16	22,9	2,61	3,49	1801	799	10	2610
	20—30	34,0	2,55	3,41	1386	1159	5	2550
	190—200	45,9	2,23	2,95	876	1354	Не опр.	2230

с ними и натрия. Это мнение подтверждается тем, что в ближних резервах количество натрия в иллювиальных горизонтах больше (табл. 48). В солонцах Целиноградской области (разр. 22) горизонт А не только не обеднен, но даже несколько обогащен вследствие приноса нового материала делювиальными потоками.

Непосредственный резерв натрия больше всего в солонцах Крыма и солонце лугово-степном Целиноградской области (раз. 21). В иллювиальных горизонтах этих почв содержание Na_2O колеблется около 200 мг на 100 г. В двух других солонцах (разр. 20, 22) непосредственный резерв натрия в 2—3 раза меньше. Ближний резерв натрия выше всего в солонцах Крыма (140—283 мг на 100 г), а в солонцах Целиноградской области в 5—6 раз меньше. В солонце, содержащем каолинит, ближний резерв невелик (4—15 мг на 100 г). В этом же разрезе незначителен и потенциальный резерв (19—68 мг на 100 г), за исключением горизонта А (477 мг на 100 г), где происходит поступление материала со стороны. Остальные солонцы (разрезы 12, 15, 20, 21) имеют большой потенциальный резерв (504—1119 мг на 100 г), но особенно он велик в солонце на лёссовидной глине (разр. 15).

Обобщая данные о резервах, можно сказать, что наиболее неблагоприятные свойства имеют солонцы Крыма и солонец лугово-степной натриевый Целиноградской области (разр. 21), поскольку они содержат не только много подвижного натрия, но и большие запасы его в ближнем резерве. Солонец степной (разр. 22) освоить легко, так как в пределах 25—30 см натрия мало, а каолинит в илистой фракции не создает плохих физических свойств. Гидрослюды и монтмориллонит в верхнем горизонте при перемешивании с каолинитом способствуют созданию благоприятных физико-химических свойств, а гидрослюды, кроме того, будут служить источником калия. Эта почва будет постепенно рассолонцовываться, а другие солонцы, прежде всего крымские, будут развиваться в сторону еще большего осолонцевания, особенно солонец на желто-бурой глине (разр. 15).

Солонец степной на сарматской глине (разр. 12) достиг наибольшей степени солонцеватости и является самым тяжелым для освоения. В илистой фракции этого солонца содержатся монтмориллонит, гидрослюды и слои монтмориллонита в смешанно-слойных образованиях, а также много натрия в непосредственном и ближнем резервах. Солонцы Казахстана по общему и потенциальному резервам резко различаются. Эти резервы намного больше в разрезах 418 и 877, чем в разрезах 1—4.

Отличительной чертой солонцов Воронежской обл. (табл. 50, разрезы 3, 14) является очень большое содержание натрия в непосредственном резерве (200 мг на 100 г) по сравнению с солодью (разр. 5), где его очень мало (8 мг на 100 г). Ближайший и ближний резервы в солонцах несколько меньше, чем непосред-

Таблица 50. Количество Na_2O в солонцах, солодях и его распределение по резервам

Почва и ее местонахождение, № разреза	Глубина, см	Фракция 0,2—2 мк, %	Фракция <0,2 мк, %	Содержание, %			Резерв, мг на 100 г				
				в почве в целом	во фракции 0,2—2 мк	во фракции <0,2 мк	потенциальный	ближний	ближайший	непосредственный	общий
Солонец столбчатый осолодевающий. Воронежская обл. 3	1—3	10,9	18,6	0,67	1,28	0,19	488	139	35	8,0	670
	3—15	11,6	21,2	1,15	1,54	0,24	508	188	51	303	1050
	15—30	13,4	27,8	1,16	1,10	0,44	464	147	122	427	1160
	40—50	16,2	28,8	1,11	0,83	0,30	587	134	86	293	1100
	60—75	11,6	24,3	0,89	0,79	0,29	629	91	70	100	890
	200	12,3	27,0	0,89	1,25	0,24	570	153	65	102	890
Солонец содово-сульфатный. Каменная степь. 14	0—2	13,2	13,4	1,49	0,47	0,48	1354	63	64	9	1490
	2—20	14,8	21,2	1,68	0,71	0,43	1221	105	91	263	1680
	20—30	14,4	36,9	1,78	0,78	0,38	1248	112	140	280	1780
	30—40	13,9	37,3	2,26	0,62	0,39	1724	83	145	308	2260
	54—70	13,2	33,4	1,66	0,58	0,37	1092	76	123	369	1660
	250	10,9	32,6	1,08	0,54	0,42	Не опр.	58	136	Не опр.	1080
Солодь болотно-луговая. Воронежская обл. 5	2—17	4,5	1,4	0,79	0,65	0,20	750	29	3	8	790
	17—33	6,9	2,1	0,62	0,48	0,28	573	33	6	8	620
	33—42	16,6	27,6	0,67	0,63	0,40	450	104	110	6	670
	45—60	13,4	32,8	0,74	0,60	0,38	528	80	124	8	740
	70—90	13,5	32,2	0,80	0,55	0,23	644	74	74	8	800
	130	11,9	30,1	0,79	0,36	0,23	Не опр.	42	69	Не опр.	790
Темно-серая лесная осолоделая. Воронежская обл. 18	1—10	3,3	3,25	0,70	0,64	1,47	626	20	48	6	700
	10—25	11,4	14,6	0,61	0,57	0,30	465	65	44	6	610
	30—40	11,3	21,0	0,64	0,65	0,19	520	74	40	6	640
	45—55	11,2	33,0	0,50	0,54	0,32	330	60	105	5	500
	60—80	10,7	32,6	0,51	0,52	0,29	356	55	95	4	510
	85—100	11,2	29,0	0,69	0,68	0,24	543	76	69	2	690

ственный, но также значительны, за исключением верхнего горизонта 0—3 см. Наибольший потенциальный и общий резервы обнаружены в содово-сульфатном солонце (разр. 14). Следовательно, этот солонец имеет плохие физико-химические свойства.

По общему резерву K_2O изученные солонцы можно условно разделить на две группы: к первой с большим общим резервом (1180—2660 мг на 100 г) следует отнести солонцы и осолоделые почвы Воронежской области (табл. 51, разрезы, 3, 5, 14), Казахстана (табл. 49, разрезы 1, 4, 20, 418, 877). Во вторую — солонцы с содержанием K_2O в общем резерве 900 мг на 100 г Целиноградской области (табл. 49, разрезы 21, 22). Самый большой общий резерв имеет солонец лугово-степной на желто-бурой лёссовидной глине Крыма (разр. 15) и Казахстана (разр. 418). Самый малый резерв имеет солонец степной малонатриевый (разр. 22).

Эти различия создаются не биоклиматическими условиями и механическим составом почв, а их химико-минералогическими характеристиками. Например, солонец степной на сарматской глине (разр. 12) имеет более тяжелый механический состав, чем солонец лугово-степной, однако общий резерв калия в нем меньше (1540—2190 мг на 100 г), чем в лугово-степном (1690—2660 мг на 100 г). Еще сильнее разница обнаруживается в иллювиальном и более глубоких горизонтах.

В солонцах Целиноградской области общий резерв в разр. 22 в 3—10 раз меньше, чем в разр. 20, так как первый развит на породе с большим содержанием каолинита. Солонец лугово-степной из Крыма (разр. 15) сходен по механическому составу с лугово-степным солонцом из Целиноградской области (разр. 21), но по общему резерву калия они резко различаются: в первом калия содержится 1690—2660, во втором — 500 мг на 100 г. Колебания резерва калия с глубиной обусловлены преимущественно пестротой породы.

Различие пород хорошо видно в почве разр. 22, в которой в горизонте А содержится 460 мг калия на 100 г, а на глубине 45 см — лишь 70 мг на 100 г, хотя ила на этой глубине много. Повышенное содержание калия обнаружено в верхнем слое (0—16 см), что объясняется намывом гидрослюдистого материала. Это видно из данных рентгенографического, термического анализов и содержания калия в иле (1,23%). Непосредственный резерв в солонцах довольно велик, поэтому почва хорошо обеспечена калием, за исключением солонца степного, содержащего каолинит (разр. 22), и солонцов Казахстана (разрезы 1, 4, 418, 877).

Ближний резерв калия больше всего в солонцах Крыма (разрезы 12, 15)—918—1548 мг на 100 г. В этом отношении они сходны с солонцами Воронежской области. Наиболее бедны солонцы Целиноградской области (разрезы 20, 21, 22), а из них самый бедый — солонец степной на каолинитовой породе (разр. 22).

Таблица 51. Количество K_2O в солонцах и его распределение по резервам

Почва и ее местонахождение, № разреза	Глубина, см	Фракция 0,2—2 мк, %	Фракция <2 мк, %	Содержание, %			Резерв, мг на 100 г			
				в почве в целом	во фракции 2—0,2 мк	во фракции <0,2 мк	потенциальный	ближний	ближайший	общий
Солонец столбчатый осолодевающий. Воронежская обл. Разр. 3	1—3	10,9	18,6	1,68	3,66	1,80	948	398	334	1680
	3—15	11,6	21,2	1,70	3,62	0,92	1085	420	195	1700
	15—30	13,4	27,8	1,48	3,49	1,61	566	467	447	1480
	40—55	16,2	28,8	1,83	3,23	1,24	950	523	357	1830
	60—65	11,6	24,3	1,76	3,09	1,44	1053	358	349	1760
	200	123	27,0	2,16	3,42	1,51	1333	420	407	2160
Солонец содово-сульфатный. Каменная степь. Разр. 14	0—2	13,2	13,4	2,25	2,36	2,00	1671	311	268	2256
	2—20	14,8	21,2	1,83	2,65	1,70	1078	360	392	1830
	20—30	14,4	36,9	1,88	2,67	1,10	1091	384	405	1880
	30—40	13,9	37,3	1,92	2,77	1,83	853	385	682	1920
	54—70	13,2	33,4	1,97	2,77	1,71	1034	365	571	1970
	250	10,9	32,6	1,62	2,78	1,74	750	303	567	1620
Солодь болотно-луговая. Воронежская обл. Разр. 5	2—17	4,52	1,41	1,29	2,43	Не опр.	Не опр.	110	Не опр.	1290
	17—33	6,96	2,12	1,22	2,45	2,48	525	170	525	1220
	33—42	16,6	27,6	1,97	2,36	2,04	1016	391	563	1970
	45—60	13,4	32,8	1,92	2,43	1,86	975	325	620	1920
	70—90	13,5	32,2	1,86	2,13	1,92	955	287	618	1860
	130	11,9	30,1	2,04	2,41	2,17	1101	286	653	2040
Темно-серая лесная, осолоделая. Воронежская обл. Разр. 18	1—10	3,28	3,25	1,52	2,98	1,92	1361	97	62	1520
	10—25	11,4	14,6	1,27	3,15	2,06	611	359	300	1270
	30—40	11,3	21	1,79	3,68	2,71	806	415	569	1790
	45—55	11,2	33	2,02	3,56	2,53	788	398	834	2020
	60—80	10,7	32,6	1,62	3,05	Не опр.	Не опр.	326	Не опр.	1620
	85—100	11,2	29	1,56	3,32	2,07	589	371	600	1560
	120	10,5	26,5	2,04	2,84	1,45	1333	298	409	2040

Остановимся на некоторых закономерностях, имеющих значение для генезиса почв и минералов. Если посмотреть на количество K_2O в илистой фракции, то в большинстве случаев в горизонтах А его больше, чем в иллювиальных. Такое распределение калия может послужить поводом к признанию иллитизации, т. е. переходу монтмориллонита в гидрослюду вследствие накопления калия растениями и внедрения его в межслоевое пространство монтмориллонита. Однако достаточно сравнить содержание калия в ближнем резерве, чтобы убедиться, в ошибочности предположения. Ближний резерв, как уже сказано выше, учитывает калий, фактически содержащийся в почве, в отличие от количества калия, рассчитанного на 100 г ила. В верхних горизонтах ближний резерв калия меньше, чем в иллювиальных. Следовательно, калий не приносится в верхний горизонт, а вымывается из него с илом.

Обычно не учитывают роль калия в солонцеватости почв, а уделяют внимание только натрию, иногда магнию. Однако в некоторых случаях калий играет существенную роль. Так, в разр. 20 в непосредственном резерве содержится калия в верхних горизонтах более 50 мг на 100 г, или около 2 мг/экв на 100 г. Таким образом, калия лишь немного меньше натрия, поэтому, несомненно, он оказывает пептизирующее действие на коллоиды и способствует их передвижению. По пептизирующему действию калий очень близок к натрию. Электрокинетический потенциал глин, насыщенных калием и натрием, почти одинаков (60—64 мв) и больше, чем у магниевой глины.

Совместное действие калия и натрия должно быть больше, чем магния, который скорее следует отнести к коагуляторам. В черноземах магния обычно содержится около 20% от емкости, и он не вызывает солонцеватости. Надо также иметь в виду, что калий непрерывно поступает в непосредственный резерв из ближнего. Наконец, калий в большем, чем натрий, количестве выносится растениями на поверхность, где он пептизирует коллоиды и снова перемещается с ними.

Ближний резерв является источником непосредственного, но прямой зависимости между ними не обнаружено. Например, в солонцах Крыма (разрезы 12 и 15) ближние резервы K_2O сходны, но в разр. 12 непосредственный резерв вдвое больше, чем в разр. 15. Величина непосредственного резерва зависит от емкости поглощения, минералогического состава, дисперсности минералов, реакции и других условий. Нет прямой зависимости между резервами калия и натрия.

Для оценки степени солонцеватости обычно применяют два критерия: количество илистой фракции в иллювиальном горизонте в сравнении с элювиальным и содержание натрия в поглощающем комплексе. В почвах, в которых хорошо выражено иллювиирование, но содержащих мало натрия, в качестве критерия учитывается количество магния и ему придают значение

Таблица 52. Количество P_2O_5 в солонцах, солоди, темно-серой почве и ее распределение по резервам

Почва, местонахождение, № разреза	Глубина, см	Фракция 0,2—2 мкм, %	Фракция <0,2 мк, %	Содержание, %			Резерв, мг на 100 г			
				в почве в целом	во фракции 0,2—2 мкм	во фракции <0,2 мкм	потенциальный	ближний	ближайший	общий
Солонец столбчатый осолодевающий, Воронежская обл. 3	1—3	10,9	18,6	0,14	0,05	0,08	120	5	15	140
	3—15	11,6	21 2	0,12	0,04	0,2	73	5	42	120
	15—30	13,4	27,8	0,11	0,04	0,22	44	5	61	110
	40—55	16,2	28,8	0,10	0,04	0,19	39	6	55	100
	60—75	11,6	24,3	0,09	0,04	0,18	42	4	44	90
	100	12,3	27,0	0,09	0,03	0,13	51	4	35	90
Солонец сульфатный. Каменная степь. 14	0—2	13,2	13,4	0,15	0,05	0,29	104	7	39	150
	2—20	14,8	21,2	0,12	0,04	0,26	59	6	55	120
	20—30	14,4	36,9	0,13	0,04	0,15	69	6	55	130
	30—40	13,9	37,3	0,09	0,04	0,12	40	5	45	90
	54—70	13,2	33,4	0,09	0,03	0,11	49	4	37	90
	250	10,9	32,6	0,06	0,03	0,11	21	3	36	60
Солодь болотно-луговая. Воронежская обл. 5	2—17	4,5	1,41	0,33	0,10	0,22	323	4	3	330
	17—33	6,9	2,12	0,19	0,06	0,38	178	4	8	190
	33—42	16,6	27,6	0,11	0,03	0,14	66	5	39	110
	45—60	13,4	32,8	0,09	0,04	0,14	39	5	46	90
	70—90	13,5	32,2	0,10	0,03	0,13	54	4	42	100
	130	11,9	30,1	0,17	0,04	0,13	126	5	39	170
Темно-серая лесная осолоделая, Воронежская обл. 18	1—10	3,3	3,2	0,10	0,09	0,17	91	3	6	100
	10—25	11,4	14,6	0,15	0,04	0,25	109	5	36	150
	30—40	11,3	21,0	0,09	0,04	0,23	37	5	48	90
	45—55	11,2	33,0	0,07	0,04	0,17	10	4	56	70
	60—80	10,7	32,6	0,08	0,04	0,05	59	5	16	80
	85—100	11,2	29,0	0,08	0,03	0,12	42	3	35	80
	120	10,5	26,5	0,09	0,08	0,12	56	3	34	90

как пептизатору, вызывающему солонцеватость. Однако однозначно этот вопрос не решен, так как не исключено, что магниевые солонцы являются реликтовыми, т. е. в процессе образования солонцов решающая роль принадлежала натрию и калию, а затем они были заменены магнием.

В свете наших данных следует обратить внимание на значение калия, который совместно с натрием может вызывать пептизацию и передвижение ила, особенно в почвах, содержащих монтмориллонит, высокодисперные гидрослюды и смешанно-слойные минералы. Кроме того, необходимо учитывать количество натрия и калия не только в поглощающем комплексе и в растворе, но и в ближнем резерве. Содержание ила и коллоидов, а иногда аморфных SiO_2, R_2O_3 может играть решающую роль для возникновения плохих физических свойств, например в слитых почвах. Поглощенные катионы в таких почвах имеют подчиненное значение.

Резервы фосфора мы приводим только для солонцов Воронежской области (табл. 52) по данным Г. М. Кадер. Общий резерв фосфора в 5—10 раз меньше, чем калия. В нижних горизонтах (глубже 30—40 см) фосфора меньше (60—90 мг на 100 г), чем в верхних, где он аккумулируется в органических веществах. Интересно отметить, что большая часть фосфора находится в ближайшем резерве (в коллоидах), т. е. в более доступной форме. Исключение составляют верхние горизонты (0—15 см), что можно объяснить неразложенностью органических веществ. Во фракции 0,2—2 мкм фосфора очень мало (5—6 мг на 100 г). В болотной солоди (разр. 5) общий и потенциальный резервы значительны и на глубине 70—130 см, где фосфор связан с погребенным гумусом. Если принять во внимание, что хороший урожай свеклы выносит около 50 кг фосфора, то при расчете на пахотный слой общего резерва хватит на 25—30 лет.

ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ КАТИОНОВ, ФОСФАТ-ИОНОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С МИНЕРАЛАМИ

■

ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ МИНЕРАЛОВ

А. Е. Ферсман (1958) указывал, что законы выщелачивания должны решаться путем энергетического анализа этих процессов. Для почвообразования и минералообразования необходимо знать баланс энергии и веществ. Источниками энергии являются Солнце, органические вещества, естественная радиоактивность, химико-минералогические реакции.

В почве преобладают окристаллизованные минералы, хотя всегда присутствуют аморфные вещества. Для их образования из кристаллических минералов необходима внешняя энергия, равно как для замещения катионов октаэдров и тетраэдров. Кроме энергии необходимы и другие условия. Например, для замены кремния тетраэдров необходимо наличие алюминия в ионной форме (pH$<$5,5) и энергии для разрыва ковалентной связи кремния с кислородом. Для обоснования трансформации монтмориллонита в гидрослюду (иллитизация) путем внедрения калия в межслоевое пространство необходимо учитывать энергетические возможности, конкурирующие катионы — кальций и магний и что скорость реакции замещения является незначительной (Поляков, 1970). Для предвидения хода реакции и конечных результатов всегда надо учитывать энергетические и другие особенности элементов (табл. 53).

В почве происходят аморфизация кристаллических минералов и кристаллизация минералов из аморфных веществ. При наличии только первого процесса со временем в почвах накапливались бы аморфные вещества. Однако в древних породах мы находим преимущественно кристаллические глинистые минералы. Следовательно, превращение минералов, согласно законам термодинамики, идет по схеме: кристаллические минералы + поглощение энергии → образование аморфных веществ; выделение энергии → и образование кристаллических минералов. Большую роль в этих превращениях играют микроорганизмы и растения, особенно на первых стадиях почвообразования. Одновременно возможен процесс замещения катионов в кристаллической решетке минералов без распада до аморфной фазы.

Согласно первому закону термодинамики, количество энергии, получаемое телом (системой) в виде тепла, равно возра-

Таблица 53. Характеристика свойств некоторых элементов и ионов

Ионы	Радиус, Å	Ионный потенциал	Электроотрицательность по Полингу	Энергия разрыва связи Me—O	Энтальпия образования твердого оксида, ккал/моль	Степень ионности связей с кислородом в молекулах, %	Энергия ионизации атомов, ккал/моль	
							в вакууме	в водном растворе
Na^{+}	0,98	1,0	0,9	—	61,9	66	118	13,8
K^{2+}	1,33	0,8	0,8	—	86,4	68	100	6,9
Ca^{2+}	1,04	1,9	1,0	116	151,9	63	414	9,7
Mg^{2+}	0,74	2,7	1,2	101	143,8	57	523	6,7
Fe^{2+}	0,8	2,5	1,8	99	63,7	40	555	92,2
Fe^{3+}	0,67	4,5	1,9	—	196,5	38	1262	246,7
Al^{3+}	0,57	5,3	1,5	116	399	46	1228	140,1
Si^{4+}	0,39	10,3	1,8	193	205,4	35	2377	—

станию внутренней энергии тела и расходу на совершение работы против внешних сил: $dQ=dU+dA$. Энергия кристаллической решетки численно равна энергии, которую надо затратить для разрушения одного грамм-моля вещества и удаления в бесконечность составляющих ее ионов или молекул. Величины энергии для решетки с ионным типом связи рассчитываются по одному из наиболее доступных методов (Капустинский, 1936; Ферсман, 1958). По А. Ф. Капустинскому, $T_s=0{,}075\ U/C_v$, т. е. температура плавления T_s прямо пропорциональна энергии решетки и обратно пропорциональна теплоемкости; температура плавления пропорциональна валентности ионов и обратно пропорциональна расстоянию между ними.

Приведенные соотношения вплотную подводят нас к экспериментальному определению энергии решетки. К сожалению, многие минералы не плавятся, а спекаются, т. е. остаются при нагревании в твердом состоянии, но состав и структура их меняются. Поэтому этот метод имеет ограниченное применение.

Метод А. Е. Ферсмана основан на предположении, что каждый ион вносит в кристаллическую решетку свой пай энергии, т. е. имеет энергетический коэффициент ($ЭК$), который для малозарядных ионов равен: $ЭК=\omega^2/2r$, где ω — валентность, r — радиус. Энергия кристаллической решетки отвечает формуле

$$U_{кр} = 256\,(ЭК_1 + ЭК_2 + ЭК_3 + \ldots + ЭК_n).$$

Используя эту формулу, А. Е. Ферсман предложил геохимический закон, связывающий энергию решетки и последовательность образования минералов, основанный на принципе Ле-Шателье. В последнее время была предпринята попытка определить энергию решеток всех компонентов почв (Волобуев, 1968, 1974). Энергии решеток ряда минералов и соединений приведены в табл. 54.

Таблица 54. Энергия кристаллических решеток

Минерал. Формула	Ккал/моль	Минерал. Формула	Ккал/моль
Анортит, $CaAl_2Si_2O_8$	10 372	Каолинит, $Al_2O_32SiO_22H_2O$	11 005
Альбит, $NaAlSi_3O_8$	11 473	Диопсид, $CaMgSi_2O_6$	7 969
Ортоклаз, $KAlSi_3O_8$	11 500	NaCl	180
Флогопит, $KMg_3AlSi_3O_{10}F$	13 977	KCl	164
Мусковит, $KAl_3Si_3O_{10}$	16 071	$CaCl_2$	545

Таблица 55. Схема устойчивости минералов при выветривании по данным Гольдича и Е. М. Лабенец, в возрастающем порядке

По Гольдичу	По Лабенец			
	извлечение водой		извлечение раствором соли	
	Ca	Mg	Ca	Mg
Оливин, полевой шпат Ca-	Антигорит	Хризотил	Анортит	Анортит
Пироксен, полевой шпат Ca Na-	Биотит	Анортит	Хризотил	Хризотил
Амфиболы, полевой шпат NaCa-	Флогопит	Биотит	Биотит	Вермикулит
Биотит, полевой шпат	Анортит	Флогопит	Антигорит	Антигорит
K-полевые шпаты	Хризотил	Антигорит	Флогопит	Флогопит
Мусковит	Вермикулит	Вермикулит	Вермикулит	Биотит
Кварц	Роговая обманка	Роговая обманка	Роговая обманка	Роговая обманка

Среди почвоведов пользуется признанием схема устойчивости минералов по Гольдичу (табл. 55). В схеме не предусматривается степень дисперсности и структура минералов, тогда как эти особенности минералов влияют на скорость выветривания. Мусковит в этой схеме более устойчив, чем калиевый полевой шпат. Однако в природе мусковит из-за слоистой структуры в одном направлении разрушается легко, а в другом — трудно. Калий из этого минерала выщелачивается гораздо легче, чем из полевого шпата, так как он занимает различные позиции в этих минералах и удерживается различными силами.

Е. М. Лабенец, Н. И. Горбунов, Т. В. Воронина изучали скорость разрушения минералов в модельном опыте. Для этого были взяты различные минералы одинаковой степени раздробленности и в течение пяти лет из них извлекались последовательными вытяжками кальций, магний, калий, натрий, в одном варианте водой, в другом — раствором соли (1 н. уксуснокислым аммонием). О скорости разрушения минерала судили по количеству извлеченных катионов, в процентах к валовому

содержанию (Горбунов, Воронина, 1968; Лабенец, Горбунов, Щурина, 1974).

Несмотря на большую значимость проблемы выветривания, многие детали не решены: во-первых, остается неясным, какова скорость процесса превращения, является ли он почвенным или геохимическим; во-вторых, ввиду того, что большинство почв образуется на осадочных породах, в которых неизбежна неоднородность минералогического состава, трудно однозначно решать вопрос о путях и механизме образования отдельных минералов; в-третьих, если вопрос о замещении межслоевых катионов вполне ясен, то данных о замещении в октаэдрах слоистых минералов без предварительного разрушения мало, да и не разработан вопрос об энергетике такой реакции.

В связи с этим напомним работу Грин-Келли (Green-Kelly, 1952), который экспериментально доказал внедрение лития в октаэдры лишь при высокой температуре ($\sim 300°$). В почве преобладают низкие температура и давление. В принципе реакция замещения центральных атомов октаэдров и тетраэдров возможна, но скорость такой реакции в почвах мала. Гетерогенность почвы, низкая влажность, небольшая концентрация солей в большинстве почв не способствуют большой скорости реакции. Допускать аналогию между обычными обменными реакциями катионов и реакциями обмена с катионами октаэдров и тетраэдров едва ли правомерно.

ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В МИНЕРАЛАХ И ПОЧВАХ

Для выявления причин различной прочности связи кальция и магния в минералах, а следовательно, подвижности необходимо рассмотреть их место в структуре минералов.

Кальций, как известно, входит в число необходимых растениям элементов питания. Однако растения редко испытывают в нем недостаток, так как его содержание в почве обычно больше 1%. Как показал А. А. Роде (1938), почти весь кальций высокодисперсной части почв находится в обменной форме, т. е. на поверхности коллоидов и ила, либо в межслоевых промежутках минералов с лабильной решеткой: монтмориллонита, бейделлита, независимо от того, присутствуют ли эти минералы как индивидуальные или в качестве компонента смешаннослойных образований. В первичных минералах (полевой шпат, слюда, хлориты и др.) кальций компенсирует заряд тетраэдрического слоя, если часть кремния замещена на алюминий. Он может также находиться в октаэдрах, частично замещая магний, но позиции последнего предпочтительнее в октаэдрах, так как радиус его равен 0,78 Å, а кальция — 1,06 Å.

Кальцием обогащены анортит и роговая обманка, а в остальных минералах его меньше (табл. 56). Большое количество

Таблица 56. Количества кальция и магния, перешедшие в последовательные водные вытяжки, мг-экв на 100 г (соотношение раствор : образец = 10 : 1)

Объект	Валовой Ca	Интервал, сутки, Ca^{2+}								Всего, % от валового содержания
		1	30	120	180	270	90	90	90	
Анортит	217,9	0,18	0,318	0,80	0,63	1,06	1,27	1,51	0,96	3,09
Биотит	35,5	0,09	0,04	0,03	0,21	0,40	0,27	0,43	0,44	5,38
Флогопит	99,7	0,05	0,110	0,40	0,50	0,66	0,91	0,85	0,59	4,09
Вермикулит	84,6	0,20	0,04	0,37	0,12	0,26	0,36	0,38	0,22	2,31
Антигорит	29,8	0,11	0,81	0,15	0,21	0,53	0,54	0,38	0,59	11,19
Хризотил	105,1	0,25	0,55	0,29	0,29	0,40	0,36	0,60	0,37	2,96
Роговая обманка	365,2	0,40	0,31	0,51	0,33	0,40	0,32	0,43	0,37	0,84
Кальцит	286,9	0,13	0,40	0,96	1,38	1,06	1,36	1,71	1,04	2,81
Доломит	1590	0,35	0,51	0,62	0,67	0,66	1,27	1,4	1,04	0,41
Магнетит	50,3	0,05	0,15	0	0,12	0,13	0,27	0,60	0,22	3,08
Слабоподзолистая супесчаная почва, 0—25 см	33,9	0,09	1,21	0,44	0,46	0,26	0,72	0,47	0,59	1,25
Среднеподзолистая легкосуглинистая почва, 0—10 см	24,9	0,14	0,59	0,70	0,42	0,66	0,91	0,68	0,37	0,79

Таблица 56 (окончание)

Объект	Валовой Mg	Интервал, сутки, Mg^{2+}								Всего, % от валового содержания
		1	30	120	180	270	90	90	90	
Анортит	155,8	0,810	0,138	0,099	0	0	0	0	0	0,67
Биотит	687,5	0,055	0,570	0,994	0,462	0,399	0	0	0,15	0,38
Флогопит	1247	0,129	0,294	1,030	1,050	1,330	0,364	0,364	0,59	0,39
Вермикулит	1494	0,037	0,478	1,104	0,525	0,798	0,910	0	0,07	0,26
Антигорит	2254	0,736	0,699	0,589	0,840	0,931	0,546	0,47	0,22	0,22
Хризотил	1912	1,877	2,208	2,576	1,722	1,064	1,274	0,64	0,52	0,62
Роговая обманка	550,1	0	0,350	0,331	0	0,133	0	0	0	0,15
Кальцит	30,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Доломит	1073	0,754	1,251	1,435	0,630	0,665	0,546	0,39	0	0,34
Магнетит	4753	0,994	1,362	1,730	1,176	0,931	1,001	0,47	0,59	0,17
Слабоподзолистая супесчаная почва, 0—25 см	28,1	0,037	0,442	0,147	0,042	0	0	0	0	2,37
Среднеподзолистая легкосуглинистая почва, 0—10 см	24,0	0,018	0,202	0,221	0	1,133	0	0	0	6,54

кальция содержится в минералах-солях: гипсе, кальците, доломите, наконец, в почвенном растворе и поглощающем комплексе. С гуминовой кислотой кальций образует гуматы. Здесь он выступает не только в качестве непосредственного и ближнего резервов питания растений, но и как коагулятор, что имеет значение для структуры почв. В черноземах валового кальция содержится 1,5—2%, а в иле из чернозема 0,3—1%.

Структурообразующая роль кальция давно известна, поэтому его применяют при гипсовании солонцов и известковании кислых почв. Поглощающий комплекс большинства почв с нейтральной реакцией на 70—80% занят именно кальцием, но и в кислых почвах количество кальция обычно больше, чем магния и калия вместе взятых. Энергия поглощения кальция коллоидами довольно большая, поэтому он занимает в лиотропном ряду первое место, уступая лишь алюминию, иногда водороду.

В схеме выветривания Гольдича плагиоклазы, содержащие кальций, менее устойчивы, чем калиевые полевые шпаты. А. Е. Ферсман (1958) считал, что выветривание минералов надо изучать с учетом энергии кристаллической решетки. Однако схема устойчивости минералов не учитывает дисперсность минералов и среду, в которой происходит выветривание. Такой же недостаток имеет таблица энергий кристаллических решеток. По А. Е. Ферсману, энергию решеток следует рассчитывать на основании химического состава, т. е. каждый минерал рассматривается как химическое соединение. На самом деле в выветривании и превращениях минералов большую роль играют структура, дисперность, реакция и окислительно-восстановительные условия среды, водный, тепловой и биохимический режимы. Значение структуры можно показать на примере слюд и хлоритов. Эти минералы по оси *c* имеют слабую связь и легко расщепляются при механическом воздействии, но по осям *a* и *b* связь очень прочная. Полевые шпаты разрушаются легче по граням спайности.

Особенно большую роль в выветривании играет дисперность. Если минерал имеет большую дисперсность, а в поглощающий комплекс входит натрий, то резко возрастают пептизация и разрушение минералов.

Таким образом, в почве процессы превращения минералов значительно сложнее, чем они представлены в генерализованных схемах. Однако это не значит, что ими надо пренебрегать как моделями. Модельные опыты имеют то преимущество, что позволяют изучить в отдельности каждую причину скорости выветривания изолированно от других причин, и при этом выразить ряд процессов количественными показателями.

По сравнению с кальцием магний занимает иное положение. В иле его, как правило, в 3—4 раза больше, чем кальция, так как он входит в состав октаэдров глинистых минералов, может занимать позиции в межслоевом положении, в поглощающем

комплексе. Так как радиус Mg близок к радиусу Al (0,57 Å), то они могут замещать друг друга. Триоктаэдрические слюды (биотит, флогопит) содержат больше магния, чем диоктаэдрические (мусковит). Магний в значительном количестве присутствует в магниевых хлоритах, где он входит в бруситовый слой, в бейделлите, монтмориллоните, вермикулите (до 18%).

Общее количество магния в илистой фракции почв обычно равно 3—4%, а в почве в целом меньше (0,5—1,5%). Ввиду того, что значительное количество магния находится в решетке минералов, а не в поглощающем комплексе, в некоторые почвы приходится вносить магниевые удобрения. Следовательно, магния много в ближнем и потенциальном резервах, но мало в непосредственном. Магний иногда аккумулируется в таких минералах как магнезит, доломит и др.

Для полноты оценки кальция и магния следует сказать, что они играют большую роль в связывании фосфатов. В зависимости от реакции среды в почвах могут образоваться трех-, двух- и однозамещенные фосфаты кальция и магния, растворимость которых различна.

В зависимости от структуры минералов, их дисперсности и химического состава подвижность кальция и магния резко изменяется. Так как факторы подвижности не учитываются в схеме выветривания и энергии решетки, то мы решили получить конкретные количественные данные по прочности или обратной величине — подвижности кальция и магния.

Для сравнения изучена также прочность связи калия. В табл. 57 представлены как первичные, так и вторичные минералы. Кроме минералов, изучены две почвы различного механического состава. Рациональный выбор объектов позволяет сделать выводы для почв с различными свойствами.

Методика проведения опытов состояла в следующем. Были взяты пробы раздробленных до 0,1 мм минералов и почв. Каждую пробу разделили на две навески. Из одной навески готовили последовательно водные вытяжки, из другой — 1 н. уксуснокислый аммоний. Водная вытяжка применялась для того, чтобы имитировать природную обстановку, в которой почва периодически подвергается воздействию атмосферной воды. Уксуснокислый аммоний широко применяется в агрохимии для определения подвижных элементов.

Соотношение между объектом и раствором равнялось 1 : 10. После взаимодействия растворителя с минералом или почвой большую часть раствора отфильтровывали и определяли кальций и магний. Затем к объекту снова добавляли реагент (вода или уксуснокислый аммоний), а через некоторое время снова брали вытяжки и анализировали. Таким образом, из каждой навески брали несколько последовательных вытяжек. Интервалы между первой и последующими вытяжками были различными,

Таблица 57. Количества кальция и магния, перешедших в последовательные 1 н. уксуснoаммонийные вытяжки, мг-экв на 100 г, данные Е. М. Лабенец (отношение раствор : образец = 10 : 1)

Объект	Валовой Ca	Интервал, сутки, Ca^{2+}								Всего, % от валового содержания
		1	30	120	180	270	90	90	90	
Анортит	217,9	31,12	21,78	18,81	7,56	1,33	0,546	1,03	0,52	37,9
Биотит	35,5	0,11	4,60	0,317	0,63	0,266	0,182	0,55	0,37	19,7
Флогопит	99,7	0,29	2,39	2,02	0,38	0,133	0,318	0,43	0,29	6,25
Вермикулит	84,6	0,07	0,18	0,27	0,42	0,200	0,364	0,38	0,37	2,66
Антигорит	29,8	0,11	0,66	0,39	0,21	0,266	0,182	0,55	0,37	9,22
Хризотил	105,1	0,27	5,08	4,79	3,10	1,995	2,366	0,37	0,52	17,5
Роговая обманка	365,2	0,22	0,40	0,35	0,213	0,133	0,182	0,514	0,29	0,63
Кальцит	286,9	2,35	22,4	22,13	18,57	13,03	26,57	16,04	12,8	4,67
Доломит	1590	0,92	15,08	16,43	12,70	11,30	15,10	19,2	9,17	6,29
Магнезит	50,3	0,11	0,589	0,99	1,787	0,665	0,910	1,42	0,88	12,9
Слабоподзолистая супесчаная почва, разр. 1,0—25 см	33,9	0,59	1,03	0,59	0,340	0,133	0,273	0,38	0,37	10,9
Среднеподзолистая легкосуглинистая почва, разр. 2,0—10 см	24,9	0,59	1,25	0,67	0,510	0,266	0,273	0,55	0,52	18,5

Таблица 57 (окончание)

Объект	Валовой Mg	Интервал, сутки, Mg^{2+}								Всего, % от валового содержания
		1	30	120	180	270	90	90	90	
Анортит	155,8	0	0,589	11,4	0,170	0	0	0	0	7,58
Биотит	687,5	0,478	0	1,78	0,765	0	0	0	0	0,44
Флогопит	1247	1,398	6,95	3,208	0,680	0,532	0	0	0	1,02
Вермикулит	1494	7,765	41,84	12,83	3,825	2,061	0,182	1,28	0,48	4,70
Антигорит	2254	1,214	13,54	11,12	9,22	6,783	9,646	16,9	4,73	3,25
Хризотил	1912	1,122	17,14	16,94	0,625	7,714	10,01	15,9	5,40	3,92
Роговая обманка	550,1	0,092	1,178	0,435	0	0	0	0	0	0,34
Кальцит	30,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Доломит	1073	0,92	12,80	13,70	9,998	8,512	12,10	17,9	7,1	7,7
Магнезит	4753	1,987	33,08	36,70	28,73	17,55	33,12	43,7	34,0	4,82
Слабоподзолистая супесчаная почва, разр. 1,0—25 см	28,1	0	0,294	0,079	0	0	0	0	0	1,32
Среднеподзолистая легкосуглинистая почва, разр. 2,0—10 см	24,0	0,074	0,626	0,277	0,259	0,067	0	0	0	5,42

при этом мы руководствовались тем соображением, чтобы химическим методом можно было количественно определить кальций и магний.

В начале опыта вытяжки брались чаще, через 1 и 30 дней, а затем интервалы между анализом вытяжек равнялись 90—180 дням. Весь опыт продолжался 871 день. Хотя предполагается взять еще несколько вытяжек, но полученные данные уже позволили получить довольно определенные выводы и сделать прогноз выхода кальция и магния из минералов и почв в будущем.

При рассмотрении таблиц 56, 57 следует обратить внимание на большое различие в выходе кальция и магния из разных минералов, что обусловлено их положением в кристаллической решетке, а для минералов-солей (кальцит, доломит, магнезит) — их растворимостью. Наибольший выход кальция в водную вытяжку происходит из антигорита, анортита, биотита, флогопита, хризотила, вермикулита, наименьший — из роговой обманки. Много вышло кальция из обеих почв вследствие высокой дисперсности глинистых минералов, присутствующих в них.

Уксуснокислый аммоний вытеснил значительно больше кальция, чем вода, так как аммоний обменивался на кальций, а вода вытесняла его лишь благодаря гидролизу поверхностных соединений. Однако гидролиз соединений почвенных коллоидов давал почти такой же эффект, как обменные реакции. По подвижности кальция в минералах в уксусноаммонийной среде их можно расположить в ряд: анортит > биотит > хризотил > антигорит > флогопит > вермикулит. Последнее место занимает, как и в водной вытяжке, роговая обманка. Сравнивая этот ряд с рядом вытеснения кальция водой, мы видим некоторые черты сходства по прочности связи, хотя имеются и различия. Кальцит, доломит и магнезит занимают положение, промежуточное между анортитом и слоистыми силикатами.

Магния выходит из минералов значительно меньше, чем кальция, как в водную, так и в уксусно-аммонийную вытяжки. В водную вытяжку магния перешло меньше 6% от валового содержания. Исключение опять составляют почвы: из них магния вышло в многократные водные вытяжки за 871 день 2,3%, так как часть магния входила в поглощающий комплекс, т. е. была связана слабее, чем в структурных слоях минералов. В уксусно-аммонийные вытяжки магний переходил примерно в 10 раз интенсивнее, чем в водные.

По общему количеству магния, выщелоченного уксуснокислым аммонием, из разных минералов можно построить ряд: анортит > вермикулит > хризотил > антигорит > флогопит > > биотит > роговая обманка.

Источником пополнения почвенного раствора и поглощающего комплекса калием являются минералы: ортоклаз, мусковит, гидромусковит, биотит, гидробиотит, гидрофлогопит и смешанно-слойные образования. Калий поступает в раствор, а затем в растения не только из минералов, но и из органических веществ. Из минералов калий освобождается в результате гидролиза, обменных реакций и биохимического выветривания; все эти процессы в литературе освещены недостаточно.

Наиболее ранние исследования поступления калия в растения из минералов были выполнены в лаборатории Д. Н. Прянишникова. В частности, Ф. В. Чириков (1916) доказал, что калий довольно хорошо усваивается из мусковита. Значительно позднее С. А. Кудрин (1955) показал, что некоторые силикаты служат источником калийного питания растений. И. Г. Важенин и Г. И. Карасева (1959) подтвердили выводы своих предшественников и установили зависимость усвоения калия от дисперсности минералов. Например, из микроклина калий усваивается растениями в том случае, когда минерал раздроблен до 1 мкм. Степень раздробленности, несомненно, оказывает большое влияние на поступление калия из минералов. Скорость разложения последних зависит от структуры, химической природы и среды, в которой происходит разложение.

Ортоклаз имеет более прочную каркасную структуру, чем мусковит, структура которого слоистая, поэтому первый минерал разлагается медленнее второго. При дроблении минералов калий будет поступать в раствор сначала из поверхностных слоев и легко усваиваться растениями из обоих минералов. Когда калий, расположенный на поверхности, будет исчерпан, интенсивность его выхода обусловится структурно-химическими особенностями минерала и характера среды. В минералах со сходной структурой прочность связи калия зависит от координационного числа. Калий менее прочно связан в триоктаэдрических слюдах (биотит, флогопит), чем в диоктаэдрических (мусковит), так как в мусковите он имеет координационное число 14, а в триоктаэдрических слюдах 12.

От природы и состояния минералов, а также условий среды (реакции, высушивания и т. п.) зависит фиксация калия в необменной форме (Горбунов, 1936; Зырин, 1946б; Kunze, 1953; Mortland, 1951; Munbrum, 1958; Van der Marel, 1954; Volk G., 1938; Volk N., 1934; Wear, 1951; Weaver, 1956). Много работ посвящено изучению связи калия в минералах при различных условиях выветривания. В обобщающих работах содержатся данные о химии и биологическом значении калия.

Наша задача состояла в получении количественных данных о прочности связей калия в минералах и почвах. В качестве объектов были использованы минералы: ортоклаз, мусковит, биотит, гидрофлогопит и почвы: дерново-среднеподзолистая и

чернозем типичный мощный. Минералы дробили на механической дробилке до состояния тонкого порошка, который просеивали через сито с отверстиями 0,1 мм. Фракцию, прошедшую через сито, брали для опытов. Почвы были взяты в естественном состоянии. В дерново-среднеподзолистой почве содержалось частиц менее 0,001 мм 11,04%, в черноземе на глубине 0—17 см—25%, на глубине 150—160 см — 25,3%. Количество фракции менее 0,01 мм соответственно равнялось 28,2, 55,9; 51,2%.

Минералогический состав фракции менее 0,001 мм почв определялся дифрактометрическим методом. Было установлено, что дерновосреднеподзолистая почва состоит из гидрослюд, небольшой примеси каолинита и аморфных веществ; в гумусовом горизонте чернозема присутствуют гидрослюды, монтмориллонит и смешаннослойные гидрослюдисто-монтмориллонитовые образования, а также каолинит. На глубине 150—160 см преобладает монтмориллонит.

Все образцы были разделены на три пробы, из которых получили вытяжки: водную, аммонийно-уксуснокислую (концентрация 1 н.) и солянокислую (0,2 н). Соотношение между образцом и раствором равнялось 10. Количество последовательных вытяжек равно 15. Время взаимодействия колебалось: первая вытяжка была получена через сутки, вторая через 5 дней, затем срок был доведен до 1,5 месяца. Время взаимодействия было неодинаковым, так как при небольшом сроке взаимодействия в раствор переходило мало калия. Исключение составляли первые вытяжки.

Различные вытяжки взяты потому, что вода взаимодействует с минералами в природных условиях; уксуснокислый аммоний применяется в агрохимических исследованиях; соляная кислота является сильным растворителем. После взаимодействия каждого из растворителей с образцами удаляли почти весь раствор и добавляли новые порции соответствующего растворителя. По прошествии определенного срока снова отбирали растворы и снова добавляли растворители в таком количестве, чтобы соотношение между образцами и растворителями равнялось 10. Калий в вытяжках определяли пламенно-фотометрическим методом. Содержание валового калия в минералах и почвах следующее (% K_2O):

Ортоклаз	7,00
Мусковит	7,80
Биотит	9,48
Гидрофлогопит	9,50
Дерново-среднеподзолистая почва, 0—20 см Солнечногорск	2,50
Чернозем типичный мощный, 0—17 см. Курск	1,74
Чернозем типичный мощный, 150—160 см. Курск	2,22

Таблица 58. Количество калия, извлеченного из минералов и почв за 1000 дней последовательными вытяжками, мг-экв/100 г и в % от валового

Минерал, почва	Валовое количество	Вода		Уксуснокислый аммоний 1 н.		Кислота соляная 0,2 н.	
		мг-экв	%	мг-экв	%	мг-экв	%
Ортоклаз	148,9	0,8	0,53	1,29	0,86	11,7	7,9
Мусковит	165,9	5,0	3,01	7,1	4,28	20,2	12,1
Биотит	201,7	2,5	1,2	2,46	1,2	149,2	73,9
Гидрофлогопит	202,1	3,4	1,6	1,8	0,8	134,5	66,5
Подзолистая почва, 0—20 см	53,1	4,4	0,8	0,62	1,1	4,1	7,9
Чернозем типичный, 0—20 см	37,0	0,5	1,3	0,9	2,4	6,4	17,3
То же, 150—160 см	47,2	0,7	1,4	0,9	1,9	6,5	13,1

Содержание калия в вытяжках показано в табл. 58. Как и следовало ожидать, различные минералы по-разному удерживают калий. Рассмотрим количество калия, перешедшего из минералов в водную вытяжку. Наиболее прочно калий связан в полевом шпате. В первой вытяжке его содержание составило 4,8 мг на 100 г, что по сравнению с мусковитом примерно в 7 раз меньше, а с гидрофлогопитом в 1,5 раза меньше. Конечно, такое сравнение является приближенным, так как валовое содержание калия в минералах колеблется. Следует сказать, что валовое содержание не является решающим фактором прочности связи калия.

Особенно легко переходит калий в водную вытяжку из мусковита. В первой водной вытяжке найдено K_2O 33,7 мг на 100 г, затем наблюдалось уменьшение его содержания, хотя время взаимодействия минерала с раствором увеличилось с 5 дней до 1,5 месяцев. Мы сознательно продлили срок взаимодействия, поскольку иначе выход калия обнаружить было бы трудно.

Для первой вытяжки (водной) биотит по интенсивности выхода из него калия следует поставить после мусковита. В последующих вытяжках больше всего калия обнаружено при взаимодействии воды с мусковитом, затем в убывающем порядке следует гидрофлогопит, биотит, ортоклаз. Нарушение ряда объясняется изменением растворимости минералов во времени по мере разрушения кристаллической решетки.

Обработка тех же минералов 1 н. уксуснокислым аммонием позволила выявить следующие закономерности. В первой вытяжке было найдено больше всего калия при обработке мусковита. Следовательно, в этом минерале содержалось максимальное количество обменного калия. Содержание калия в последующих вытяжках снижалось. В первой вытяжке количество калия равнялось 171 мг на 100 г, в седьмой — 12, восьмой — 9,6, в

одиннадцатой — 5,1. В первой вытяжке меньше всего калия было обнаружено при обработке уксуснокислым аммонием ортоклаза и гидрофлогопита. Существенная разница между этими минералами состояла в том, что в следующих вытяжках из ортоклаза содержание калия снизилось до 2,4—3,1 мг на 100 г в четвертой — седьмой вытяжках и 1,9 мг на 100 г — в одиннадцатой. В вытяжках из гидрофлогопита содержание калия было примерно в 2—3 раза больше, хотя валового калия в последнем было лишь на 30% больше, чем в ортоклазе. Биотит вел себя примерно так, как гидрофлогопит. Интересно отметить, что, начиная с четвертой вытяжки, содержание калия в вытяжках уксуснокислого аммония приближалось к его содержанию в водных, а в некоторых случаях водная вытяжка содержала калия даже больше.

Это явление мы объясняем тем, что вода постоянно гидролизует минералы.

Взаимодействие соляной кислоты с минералами вызывало растворение последних, при этом в вытяжку переходило калия меньше всего из ортоклаза, хотя содержание калия в этой вытяжке было больше, чем в первой водной примерно в 18 раз. В последующих вытяжках содержание калия колебалось от 24 до 41 мг на 100 г, т. е. примерно в 10 раз превышало вытеснение водой. Легче всего растворялся биотит, в первой вытяжке из этого минерала было получено калия 482 мг на 100 г. Высокое содержание обнаружено и в последующих вытяжках, в частности, в седьмой калия найдено 482, в одиннадцатой — 404 мг.

Большое количество калия обнаружено и в солянокислой вытяжке из гидрофлогопита, при этом в первой вытяжке калия было меньше (204 мг на 100 г), чем в последующих. Например, в седьмой вытяжке содержание калия достигло 469 мг на 100 г. Следовательно, растворение гидрофлогопита постепенно возрастало вследствие разрушения его структуры. Аналогичные результаты получены и для биотита. Мусковит оказался наиболее устойчивым к соляной кислоте. Лишь в первой вытяжке обнаружено много калия (404 мг на 100 г), а в следующих его количество резко падало: в седьмой вытяжке найдено калия лишь 39 мг на 100 г, т. е. столько же, сколько в вытяжке из ортоклаза, а в одиннадцатой — даже меньше.

Рассмотрим данные по выходу калия из почв. Прежде всего следует отметить, что в водных вытяжках содержание калия было примерно в 10 раз меньше, чем в солянокислой. Для примера укажем, что в первых водных вытяжках из трех образцов почв найдено калия 1,2 мг на 100 г. В солянокислых вытяжках из тех же образцов почв получено: в первой вытяжке содержание калия в количестве 10 мг на 100 г в дерново-среднеподзолистой почве; 21 мг на 100 г в черноземе типичном на глубине 0—17 см и 32,5 мг на 100 г в черноземе типичном на глубине

150—160 см. Интересно отметить, что в последующих вытяжках, как в водной, так и солянокислой, колебания калия были невелики. Например, в седьмой водной вытяжке содержание калия колебалось в разных почвенных образцах от 2,3 до 2,9 мг на 100 г, а в солянокислой — от 14,5 в дерново-среднеподзолистой до 27—28 мг на 100 г в черноземе типичном.

Содержание калия в шестой и седьмой водных вытяжках несколько повысилось, а затем наблюдалось его уменьшение. Очевидно, от воздействия воды на почвенные минералы последние несколько разрушились, поэтому выход калия увеличился. Содержание калия в уксуснокислоаммонийной вытяжке из почв колебалось в первой и последующих вытяжках очень резко. В первой вытяжке калия обнаружено: в дерново-среднеподзолистой 9,9, в черноземе типичном 19,3—22,9 мг на 100 г, а в последующих вытяжках значительно меньше. Например, в седьмой вытяжке содержание калия соответственно колебалось от 2 до 2,5 мг на 100 г. Такие изменения вполне объяснимы. В первую вытяжку переходил обменный калий, а в последующие — калий более глубоких слоев минералов, которые постепенно разрушались реагентом.

Представляют несомненный интерес абсолютные величины содержания калия в вытяжках из почв. Значительной разницы в содержании калия в разных почвах не обнаружено. Например, в первой вытяжке количество калия во всех образцах равнялось 1,2 мг на 100 г. В седьмой вытяжке количество калия было больше, вследствие увеличения срока взаимодействия почвы с водой, и равнялось в дерново-среднеподзолистой почве 2,3 мг на 100 г, а в обоих образцах чернозема типичного — 2,9. Отметим, что такое же количество обнаружено в седьмой вытяжке из ортоклаза.

Напрашивается вывод, что такой устойчивый минерал, как ортоклаз, по выходу калия имеет сходство с почвой. Однако этот вывод нуждается в уточнении. В почве, кроме ортоклаза, присутствуют слюды и гидрослюды, менее стойкие, чем ортоклаз. Общее же количество калия в почве в 3—4 раза меньше, чем в ортоклазе, так как значительная часть почвенных минералов представлена кварцем, не содержащим калия. Следовательно, в водных вытяжках из почвы суммируется калий легкорастворимых и устойчивых минералов.

Содержание калия в водных вытяжках из почв и ортоклаза позволяет сделать вывод, что ортоклаз является существенным источником пополнения раствора калием. Если сделать соответствующие расчеты, то получим такие данные; одна водная вытяжка из ортоклаза соответствует содержанию в пахотном слое почвы 90 кг калия. Однако надо иметь в виду, что водная вытяжка получается при соотношении образца к воде, равном 10, т. е. более широком, чем при естественной влажности почв. Но в естественных условиях продолжительность взаимо-

действия воды с почвенными минералами больше, чем при получении вытяжек.

Причин неравномерного выхода калия из минералов и почв несколько: структурные особенности минералов, их дисперсность, общее содержание калия, соотношение между раствором и калийными минералами. Поясним эти соображения примерами. При взаимодействии минералов и почвы с водой в первую очередь растворятся наиболее неустойчивые минералы, затем более устойчивые, но так как количество тех и других будет разным, то в результате в первые вытяжки перейдет одно количество калия, а в следующие — другое. При воздействии кислоты на минералы сначала будут растворяться алюминий-кислородные октаэдры, но затем, когда разложатся все элементы решетки, освободится не только калий октаэдров и тетраэдров, но и находящийся в межслоевом пространстве.

Если межслоевого калия окажется мало, что связано с особенностями структуры, в последующих вытяжках его будет меньше, чем в предыдущих. Для скорости выхода калия большое значение имеют дисперсность отдельных минералов и различное содержание фракции разной крупности одного и того же минерала.

Уксусно-аммонийные вытяжки из почв только в начале опыта содержали много калия (9,9—22,9 мг на 100 г), что объясняется присутствием обменного калия, но последние вытяжки содержали калия столько же или меньше, чем водные вытяжки. Такое изменение объясняется тем, что гидролиз превышал действие уксуснокислого аммония. Обменного калия в черноземных почвах было примерно в два раза больше, чем в дерново-среднеподзолистой.

Результаты опытов позволяют сделать следующие выводы.

1. Под воздействием воды калий переходит в раствор из минералов, которые по прочности связи калия можно расположить в ряд: ортоклаз > биотит, гидрофлогопит > мусковит, т. е. калий наиболее легко удаляется из мусковита, наиболее трудно — из ортоклаза.

2. Примерно такая же картина наблюдается при взаимодействии минералов с 1 н. уксуснокислым аммонием. Различие состоит в том, что после трех уксусно-аммонийных вытяжек содержание в них калия резко уменьшается и достигает величин меньших, чем в водных.

3. По содержанию калия в первых солянокислых вытяжках минералы располагаются в ряд: биотит, гидрофлогопит > мусковит > ортоклаз. В последующих вытяжках содержание калия менялось по-разному в зависимости от природы минерала.

4. Водные вытяжки из дерново-среднеподзолистой и черноземной почв содержали примерно одинаковое количество калия, близкое к содержанию его в водных вытяжках из ортоклаза. В первых вытяжках из почв было меньше калия, чем в

последних, что связано с увеличением степени гидролиза поверхностных слоев минералов.

5. В солянокислой вытяжке из почв содержание калия было больше, чем в водной, примерно в 10 раз, при этом в дерново-среднеподзолистой почве меньше, чем в черноземе типичном, что связано с их минералогическим составом. В последующих вытяжках от первой до десятой количество калия изменялось незначительно.

ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ КАЛИЯ И НАТРИЯ В ИЛИСТОЙ ФРАКЦИИ ПОЧВ

По той же методике изучалась прочность связи калия и натрия с минералами илистой фракции. В качестве объектов взяты образцы илов, выделенных из дерново-подзолистой почвы и чернозема. Илистая фракция отличается от почвы в целом высокой дисперсностью, сосредоточением в ней глинистых минералов и химическим составом, поэтому в ней прочность связи

Таблица 59. Извлечено K, Na из ила последовательными вытяжками за 1000 дней, мг-экв/100 г

Почва	Глубина, см	Валовое содержание		Извлечено		Извлечено, % от валового	
		K	Na	K	Na	K	Na
Извлечено K, Na водными вытяжками							
Дерново-сильноподзолистая, Смоленск, разр. 6	10—25	29,1	21,6	1,23	1,15	4,2	6,9
	74—85	31,2	21,3	1,15	1,2	3,7	5,6
	125	41,7	24,5	1,55	1,3	3,7	5,3
Чернозем выщелоченный, Курск, разр. 358	0—10	64,0	6,7	2,1	1,8	3,3	26,8
	70—80	49,7	4,8	2,05	2,07	4,1	43,1
	280	37,0	4,8	1,22	1,1	3,3	22,9
Извлечено K, Na уксусноаммонийными вытяжками							
Дерново-сильноподзолистая, Смоленск, разр. 6	10—25	29,1	21,6	0,9	1,27	3,1	5,8
	74—85	31,2	21,3	2,29	1,44	7,3	6,7
	125	41,7	24,5	2,5	1,37	6,0	5,6
Чернозем выщелоченный, Курск, разр. 358	0—10	64,0	6,7	4,5	2,19	7,0	32,6
	70—80	49,7	4,8	5,6	2,0	11,2	41,6
	280	37,0	4,8	2,6	1,5	7,0	31,2
Извлечено K, Na солянокислыми вытяжками							
Дерново-сильноподзолистая, Смоленск, разр. 6	10—25	29,1	21,6	6,1	2,0	20,9	9,2
	74—85	31,2	21,3	14,08	1,9	45,1	8,9
	125	41,7	24,5	15,0	1,8	36,0	7,1
Чернозем выщелоченный, Курск, разр. 358	0—10	64,0	6,7	15,3	2,6	23,9	38,9
	70—80	49,7	4,8	19,6	3,17	39,0	66,0
	280	37,0	4,8	11,9	2,08	32,4	47,5

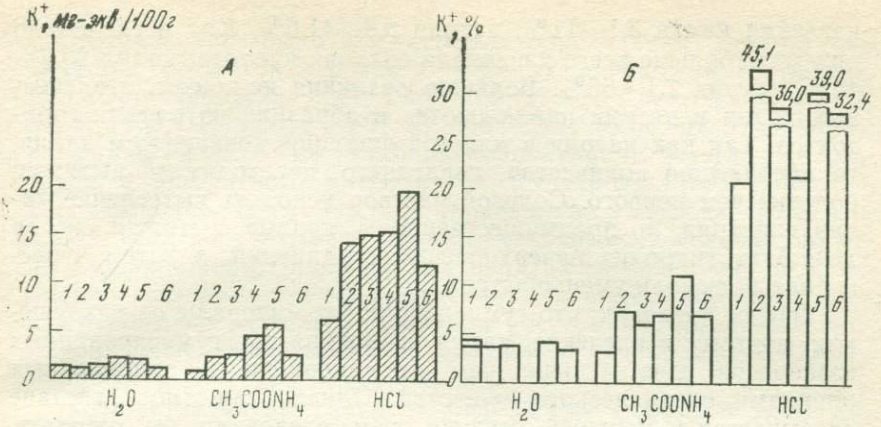


Рис. 34. Извлечение K^+ из почвы разными вытяжками.

А — в мг-экв/100 г; *Б* — в % от валового содержания. Дерново-сильноподзолистая почва: *1* — гор. A_2 10—20 см; *2* — гор. B_1, 74—85 см, *3* — гор. С, 120—125 см. Чернозем выщелоченный: *4* — гор. А, 0—10 см, *5* — гор. В, 70—80 см, *6* — гор. С, 240—280 см

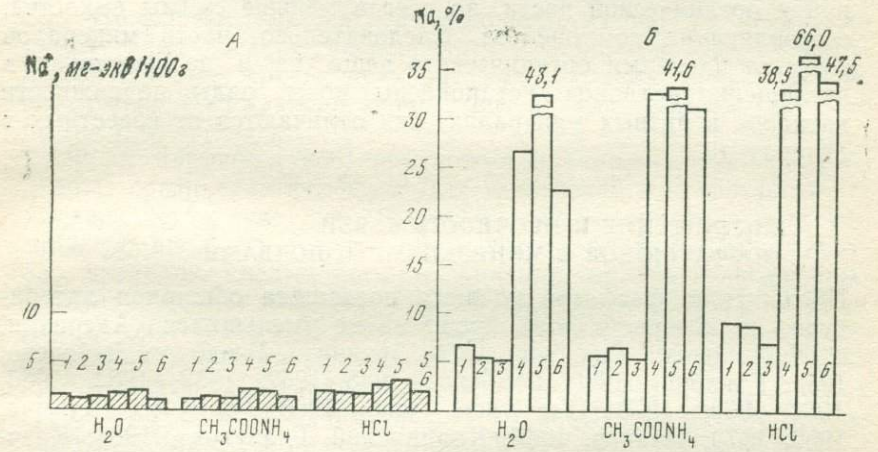


Рис. 35. Извлечение Na^+ из почвы разными вытяжками.

А — в мг-экв/100 г, *Б* — в % от валового содержания. Дерново-сильноподзолистая почва: *1* — гор. А, 10—25 см, *2* — гор. В, 84—85 см, *3* — гор. С, 120—125 см. Чернозем выщелоченный: *4* — гор. А, 0—10 см, *5* — гор. В, 70—80 см, *6* — гор. С, 240—280 см

катионов меньше. Опыты проводились в течение трех лет (данные Б. М. Туник). Общее количество калия и натрия во всех последовательных вытяжках выражали в абсолютных величинах и в процентах от общего содержания (табл. 59, рис. 34, 35).

Вода является весьма сильным реагентом, поэтому во все водные вытяжки перешло калия 3,3—4,2% от содержания, натрия 5,6—43%. Раствор уксуснокислого аммония за то же время

извлекал калия 3,1—11%, натрия 5,8—41,6%. Как и следовало ожидать, больше всего извлекала соляная кислота: калия 20,9—45%, натрия 7,1—66%. Большие различия количеств извлеченных калия и натрия наблюдаются в образцах из разных горизонтов. Так как натрия в илистой фракции меньше, чем калия, то абсолютное количество последнего переходит в вытяжки больше, чем первого. Солевой раствор ускоряет вытеснение калия и натрия, но преимущественно в первые вытяжки, когда действует гидролиз поверхностных соединений, а затем агрессивная роль соли уменьшается.

Опыты показали, что гумус защищает минералы от разрушения, поэтому извлечение калия и натрия из гумусированных горизонтов почв меньше, чем из минералов, не защищенных пленками органического вещества. Однако защитное действие сказывается в меньшей степени, чем следовало бы ожидать, что говорит о мозаичном, дискретном, а не сплошном расположении органического вещества на поверхности минералов. Об отсутствии сплошности свидетельствует емкость поглощения катионов почвами, которая складывается из емкости минеральной и органической части, но всегда меньше суммы емкостей, составляющих компонентов. Следовательно, часть минералов закрыта пленками органического вещества и не участвует в поглощении катионов. Установлены новые ряды подвижности катионов в разных минералах; они отличаются от известных в литературе.

ПОГЛОЩЕНИЕ И ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ ФОСФАТ-ИОНОВ С МИНЕРАЛАМИ И ПОЧВАМИ

Поглощению фосфатов почвами посвящена обширная литература, но интерес к этой проблеме не уменьшился (Адерихин, 1958; Аскинази, Гинзбург, 1950; Аскинази, Гинзбург, Лебедева, 1963; Гинзбург, 1960; Горбунов, 1948, 1962, 1963, 1964, 1965, 1967, 1969б, 1970а; Горбунов, Туник, 1969; Горбунов, Щурина, 1969, 1970; Иванов, 1962; Карпинский, Глазунова, 1968; Клечковский, Каширкина, 1950; Клечковский, Мердецкая, 1956; Кудеяров, 1968; Маттсон, 1938; Медведева, 1969; Синягина, 1966; Хейфец, 1960; Чириков, 1956; Black, 1943; Colemann, 1944; 1945; Dickmann, 1941; Edwards, 1968; Sinha, 1963).

Внимание к фосфорной проблеме обусловливается несколькими причинами. Во-первых, малое количество фосфатов в естественных почвах (около 0,1—0,2% P_2O_5). Если допустить, что растения с неглубокой корневой системой берут фосфор только из пахотного слоя и выносят с урожаем 50 кг P_2O_3, то при содержании 0,1% фосфатов хватит лишь на 60 лет. Во-вторых, фосфаты легко связываются с почвой и ее компонентами. После внесения легкорастворимых соединений с первым урожаем выносится лишь 20—30% от внесенного.

Разработано несколько методов определения запасов подвижных фосфатов в почве и форм их соединений (Аскинази, Гинзбург, Лебедева, 1963; Горбунов, 1969б; Карпинский, Глазунова, 1968; Чириков, 1956). В последние годы было обращено внимание на изучение активной концентрации фосфатов в растворе и фосфатного потенциала (Кудеяров, 1968; Синягина, 1966; Соколов, 1968). Но, как справедливо указывает А. В. Соколов, если не учитывать специфику почвенных условий, то использование термодинамических понятий может привести к неправильным выводам. Так, отмечает он, фосфатный потенциал изменяется по мере использования растениями усвояемых фосфатов почвы, определение же калийного потенциала нецелесообразно.

Для установления запасов подвижных фосфатов А. В. Соколов рекомендует применять изотопный метод, а для правильного внесения фосфатных удобрений — комплекс методов: изотопный, определение активности ионов в почвенном растворе, фракционный анализ и т. д. Изменение активной концентрации фосфат-ионов (фосфатного потенциала) объясняется тем, что в почве имеется несколько твердых фаз, различных по химическому составу, дисперсности и поведению при неодинаковых условиях среды: реакции, концентрации других ионов, окислительно-восстановительного потенциала, водно-воздушного режима.

Ф. В. Чириков (1956) предложил фракционный анализ различных соединений фосфора. Для извлечения всех фосфатов он рекомендует углекислую, уксуснокислую, солянокислую и аммиачную вытяжки. Первая экстрагирует фосфаты одновалентных катионов, кислые фосфаты кальция, магния и свежеосажденные фосфаты кальция. Вторая вытяжка извлекает усвояемые фосфаты, поэтому нашла широкое применение на практике. Соляная кислота растворяет труднорастворимые минеральные фосфаты, а аммиачная вытяжка — фосфаты органических соединений Н. П. Карпинский и Н. М. Глазунова (1968) применяют для определения концентрации P_2O_5 0,03 н. K_2SO_4.

К. Е. Гинзбург предложила новый оригинальный вариант фракционного анализа фосфатов почв при помощи: 1) 1%-ного раствора сернокислого аммония при pH 4,8; 2) 0,5 н. уксусной кислоты при pH 4,3; 3) 0,5 н. фтористого аммония; 4) 0,1 н. едкого натрия и 5) 0,5 н. серной кислоты. Автор считает, что первая, вторая и пятая вытяжки извлекают фосфаты кальция, третья — фосфаты алюминия, четвертая — фосфаты железа. Из перечня методов видно, что они основаны на признании химической природы соединений фосфатов в почве.

Н. И. Горбунов (1965, 1969в, 1970а; Горбунов, Туник, 1969) предложил весь запас (общий резерв) фосфатов разделить на непосредственный, ближний и потенциальный резервы. Такое деление основано на учете P_2O_5 в тонких и грубых механических

фракциях почв, минералогического и химического состава и абсолютного количества ила и грубых фракций.

В настоящей монографии более детально обсуждены непосредственный и ближний резервы фосфата, получены новые данные о фосфатах, поглощенных минералами, и о прочности их связи. Для решения поставленной задачи была применена специфическая методика исследования, по возможности имитирующая почвенные условия.

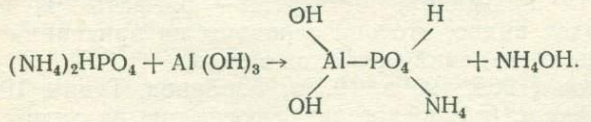
Обобщая литературный материал, можно указать на следующие главные причины поглощения фосфатов. В почве эти причины могут иметь место одновременно, а иногда преобладает одна из них.

1. Образование малорастворимых фосфатов в результате взаимодействия внесенных в почву растворимых фосфатов с солями почвенного раствора, т. е. химическое поглощение по Гедройцу. Такой вид поглощения возможен во многих почвах, если имеются подходящие условия: присутствие ионов кальция, алюминия, железа, а также нейтральная или щелочная реакция.

2. Образование слаборастворимых фосфатов с катионами поглощающего комплекса после их вытеснения катионами раствора. Например, аммоний однозамещенного фосфата может вытеснить кальций или алюминий, которые с фосфат-ионами могут дать менее растворимое соединение (Гинзбург, 1960; Иванов, 1962; Клечковский, Мердецкая, 1956; Маттсон, 1938; Медведева, 1969).

3. Поглощение фосфат-ионов в результате взаимодействия с минералами-солями: гипсом, кальцитом, доломитом. В этом случае часть фосфора связывается с кальцием, перешедшим в раствор, но возможно поглощение на поверхности этих минералов без вытеснения кальция. Образовавшийся фосфат может частично окклюдироваться в минерале, особенно если последний находится в высокодисперсном состоянии.

4. Связывание фосфат-ионов несиликатными гидроокислами алюминия и железа (Аскинази, Гинзбург, Лебедева, 1963; Гинзбург, 1960; Горбунов, Дзядевич, 1962; Иванов, 1962; Маттсон, 1938). В отличие от реакций с ионами этих элементов здесь связь осуществляется с твердой фазой и лишь на внешней поверхности коллоидов. Следовательно, реакция протекает без соблюдения стехиометрических соотношений ионов, поэтому мы вправе назвать ее физико-химической. Предложено несколько схем реакций, одна из которых выглядит так:



Важно подчеркнуть, что величина поглощения фосфат-ионов очень сильно зависит от дисперсности. Как показали опыты,

свежеприготовленные аморфные полуторные окислы могут поглотить P_2O_5 до 10—13% от веса поглотителя. Если же путем высушивания окристаллизовать полуторные окислы, т. е. уменьшить внешнюю поверхность, то они поглощают P_2O_5 лишь 0,05—0,02% от веса. Так как в почвах содержание несиликатных полуторных окислов резко колеблется (в красноземе их много, в черноземах мало), то доля участия их в поглощении P_2O_5 весьма различна. Во избежание большого поглощения целесообразно фосфорные удобрения вносить локально — в рядки, в прикорневую зону, в гранулированном виде, или воздействовать на почву таким образом, чтобы окристаллизовать гидроокиси, например, высушиванием, промораживанием.

5. Эта причина пока должным образом не оценена: поглощение фосфат-ионов глинистыми и неглинистыми алюмо- и ферросиликатными минералами. На внешней, а в некоторых случаях на внутренней поверхности минералов фосфат-ионы связываются без вытеснения каких-либо элементов, согласно одной из трех схем:

$$\text{I. } 3\text{П}{\equiv}\text{Al} + NH_4H_2PO_4 \rightarrow \begin{matrix} \text{H}-\text{П}=\text{Al} \\ \text{H}-\text{П}=\text{Al}-PO_4; \\ NH_4-\text{П}=\text{Al} \end{matrix}$$

$$\text{II. } \text{П}{\equiv}\text{Al} + NH_4H_2PO_4 \rightarrow NH_4-\text{П}=\text{Al}-H_2PO_4;$$

$$\text{III. } \text{П}=\text{Ca} + NH_4H_2PO_4 \rightarrow \text{П}\begin{matrix} NH_4 \\ Ca-H_2PO_4, \end{matrix}$$

где $\text{П}{\equiv}\text{Al}$ и $\text{П}=\text{Ca}$ почвенные коллоиды, в поглощающем комплексе которых присутствуют соответственно алюминий или кальций. Некоторые авторы считают третью схему маловероятной.

Детально изучено поглощение фосфатов только каолинитом, значительно меньше — монтмориллонитом и галлуазитом и почти не изучено другими минералами.

По мнению ряда авторов, поглощение фосфат-ионов сопровождается вытеснением гидроксила из октаэдрических сеток минерала. Однако доказать такой механизм обмена трудно, так как вытесненный гидроксильный ион вторично поглотится и обнаружить подщелачивание среды невозможно. Кроме того, при замещении гидроксила надо ожидать изоморфное изменение минералов, но рентген-дифрактометрическим методом это не установлено. Другие авторы считают, что обмен сопровождается заменой SiO_4 тетраэдров на PO_4.

Возможность проникновения фосфат-ионов в межслоевое пространство набухающих минералов (монтмориллонит, бейделлит) мы допускаем, но считаем, что это происходит в незначительных количествах. В пользу такого мнения говорят два факта. Во-первых, внешняя поверхность набухающих минералов очень велика, а поглощение составляет 300—400 мг P_2O_5 на 100 г монтмориллонита, т. е. сравнительно мало. Во-вторых, по

мере дробления образца, т. е. увеличения внешней поверхности, поглощение возрастало, а при полном разрушении каолинита до аморфного состояния поглощение соответствовало содержанию алюминия, хотя, как известно, каолинит — ненабухающий минерал.

В суглинистых почвах содержится не более процента несиликатных полуторных окислов, поэтому доля их участия в поглощении невелика. Вот почему мы считаем необходимым детально изучить поглощение P_2O_5 и прочность связи именно глинистыми минералами.

Алюминий и железо являются связующими мостиками не только глинистых, но и неглинистых минералов, например полевых шпатов. Ввиду сравнительно низкой дисперсности доля их участия в поглощении P_2O_5 невелика, но игнорировать ее нельзя.

Особо следует сказать о значении гумуса для поглощения фосфатов. Органические вещества в почве обычно насыщены основаниями, и в этом случае они будут поглощать фосфор так же, как минералы. Исключение составляют такие вещества, которые на внешней поверхности коллоидов имеют одновалентные катионы. В этом случае они практически не принимают участия в связывании фосфора ввиду отсутствия избыточной валентности (Иванов, 1962).

Гумусовые вещества связаны на поверхности минералов (адгезия) и между собой (когезия), поэтому на первый взгляд кажется, что они будут препятствовать поглощению фосфатионов. Однако в случае насыщения основаниями, как в черноземах, они сами будует поглощать фосфат-ионы. При этом чем больше насыщенных многовалентными основаниями органических веществ, тем выше их поглотительная способность. По данным Д. М. Хейфец (1960), связанная с органическими веществами P_2O_5 составляет в черноземе 1,56%, в подзолистой почве 0,5%, с минеральными — 2,87 и 1,3% соответственно.

По нашим данным, в гумусе черноземов содержится около 2% P_2O_5. Имеется в виду валовое количество, а не только связанное с катионами компенсирующего слоя органических коллоидов. Бóльшая часть фосфора входит в состав белковых веществ и комплексных фосфор-минеральных соединений, в том числе типа хелатов.

В опытах по поглощению фосфатов, проведенных нами с Г. Н. Шуриной, в качестве объектов были взяты минералы: диопсид, роговая обманка, мусковит, альбит, хлорит, каолинит, галлуазит, монтмориллонит, гидрофлогопит.

Из перечня минералов видно, что они были избраны в рациональном плане. Среди них были минералы с каркасной структурой (альбит), слоистой (хлорит, мусковит, гидрофлогопит, галлуазит, каолинит, монтмориллонит), цепочечной (диопсид, роговая обманка). Слоистые минералы были представле-

Таблица 60. Химический состав минералов, % на прокаленную навеску

Минерал	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$
Альбит	69,8	13,8	0,8	—	0,29	2,6	0,14	11,76	1,05
Диопсид (группа пироксена)	50,0	2,68	17,1	0,02	5,35	29,1	0,54	0,166	—
Роговая обманка (группа амфиболитов)	39,7	6,4	32,0	—	4,1	13,2	0,20	—	2,5
Мусковит	45,5	37,28	6,12	—	0,68	0,45	9,8	0,165	1,85
Хлорит	31,8	4,33	31,0	0,071	1,32	23,7	—	—	2,2
Каолинит просяновский + кварц	64,5	31,5	Сл.	Сл.	0,20	0,75	0,547	0,025	3,42
Галлуазит	53,4	40,9	1,9	—	0,17	0,19	0,02	0,015	2,24
Гидрофлогопит	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Монтмориллонит	64,7	20,8	5,0	—	2,0	5,7	0,64	1,75	4,50
Вермикулит	42,1	6,5	24,1	0,005	1,3	21,1	—	—	3,61

ны набухающими (монтмориллонит) и стабильными (хлорит, мусковит, каолинит), типа 1 : 1 (каолинит, галлуазит), типа 2 : 1 (мусковит, монтмориллонит) и 2 : 2 (хлорит). Хлорит мы можем рассматривать как смешаннослойный, так как он состоит из чередования тетраэдрических слюдоподобных и гиббситовых слоев. По химическому составу минералы также различались (табл. 60), но почти не содержали фосфора.

Одновременно опыты проводили с образцами почв и с фракциями 0,001—0,005 мм, выделенными из чернозема. Глинистые минералы и илистую фракцию почв анализировали при помощи рентген-дифрактометрического и химического, а также термографического методов. Расшифровку производили согласно эталонам (Горбунов, 1963, 1968а). Глинистые минералы брали в естественном состоянии, а неглинистые дробили и пропускали через сито с ячейками 0,1 мм.

Для определения поглощения минералы заливали раствором монокальцийфосфата — $Ca(H_2PO_4)_2$ (600 мг в 1 л, pH 5,03). Количество раствора было достаточно для насыщения объекта фосфором. Навеска образца равнялась 2 г. После установления равновесия между поглотителем и раствором измеряли величину pH, а затем избыток фосфата отмывали водой до тех пор, пока в фильтрате обнаруживались лишь следы фосфат-ионов. Обычно поглощение P_2O_5 определяется по разности содержания до и после взаимодействия раствора с минералом. В этом случае, как мы убедились, получается большая ошибка, так как в растворе количество свободных фосфат-ионов значительно превышает количество поглощенных.

После отмывания объекты высушивали, а затем поглощенные фосфат-ионы экстрагировали последовательными вытяжками. Сначала вытесняли фосфор уксуснокислым аммонием, а затем уксусной кислотой. После каждой вытяжки образец высушивали. За емкость поглощения минералов принимали сумму извлеченного фосфора всеми последовательными вытяжками. Фосфор в вытяжках определяли фотоколориметрическим методом.

Последовательные вытяжки и высушивание применяли по двум причинам. Во-первых, мы пытались имитировать почвенные условия, так как из почвы в раствор фосфор вытесняется постепенно, и, во-вторых, почва в природе увлажняется и высушивается. Таким образом, десорбция фосфора характеризует буферность почв в отношении фосфатов.

Поскольку минералы имеют различную дисперсность, для нивелировки ее влияния расчеты прочности связи фосфора с минералами делали на эквивалентное его содержание в навеске. Это значит: если мы устанавливали, что монтмориллонит поглощает фосфора больше каолинита в два раза, то при построении кривых десорбции мы брали для монтмориллонита величины в два раза меньше, чем для фосфора, десорбированного из каолинита. Такой метод расчета известен в литературе по десорбции катионов. Результаты опытов по поглощению фосфора минералами приведены в табл. 61.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы. Первичные минералы поглощают значительно меньше P_2O_5, чем

Таблица 61. Поглощение P_2O_5 минералами и почвами, мг на 100 г

Минерал, почва, местонахождение	Поглощение P_2O_5	Минерал, почва, местонахождение	Поглощение P_2O_5
Диопсид	56	Краснозем на четвертичной красной глине, 5—17 см	877
Роговая обманка	22	Дерново-подзолистая, пар, 0—20 см, ТСХА	630
Мусковит	15	Чернозем выщелоченный на лёссовидном суглинке, 0—10 см, Курск	117
Альбит	10	Чернозем выщелоченный, фракция 0,005—0,001 мм Курск 0—10 см	83
Хлорит	609	То же 70—80 см	80
Каолинит просяновский	126	» 130—140	71
Галлуазит	200	» 160—170	45
Монтмориллонит	150	» 280—290	73
Гидрофлогопит	181		
Вермикулит	105,5		
Краснозем на базальте, Чаква, 40—50 см	1182		
Краснозем на граните, 0—5 см	915		
Краснозем на четвертичной красной глине, 5—17 см	877		

Таблица 62. Вытеснение P_2O_5 уксусно-аммонийными и уксуснокислыми вытяжками из почв

Почва, местонахождение	Количество поглощенной P_2O_5	Вытеснено вытяжками 1 н. CH_3COOH_4		Вытеснено вытяжками 0,5 н. CH_3COOH_4	
		мг на 100 г	% от поглощенного	мг на 100 г	% от поглощенного
Краснозем на базальте. Чаква, 40—50 см	1182	600	50,8	582	49,2
Краснозем на граните, 0—5 см	915	475	51,9	440	48,1
Дерново-подзолистая, ТСХА, 0—20 см	630	375	59,5	255	40,5
Чернозем выщелоченный на лёссовидном суглинке, р. 356, Курск 0—10 см	117	47	40,1	70	59,9
Чернозем выщелоченный, фракция 0,005—0,001 мм, Курск, 0—10 см	73,03	27,53	37,6	45,5	62,4
То же 70—80 см	79,5	22	27,7	57,5	72,3
» 130—140 см	61,2	25	40,8	36,2	59,1
» 160—170 см	45,5	100	0	0	0
» 280—290 см	74,3	45,8	61,6	28,5	38,4

глинистые. По величине поглощения минералы располагаются в ряды: диопсид > роговая обманка > мусковит > альбит; хлорит > галлуазит > гидрофлогопит > монтмориллонит > каолинит. Эти данные по поглощению P_2O_5 отличаются от ранее полученных (Горбунов, 1963), так как применялась другая методика и были изучены минералы иного состава. Следует обратить внимание на высокое поглощение P_2O_5 хлоритом и умеренное монтмориллонитом, поскольку хлорит содержит относительно больше железа, алюминия и двухвалентных катионов. Кроме того, хлорит — хрупкий минерал, поэтому его удалось раздробить мельче, чем мусковит. Надо иметь в виду, что хлорит относится к минералам типа 2 : 2, т. е. в его структуре на два тетраэдрических слоя приходится два октаэдрических типа $Al(OH)_3$ или брусита $Mg(OH)_2$. Поэтому при его измельчении алюминий и магний оказываются на поверхности и поглощают фосфор.

Умеренное поглощение монтмориллонитом, несмотря на его высокую дисперсность, объясняется, во-первых, меньшим содержанием алюминия, и, во-вторых, тем, что в его поглощающем комплексе содержится больше 30% натрия. Кроме того, интрамицеллярное поглощение, вероятно, было не большим. Галлуазит имеет сходный с каолинитом химический состав, но поглощает P_2O_5 больше, так как имеет форму тонких иголочек и, следовательно, более развитую внешнюю поверхность. Каолинит, как

Таблица 63. Вытеснение P_2O_5 из предварительно насыщенных минералов

Объект	pH равновесного раствора	Количество поглощенной P_2O_5	Вытеснено 1 н. CH_3COONH_4		Вытеснено 0,5 н. CH_3COOH	
			мг/100 г	% от поглощенного	мг/100 г	% от поглощенного
Альбит	5,22	10	10	100	0	0
Мусковит	6,65	15	15	100	0	0
Роговая обманка (амфибол)	5,84	22	20,34	92,3	2,04	9,3
Диопсид (пироксен)	6,50	56	38	68	18	32
Гипс	5,05	248,8	40	16	208,8	84
Мел крупнозернистый. КМА, Лебединский карьер	7,6	165	86,3	52,3	78,7	47,7
Железная руда. КМА, Лебединский карьер	5,8	838,8	502,5	60,3	335,3	39,7
Хлорит	5,49	609	46,5	7,7	552,5	90,7
Каолинит просяновский	5,60	126,7	104,5	82,6	22,25	17,5
Галлуазит	5,51	200	89	44,5	111	55,5
Монтмориллонит асканский	7,74	150	80	53,3	70	46,7
Гидрофлогопит	6,54	181	86,8	47,9	94,2	52,9
Вермикулит	7,05	105,5	53,5	51,5	52,0	49,3

известно по электронномикроскопическим исследованиям, имеет форму шестигранных пластинок довольно крупного размера.

Почвы по поглощению P_2O_5 располагаются в ряд: краснозем на базальте > краснозем на граните > краснозем на четвертичной глине > дерново-подзолистая > чернозем.

Сопоставляя данные по поглощению фосфат-ионов почвами и глинистыми минералами, нетрудно понять полученные закономерности. Почвы поглощают больше потому, что в них присутствуют глинистые минералы и несиликатные полуторные окислы, которых особенно много в красноземе. В черноземах свободных полуторных окислов мало, поэтому P_2O_5 в основном поглощается глинистыми минералами и поглощенными основаниями. В илистой фракции преобладают гидрослюдистый и монтмориллонитовый компоненты, поэтому ее поглощение аналогично.

В черноземе содержится лишь 30—40% глинистых минералов. Влияние их дисперсности проявляется в том, что фракции 0,001—0,005 мм из чернозема поглощает P_2O_5 значительно меньше, чем почва в целом. Эта фракция содержит преимущественно первичные минералы и небольшое количество глинистых, которые благодаря когезии покрывают первичные минералы. В связи с этим фракция поглощает больше, чем первичные минералы в чистом виде. Кроме того, дисперсность почвенных

Последовательные вытяжки								
1	2	3	4	5	6	7	8	9—19
10	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0
18,3	2,04	2,04	2,04	0	0	0	0	0
19,26	18,74	18	0	0	0	0	0	0
15	25,0	36,3	35,0	35,0	45,0	27,5	30,0	—
56,3	30	30	30	5,5	15	2,5	2,0	2,5
373,5	130,0	275	30	8	8	5	5	5,25
32,5	14	40	27	22,5	31,3	40	50	381,7
67	37,5	10	5	7,25	0	0	0	0
48,75	40,25	30	25	25	20	9	8	3
60	20	40	5,0	5,0	5,0	7	7,5	6,2
58	28,8	40	30	23,8	0	0	0	0
47,5	6,0	2	17,0	15,0	20,0	0	0	0

фракций выше, чем растертых первичных минералов, взятых для опыта.

Для определения относительной прочности связи фосфатионов с минералами брали навески по 2 г, насыщали фосфатом, а после высушивания экстрагировали последовательными вытяжками, сначала 2—3 вытяжки 1 н. уксуснокислым аммонием, а затем несколько вытяжек 0,5 н. уксусной кислотой. Соотношение раствора и навески равнялось 1 : 2,5. После каждой вытяжки избыток раствора отмывали и образец высушивали. Результаты экстракции P_2O_5 приведены в табл. 62. Из данных таблицы видно, что для извлечения поглощенной P_2O_5 из альбита и мусковита потребовалась лишь одна вытяжка, из хлорита и монтмориллонита 19, из каолинита 5.

Количество вытесненной P_2O_5 уксусно-аммонийной и уксусно-кислой вытяжками показано в табл. 63. Из первичных минералов и каолинита первые уксусно-аммонийные вытяжки извлекали 68—100% от поглощенного фосфата. Значительно меньшее количество P_2O_5 было извлечено из почв.

В агрохимической практике иногда бывает, что в вытяжках из почвы мало фосфора, а урожаи удовлетворительны. Наши опыты в некоторой мере дают ответ на это кажущееся противоречие. Дело в том, что фосфаты извлекаются из почвы полностью

Таблица 64. Количество P_2O_5 в вытяжках из минералов при одинаковом содержании в них P_2O_5, равном 27 мг на 100 г

Образец	Последовательные вытяжки *								
	1-я	2-я	3-я	4-я	5-я	6-я	7-я	8-я	9-я
Каолинит просяновский	67	37,5	10	5	7,25	Сл.	0	0	0
Галлуазит	31,3	20,4	18,6	15,9	15,8	6,4	5,6	5,6	1,9
Монтмориллонит асканский	50,7	17,0	33,9	4,2	4,2	4,2	5,9	6,0	5,1
Гидрофлогопит	40,5	14,6	27,3	20,9	16,6	0	0	0	0
Хлорит	6,90	2,92	8,36	5,65	4,70	5,58	8,36	4,18	80,01
Вермикулит	56,2	7,1	0	21,0	17,9	23,8	0	0	0

* 1; 2-я — 1 н. CH_3COOH_4, 3—9-я — 0,5 н. CH_3COOH.

лишь из низкодисперсных минералов. После того как растения вынесут первую порцию фосфора, в раствор поступает следующая. По одной вытяжке нельзя судить о запасах поглощенного фосфора. Чем выше дисперсность минералов, тем труднее извлекается фосфор. Однако причина заключается не только в дисперсности, но и в тех соединениях, которые образовались на поверхности минералов, т. е. в прочности связи. Для суждения о прочности связи мы определяли P_2O_5 в последовательных вытяжках и пересчитали данные на эквивалетное содержание P_2O_5 в минералах (табл. 64).

По подвижности P_2O_5 минералы располагались в ряд: каолинит > монтмориллонит > гидрофлогопит > вермикулит > галлуазит,

а по прочности ее связи: галлуазит > гидрофлогопит, вермикулит > монтмориллонит > каолинит.

Следовательно, каолинит как нерасширяющийся минерал с неразвитой поверхностью, судя по первым пяти вытяжкам, связывает P_2O_5 слабее, чем галлуазит, имеющий развитую поверхность. Другие минералы располагаются внутри ряда.

Медленнее всего десорбируется P_2O_5 из монтмориллонита и галлуазита. Для экстракции из них всей P_2O_5 потребовалось 19 вытяжек, а из каолинита, гидрофлогопита и вермикулита — 5 вытяжек. Таким образом, десорбция P_2O_5 находится в тесной зависимости от дисперсности и в меньшей степени от структуры минералов.

На основании изложенного можно сделать некоторые выводы.

1. Фосфат-ионы в почве поглощаются глинистыми и неглинистыми минералами, несиликатными полуторными окислами. Величина поглощения минералами зависит главным образом от степени их дисперсности и химического состава.

2. Механизм поглощения фосфора различный. Фосфат-ионы связываются преимущественно расположенными на поверхности минералов алюминием, железом, кальцием. Эта связь может происходить без вытеснения катионов в раствор и с вытеснением. В почвах природа поглощения P_2O_5 разнообразна.

3. По количеству поглощенной P_2O_5 почвы располагаются в ряд: красноземы > дерново-подзолистые > черноземы.

Минералы по поглощению P_2O_5 образуют ряды: диопсид > > роговая обманка > мусковит > альбит;

хлорит > галлуазит > гидрофлогопит > монтмориллонит > > каолинит.

4. Однократная уксусно-аммонийная вытяжка экстрагирует из первичных и низкодисперсных минералов более 70% P_2O_5, а из глинистых минералов и почв значительно меньше. Для полного экстрагирования P_2O_5 требуется: из монтмориллонита и галлуазита 19 вытяжек, из каолинита, гидрофлогопита, вермикулита 5 вытяжек.

5. Относительная прочность связи фосфат-ионов с минералами зависит от их дисперсности и величины внешней поверхности: чем больше поверхность (монтмориллонит, галлуазит), тем медленнее экстрагируется P_2O_5.

6. Проведенные опыты показали, что в агрохимической практике нельзя определить запасы связанной с минералами P_2O_5 одной или двумя вытяжками. Для получения представительных данных о содержании P_2O_5 в почве необходимо осуществлять многократные вытяжки.

СВЯЗЬ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПОЧВ С ГУМУСОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Интерес к изучению органических веществ обусловлен их значением для свойств почв и плодородия. Гумус играет большую роль в формировании водопрочной структуры, от которой зависят водный, воздушный, биологический режимы почв, противоэрозионная устойчивость. Кроме того, гумус является главным источником азота, углекислоты, отчасти фосфора и калия. В 100 г гумуса содержится азота 3—4%, P_2O_5 — 1,5%, K_2O 1,5—2,0%.

Опубликовано много работ об элементном и групповом химическом составе органических веществ, степени их окисленности, условиях накопления, разложения, передвижения и их значения для свойств и плодородия почв (Александрова, 1953, Антипов-Каратаев, 1937; Вершинин, 1958; Кононова, 1963; Орлов, 1974; Пономарева, Рашид-Заде, 1969; Тюлин, 1958).

Исследователи уделяли внимание изучению природы связи между органическими веществами и минералами (Александрова, 1953; Александрова, Надь, 1958; Алешин, Шаймухаметов, 1963; Горбунов, 1947; 1974; Келлерман, 1959; Надь, 1967; Ново-

торов, 1969; Орлов, 1974; Орлов, Горшкова, 1965; Франтессон, Кривицкая, 1948; Ярусов, 1941; Титова, 1969; Тюлин, 1958; Хан, 1959; 1969; Аристовская, 1963; Dubach, Mehra, 1963; Jung, 1943; Martin, Rodriguer, 1969; McAtee, 1959; McAtee, Conoillo, 1959; Schnitzer, 1968; Schwertmann, Fischer, Papendorf, 1968; Flaig, 1967). Для решения этого вопроса требуется привлечение не только биохимических методов, но также минералогических, химических и физико-химических. Для удобства изложения рассмотрим значение природы и форм связи, значение структуры минералов, дисперсности и других факторов, влияющих на прочность органо-минеральных соединений.

В комплексных органо-минеральных соединениях различают центральный атом или ион, вокруг которого располагаются (координируются) молекулы или ионы противоположного знака. Число молекул или ионов, находящихся во внутренней сфере центрального иона, называется координационным числом, а сами ионы, молекулы — лигандами.

Комплексные органические и органо-минеральные соединения, в которых функциональные группы занимают два координационных места, называют хелатами. Такие соединения образуют гуминовые кислоты с железом и, возможно, с алюминием. Напомним, что особенностью ковалентной связи является наличие общей электронной оболочки у атомов, составляющих молекулу. Вследствие того, что атомы в гомеополярных соединениях обладают одновременно, по крайней мере парой общих электронов, расстояние между ними оказывается меньшим суммы радиусов атомов, взятых в отдельности. Иногда называют эту связь настоящей химической. Примеров связи такого вида можно указать чрезвычайно много, особенно в химии комплексных соединений, но и химия простых соединений также богата ими.

Благодаря общей электронной оболочке прочность ковалентной связи относительно больше, но она не постоянна и изменяется в зависимости от поляризующих и других свойств атомов и ионов, которые в свою очередь обусловливаются их радиусами и зарядами. В чистом виде эта связь обычно не встречается. Чаще можно наблюдать одновременное существование как ковалентной, так и электровалентной связи. Иногда в одном и том же соединении атомы связаны различными силами. При образовании ковалентной связи уменьшается расстояние между атомами, что и увеличивает прочность. Такие катионы, как Fe, Al имеют большой заряд, а ион кислорода обладает относительно большой электронной оболочкой и может резко деформироваться. Понятно, что в алюмосиликатах очень часто наблюдается прочная ковалентная связь или переходная от ионной к ковалентной.

Связь кремния с кислородом рассматривают как самую прочную ковалентную. Проявление поляризационных сил в простейшем случае можно представить следующим образом. Нейтраль-

ный атом (или молекула) состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, при этом заряды равны между собою. Потеря электронов приводит к образованию катионов, а приобретение электронов — анионов. В дипольных молекулах электронная оболочка деформирована, центры положительного и отрицательного зарядов смещены. Диполи располагаются согласно законам электростатики, т. е. отрицательно заряженные концы одного атома (или молекулы) обращены к положительному концу другого атома. При отсутствии внешних влияний диполи располагаются так, что свободная энергия системы составляет наименьшую величину. Сила поля может быть настолько велика, что притягивается не только первый слой молекул или атомов, но и второй, третий и т. д.

Силы взаимодействия с увеличением расстояния между атомами (молекулами) при поляризационной связи уменьшаются пропорционально примерно шестой степени, тогда как силы взаимодействия ионов изменяются обратной пропорционально квадрату расстояния. При сближении молекул поляризационная связь может быть весьма большой, но обычно меньше, чем ковалентная или ионная.

Коллоидные частицы минеральных и органических веществ склеиваются в более крупные агрегаты, образуя агрегаты второго, третьего и т. д. порядков. Прилипание таких частичек может обусловливаться в известной степени поляризационными силами (Берлин, Басин, 1969; Вершинин, 1958; Кротова, 1960). Одним из важных условий прилипания является высушивание почвы. В этом случае отдиссоциированные ионы переходят в слой, непосредственно прилегающий к поверхности частиц, вследствие чего их заряд становится минимальным. Связь, возникающая между поверхностями разнородных тел, называется адгезией, а однородных — когезией. С адгезией мы имеем дело при взаимодействии органических веществ с минеральными, с когезией — при слипании органических или минеральных веществ между собой.

Можно наблюдать очень прочную связь глины с гумусовыми веществами. Эти силы не позволяют тщательно отделить минеральные коллоиды от органических. (Горбунов, 1947; Титова, 1969). Разделению мешает также сходство в воде удельных весов тех и других коллоидов. Поэтому в предколлоидных и коллоидных фракциях, выделенных из почв, обнаружены не только глинистые минералы, но и кварц, не образующий прочную связь с гуматами.

Под электровалентной (валентной, гетерополярной, ионной) формой связи понимают связь, обусловленную разноименно заряженными ионами. Эта связь образуется в результате перехода электронов с одного атома на другой. Такая связь имеется между катионами и гуминовой кислотой в гуматах кальция, магния, алюминия, натрия.

В образовании водопрочной структуры органическим веществам принадлежит решающая роль, поэтому рассмотрим детальнее связь их с минеральной частью. Органические вещества могут быть связаны с щелочноземельными катионами, образуя гуматы кальция и магния, что приводит к коагуляции, а при высыхании — к образованию водопрочных пленок на глинистых минералах. Гумусовые вещества могут быть связаны с свежеосажденными полуторными окислами. Надо полагать, что большая часть гумусовых веществ связана с алюминием, а не с железом. Такое мнение основано на том, что алюминия в почвах почти всегда больше, чем железа. Для образования гуматов алюминия более благоприятна реакция почв, так как алюминий переходит в ионную форму при pH<5,5; железо при pH<3,4. На поверхности кристаллов глинистых минералов алюминия всегда больше, а монтмориллонит почти не содержит железа, хотя связывает много гуминовой кислоты.

Связь органических веществ с одновалентными катионами вызывает диспергирование коллоидов вследствие большой гидратации и отдиссоциации натрия, поэтому гуматы натрия не принимают участия в формировании водопрочной структуры.

По вопросу проникновения молекул гуминовых кислот внутрь глинистых минералов существует два мнения (Александрова, 1960; Алешин, Шаймухаметов, 1963; Бриндли, 1955; Хан, 1967). Одни авторы считают, что молекулы поглощаются лишь внешней поверхностью минералов (экстрамицеллярно), другие допускают внедрение в межслоевое пространство (интрамицеллярно).

Рассмотрим условия, способствующие и мешающие образованию связи гуминовых веществ с минералами. Препятствием служат одноименные отрицательные заряды органических и минеральных коллоидов. Щелочная реакция повышает заряд, поэтому в солонцах гуминовая кислота плохо связывается с минералами. При высушивании снижается электрокинетический потенциал до нуля, и тогда может осуществляться связь путем адгезии. При увлажнении сила связи уменьшается.

Серьезным препятствием для связи на внутренней поверхности глинистых минералов является несоответствие между размером молекул гуминовой кислоты и фульвокислоты и величиной свободного пространства в межслоевых промежутках минералов (Александрова, 1960; Бриндли, 1955). Известно, что в межслоевое пространство хорошо проникает глицерин OH—CH—CHOOH—CH—OH и этиленгликоль OH—CH——CH—OH, имеющие соответственно молекулярные веса 92 и 62 и плоское строение.

Гуминовая кислота имеет молекулярный вес 60 000—70 000, фульвокислота — несколько меньший, но также значительный (>700). Молекулы гуминовой кислоты имеют вытянутую форму с диаметром не менее 60—80 Å и соотношением осей от 1 : 2

до 1 : 6 (Орлов, Горшкова, 1965). Наиболее набухающие минералы: монтмориллонит, бейделлит, вермикулит обладает свободным межплоскостным расстоянием порядка 10 Å. Следовательно, молекулы гуминовой кислоты не могут проникнуть внутрь кристаллов. В литературе есть сведения об увеличении межплоскостного расстояния до 23 Å при взаимодействии монтмориллонита с раствором гуминовой кислоты. Это расстояние изменяется в зависимости от реакции среды и гидратации.

Для выяснения природы связи органических веществ и оценки литературных данных был проведен следующий опыт. В качестве поглотителя был взят монтмориллонит Асканского месторождения, насыщенный магнием. Монтмориллонит насыщался полярными органическими веществами с различными молекулярными весами и формой молекул: гуматами и фульватами кальция, магния, аммония, этиленгликолем, акриламидом и тетраметилтионинхлоридом. Последние два вещества были взяты потому, что они имеют полярное строение и, следовательно, в отношении поглощения должны вести себя подобно этиленгликолю. Тетраметилтионинхлорид имеет молекулярный вес 373 и плоское строение. Акриламид имеет молекулярный вес 71 и цепочечную форму молекул.

Гуминовая и фульвокислота были выделены из почвы по методу М. М. Кононовой (1963). Были взяты четыре навески монтмориллонита по 1 *г* и каждая из них была обработана 1%-ным раствором одного из органических веществ. Растворы с поглотителем оставляли на 7—17 дней, причем их ежедневно взбалтывали, и затем непоглощенный избыток органических веществ удаляли водой с помощью центрифуги. Пробы монтмориллонита, насыщенного органическими веществами, высушивали и подвергали рентген-дифрактометрическому исследованию. Пробы снимали до и после насыщения этиленгликолем.

Рентген-дифрактометрический анализ проводили на аппаратах УРС-50 ИМ и ДРОН-1. Режим работы ДРОН-1: напряжение 25 кв, 1000 импульсов в минуту, щели: 0,5; 0,5; 0,25 мм, CuK_{α}, излучение, фильтр никелевый. На рис. 36 приведены дифрактограммы монтмориллонита, насыщенного гуматом и фульватом аммония, акриламидом и тетраметилтионинхлоридом до и после обработки этиленгликолем. Гумат и фульват аммония имели щелочную реакцию, поэтому достигалась их полная пептизация. Избыток аммиака во время опыта и высушивания монтмориллонита улетучивался, и реакция становилась нейтральной. Опыты по поглощению гуминовых веществ в кислой среде не закончены.

Из анализа дифрактограммы можно сделать следующие выводы. Тетраметилтионинхлорид частично проникал в межслоевое пространство монтмориллонита и препятствовал проникновению этиленгликоля. Именно поэтому первое отражение монтмориллонита с $d_{001}=15{,}5$ Å осталось после смачивания объекта

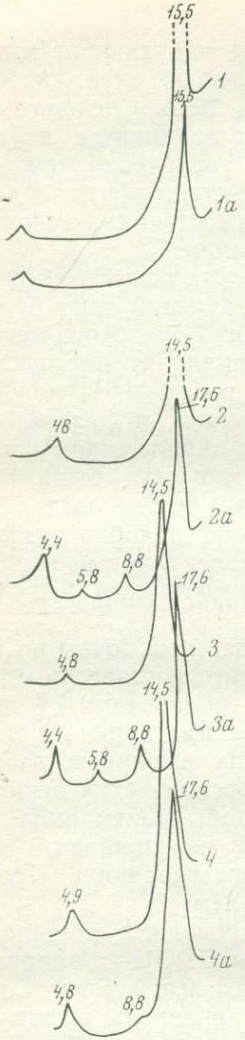


Рис. 36. Дифрактограммы монтмориллонита, насыщенные органическими веществами.

1 — монтмориллонит Mg+метиленовая синь;
а — монтмориллонит Mg+метиленовая синь+этиленгликоль;
2 — монтмориллонит Mg+гумат аммония;
2а — монтмориллонит Mg+гумат аммония+этиленгликоль;
3 — монтмориллонит Mg+фульват аммония;
3а — монтмориллонит Mg+фульват аммония+этиленгликоль;
4 — монтмориллонит Mg+акриламид;
4а — монтмориллонит Mg+акриламид+этиленгликоль

этиленгликолем практически неизменным. Напомним, что если бы тетраметилтионинхлорид не мешал внедрению этиленгликоля, то d_{001} равнялось бы 17 Å. Совершенно иная картина получилась на дифрактограмме монтмориллонита после взаимодействия с гуматом аммония: гумат не проник в межплоскостное пространство. Об этом говорит тот факт, что d_{001} монтмориллонита, насыщенного гуматом, а затем этиленгликолем, увеличилось с 14,5 до 17,6 Å, т. е. гумат был связан на поверхности минерала адгезионно и не мешал проникновению этиленгликоля. Аналогичное явление наблюдалось и с фульватом. До насыщения этиленгликолем монтмориллонит, связанный с фульватом, имел $d/n = 14{,}5$ Å, а после насыщения 17,6 Å. Следовательно, фульват связывался на поверхности и не мешал внедрению этиленгликоля.

Следующий опыт был поставлен с целью получить ответы на два вопроса: какое количество гумата аммония поглощается различными минералами и породами и какое значение для поглощения имеют дисперсность, механический и химический состав минералов.

Для опыта объекты были подобраны таким образом, чтобы среди них были набухающие и стабильные минералы, минералы-соли различной растворимости, полуторные окислы. Из почвообразующих пород взяты такие, которые имели различный механический состав и разное содержание несиликатных полуторных окисей. Химические и структурные характеристики объектов описаны ранее.

Образцы минералов (1—2 г), измельченные ультразвуком, помещали в колбы и к ним добавляли 1%-ный раствор гумата аммония. Про-

Таблица 65. Количество поглощенной минералами и почвами гуминовой кислоты

Объект	Количество поглощенной гуминовой кислоты, % к навеске
Монтмориллонит-Mg, через месяц	0,82
Вермикулит Коздор	1,06
Каолинит. Пологи	0,19
Мусковит	0,38
Хлорит	0,55
Кварц	0,00
Десмин	0,41
Гипс	35,6
Кальцит (мел)	0,34
$Al(OH)_3$, приготовлен в 1954 г.	2,22
$Fe(OH)_3$, приготовлен в 1954 г.	0,80
Al_2O_3 прокаленный	0,31
Аморфный кремнезем	0,00
Юрская глина КМА, Лебединский карьер	4,24
Краснозем. Чаква	0,58
Бурый лёссовидный суглинок, подстилающий чернозем, 150—170 см. КМА, Лебединский карьер	0,75
Бурый покровный суглинок, подстилающий темно-серую лесную несмытую почву, 30—52 см. Кашира	0,55
Лёсс, подстилающий темно-серую лесную почву. КМА, Михайловский карьер	0,11
Глеевый горизонт лугово-глеевой оподзоленной почвы, 105 см. Кашира	0,33
Дерново-подзолистая, $A_{пах}$, 0—20 см. Московская обл.	0,2
Желтый покровный суглинок, подстилающий дерново-подзолистую почву, 90—100 см. Московская обл.	0,41
Бурая лесная песчаная почва, 35—45 см. БССР	0,27
Аллювиальная почва. Колхида. Фракция $>0,3$ мкм	0,97

бы взбалтывали и оставляли на сутки. Если за это время раствор над образцами становился прозрачным, то добавляли новую порцию гумата до полного насыщения. Затем образцы оставляли на 17 дней, а некоторые на месяц, чтобы взаимодействие дошло до конца, а реакция среды стала нейтральной. Через 17 дней образцы на центрифуге отделяли от избытка гуматов, дважды промывали водой, высушивали и определяли гумус по Тюрину.

Результаты опытов (табл. 65) позволяют сделать следующие выводы. Из глинистых минералов больше всего поглощают гуматы вермикулит и монтмориллонит, затем, в убывающем порядке: хлорит, мусковит, десмин. Величины адгезионного поглощения колеблются от 1,06 до 0,38%. Из неглинистых минералов многие поглащают гипс, затем, в убывающем порядке:

гидроокись алюминия, гидроокись железа, прокаленная окись алюминия, мел.

Природа поглощения гипсом и мелом иная, чем полуторными окислами. При взаимодействии с гипсом и мелом кальций соединяется с гуминовой кислотой ионной связью, после чего гуматы кальция выпадают в осадок, т. е. происходит простая коагуляция. При этом минералы гуматов слипаются когезионно.

Полуторные окислы образуют ионную связь с гуматами за счет ненасыщенных валентностей аналогично связи с фосфатионами:

$$(OH)_2{=}Al^{3+}{-}RCOO^{-}; \qquad (OH)_2{=}Al^{3+}{-}H_2PO_4.$$

Отметим, что гидроокись алюминия поглощает относительно больше гуматов, чем гидроокись железа, что объясняется прежде всего различием молекулярных весов. Молекулярный вес гидроокиси алюминия меньше, поэтому при расчете в процентах ее поглощающая способность несколько больше, чем у гидроокиси железа. Кроме того, гидроокись железа имеет тенденцию к окристаллизованности, а гидроокись алюминия почти аморфна, о чем свидетельствуют диффузионные кольца на рентгенограмме. Прокаленная окись алюминия поглощает мало гуминовой кислоты.

Во время опыта было обнаружено образование небольшого количества хелатов железа, о чем свидетельствовал темно-бурый раствор над осадком гидроокиси железа. Над гидроокисью алюминия окраска раствора была ничтожной. Следовательно, железо образовывало ковалентную связь с гуматом и входило в анионную часть комплексного органо-минерального соединения.

Железо играет двоякую роль в связывании гумусовых веществ. С одной стороны, оно может образовать водопрочные органо-гумусовые соединения, с другой — подвижные коллоидно-растворимые хелаты. В первом случае структура почв улучшается, во втором водопрочная структура не образуется: гумусо-железные соединения легко пептизируются. Образованию хелатов препятствуют окристаллизованность гидроокиси железа и низкая влажность.

Поглощение гуминовой кислоты почвами зависело от механического и минералогического составов и присутствия несиликатных полуторных окислов, при этом последние играли особенно важную роль. Образец песчаной бурой лесной почвы поглощал 0,27%, т. е. больше, чем каолинит и лёсс. Так как в бурой песчаной почве почти не было ила и глинистых минералов, то поглощение можно объяснить лишь пленками полуторных окислов, которые покрывали поверхность кварцевых зерен. Больше всего поглощал бурый лёссовидный суглинок КМА (0,75%), на котором развивался чернозем, так как в данном случае поглотителями являлись глинистые минералы и несиликатные полуторные окислы. Эта порода содержала 28% ила. Краснозем имеет более

тяжелый механический состав и, как известно, содержит много несиликатных полуторных окислов, но поглощение им гуминовой кислоты 0,58%, т. е. меньше, чем бурым суглинком КМА и почти столько же, сколько бурым покровным суглинком (0,55%), подстилающим темно-серую лесную почву из Каширы. Желтый покровный суглинок дерново-подзолистой почвы поглощал 0,41% гуматов.

Наблюдаемая закономерность объясняется тем, что красноzем содержит главным образом каолинитовые минералы и гетит (Горбунов, 1963). Первый минерал, как известно, поглощает гуминовой кислоты мало из-за неразвитой поверхности, а гетит является окристаллизованным минералом и также имеет небольшую внешнюю поверхность. Следовательно, покровные и лёссовидные суглинки, на которых часто развиваются черноземные, серые лесные и дерново-подзолистые почвы, являются хорошими поглотителями гуминовой кислоты и при окультуривании в них будет прочно закрепляться гумус.

Менее благоприятный объект — оглеенный горизонт темно-серой лесной почвы, образец из этого горизонта поглощал 0,33% гумата; очень мало поглощал лёсс (0,11%) из-за сильного обогащения карбонатами. Юрская тяжелая глина (86% частиц $<0{,}01$ мм) поглощала гуматов 4,2%, что обусловлено большим содержанием глинистых минералов и высокой дисперсностью. Кварц и аморфный кремнезем не поглощают гуматов, поэтому горизонты А подзолистых почв и солодей имеют белесую окраску.

Во многих почвах количество гумуса больше, чем может быть поглощено путем адгезии. Следовательно, после адгезионного поглощения наступает поглощение когезионное, т. е. мицеллы гуматов прилипают и удерживаются молекулярными силами, так как гуминовые вещества имеют полярные группы.

Цеолит (десмин), несмотря на наличие полостей в структуре, мало связывает гуминовой кислоты (0,41%), так как в нем относительно мало связующих катионов, а размер полостей вмещает около 13 молекул воды и не позволяет большим молекулам гумата проникать внутрь. Вода является важным конкурентом органических молекул, так как две ассоциированные молекулы воды меньше 2,7 А и представляют собой диполи. В литературе слабо освещены значения дисперсности и микрорельефа поверхности минералов для их свойств (Берлин, Басин, 1969; Вершинин, 1958; Горбунов, 1963, 1970а; Кротова, 1960).

Большинство функциональных свойств почв: поглотительная способность, гидрофильность, липкость и др., обусловлена главным образом химическим составом поверхностных слоев коллоидной мицеллы, а не ядром, т. е. не внутренней структурой. Приведем несколько примеров. Природный монтмориллонит поглощает P_2O_5 больше, чем каолинит, но если последний раздробить до дисперсности монтмориллонита, то каолинит будет

поглощать в 2—3 раза больше, чем монтмориллонит. Минералы полуторных окислов (гетит, гиббсит) поглощают P_2O_5 в 30 раз меньше, чем аморфные гидроокиси железа и алюминия. Слюды крупной фракции почв являются потенциальными резервами калия, а высокодисперсной — ближним резервом. Полевые шпаты почв не имеют емкости поглощения, но если их раздробить, то они могут приобрести такую же емкость поглощения, как монтмориллонит, и будут образовывать тесную связь с органическими и минеральными коллоидами.

По данным П. В. Вершинина (1958), сила сцепления для частиц размером 10^{-2} см равна $7 \cdot 10^3$ дин/см^2, а для частиц 10^{-4} см — $7 \cdot 10^5$ дин/см^2, или 0,7 кг/см^2. Так как глинистые минералы и гумусовые вещества имеют дисперсность, близкую к приведенной величине, то становится ясной ее значение.

Чем больше контактов образуют частицы между собой, тем больше силы сцепления. Например, целые кристаллы минерала будут слипаться с меньшей силой, чем разрушенные. Ниши, впадины, щели, канальца способствуют повышению прочности связи. Например, к гладкой поверхности кварца почти не прилипает окись железа, тогда как на угловатых, разрушенных кристаллах она держится весьма прочно, в чем легко убедиться на легких бурых почвах. Пленки гидроокиси железа в этом случае играют большую роль в поглощении органических веществ, чем окристаллизованный гетит, у которого значительная часть железа находится внутри кристаллов.

Гуминовая кислота не проникает в межслоевые промежутки минералов, но ее «осколки», а также функциональные группы могут образовать прочную связь в местах разрушения кристаллов, у входов в щели не только набухающих, но и стабильных минералов. Для этого необходимо, чтобы заряд поверхности был свободным для связи функциональных групп. Так как на поверхности минералов имеются заряды обоих знаков, то мицеллы гуминовой кислоты расположены дискретно, мозаично. Поэтому органические вещества лишь частично мешают вытеснению обменных катионов из минеральной части почв.

Приведенные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Гуматы, фульваты и акриламид образуют с минеральной частью почв различные формы химической связи.

2. Молекулы гуматов и фульватов из-за большого размера и характерной формы не проникают в межслоевые промежутки глинистых минералов, а фиксируются на поверхности путем адгезии и когезии. В межслоевые промежутки могут проникать лишь низкомолекулярные продукты разложения органических веществ. В последнем случае наблюдается интрамицеллярное поглощение.

3. Фиксации гуматов и фульватов способствуют: химический состав поверхностных слоев коллоидов, в частности количество железа и алюминия, дисперсность минералов, развитый микро-

рельеф поверхности минеральных коллоидов, присутствие несиликатных полуторных окислов, пленки гидроокисей алюминия и железа, присутствие поглощенных и свободных кальция и магния, нейтральная реакция, влажность, близкая к максимальной гигроскопической. Препятствуют поглощению гуминовой кислоты почвами: присутствие низкодисперсных глинистых минералов, кварца, аморфного кремнезема, поглощенного и свободного натрия, калия, щелочная реакция, отрицательный заряд коллоидов, их гидрофильность, влажность, превышающая максимальную гигроскопичность.

4. По величине поглощения гуматов в убывающем слева направо порядке минералы располагаются в ряд: гипс>$Al(OH)_3$, монтмориллонит, вермикулит, хлорит>мусковит, десмин>>кальцит>каолинит. Кварц и аморфный кремнезем не поглощают гуматов.

5. Почвы и почвообразующие породы по адгезионному поглощению гуматов располагаются в ряд: юрская глина>бурые покровные суглинки>краснозем>желтый покровный суглинок>оглеенный горизонт почвы, дерново-подзолистая, бурая лесная песчаная почва>лёсс.

6. Серые лесные, подзолистые и черноземные почвы, развитые на желтых и бурых покровных суглинках, благоприятны для фиксации гумуса, а следовательно, для окультуривания и повышения противоэрозионной стойкости почв.

НЕОДНОРОДНОСТЬ СВОЙСТВ ИЛИСТОЙ ФРАКЦИИ ПОЧВ (ВОДНО-ПЕПТИЗИРУЕМЫЙ И АГРЕГИРОВАННЫЙ ИЛЫ)

При изучении илистой фракции почв обычно ее выделяют после химической подготовки, обеспечивающей полную пептизацию. Содержание ила служит критерием для объяснения его передвижения, пестроты механического состава профиля и агрофизических свойств. Однако ил неоднороден по своим свойствам, в частности по пептизации. На это давно было обращено внимание. Известно, что А. Н. Соколовский (1919) разделял ил на активный и пассивный. К первой группе автор относил ил, который пептизируется после насыщения почвы натрием, ко второй — оставшийся после выделения активного ила. К. К. Гедройц рекомендовал определять дисперсность почв путем взятия пробы ила из суспензии, образовавшейся при взбалтывании почвы с водой. А. Ф. Тюлин (1958) разделял высокодисперсную часть почв на несколько групп. К первой он относил ил, пептизированный натрием, ко второй — ил, пептизированный после удаления полуторных окислов щелочью. Б. В. Андреев (1956) делил ил на низкополимерный и высокополимерный. Такова история вопроса. Позднее стали выделять водно-пептизированный ил (Парфенов, 1969).

Наша методика дифференцированного изучения ила несколько отличается от описанных: мы определяем ил водно-пептизируемый и агрегированный. Для определения водно-пептизируемого ила навеска почвы 10 или 20 г пропускается через сито с ячейками 1—2 мм и взбалтывается с водой. После отстаивания суспензия сливается в приемник. Затем добавляется в сосуд вода и снова взбалтывается и через определенное время сливается в тот же приемник. Эта операция повторяется 3—10 раз, в зависимости от содержания ила.

Водно-пептизируемый ил мы обозначаем символом А. Так как глинистые минералы и гумус находятся не только во фракции <1 мкм, но и в более крупной, то мы выделяем фракцию <2 мкм. Как показал опыт работы, отмучивание удобно проводить в крупных пробирках, высотой 22 см, диаметром 4 см. Сливать суспензию можно декантацией с глубины, равной числу часов отстаивания. Например, через 10 часов отстаивания — с глубины 10 см, через 7 часов — с глубины 7 см. После коагуляции соляной кислотой или хлористым кальцием отмывается избыток реактива, высушивается и взвешивается. Затем определяются минералогический состав ила *А*, содержание в нем гумуса, а иногда химический состав.

После выделения ила А навеску переносим из пробирки в чашку, высушиваем и разминаем с водой и 5—10 каплями 10%-ного аммиака в состоянии влажной пасты. Затем размятая навеска переносится в ту же пробирку и суспензия снова отмучивается до просветления. Суспензия этого агрегированного ила также коагулируется, освобождается от коагулятора, высушивается и взвешивается. Этот ил обозначаем символом *Б*. После полного отмучивания илов *А* и *Б* остаток собирается и взвешивается. Остаток обозначим буквой *В*. Сумму весов илов *А*, *Б* и остатка *В* мы принимаем за 100%; расчет ведется в процентах к суммарной навеске. В иле *Б* также определяется минералогический состав, гумус, химический состав. Если ила *А* или *Б* мало, то сложные анализы не делают. Результаты определения удобно представлять в форме таблиц и рисунков. Определение илов *А* и *Б* были выполнены во многих зональных почвах. На рис. 37 видны различия в содержании илов в разных почвах и горизонтах.

Остановимся на причинах различной пептизации и агрегированности илов. Они весьма разнообразны. Пептизации способствуют: общее содержание ила, поглощенный натрий, калий, избыточная влажность, восстановительные процессы, фульвокислоты, отсутствие солей в растворе, присутствие набухающих минералов монтмориллонитовой группы, высокая дисперсность минералов, щелочная реакция. Вызывает агрегирование ила: поглощенный кальций, гуматы кальция, высушивание и замораживание, присутствие окристаллизованных или застаревших пленок полуторных окислов, давление, присутствие ненабухаю-

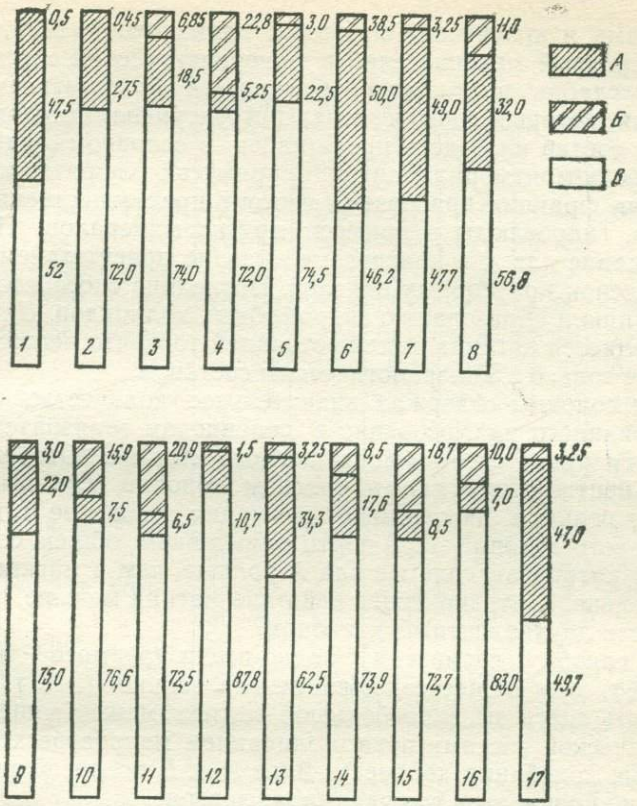


Рис. 37. Количество водно-пептизируемого (*А*), агрегированного (*Б*) илов и остатка (*В*) в различных почвах, %.

1 — краснозем, Чаква 50—60 см; *2* — чернозем, Курск 0—20 см; *3* — солонец натровый, Кинель, 2—11 см; *4* — то же, 11—22 см; *5* — солонец магниевый, Куйбышевская обл. 0—10 см; *6* — то же, 13—20 см; *7* — то же, 30—40 см; *8* — солонец натровый, Калмыцкая АССР, 20—30 см; *9* — то же, 55—65 см; *10* — солонец содовый, Армения, 0—5 см; *11* — то же, 30—52 см; *12* — солонец слабоосолоделый, Аскания-Нова, 2—13 см; *13* — то же, 18—35 см; *14* — солонец содовый, Бараба, 0—4 см; *15* — то же, 27—37 см; *16* — то же, 150—160 см; *17* — чернозем слитой, Молдавия, 0—10 см

щих минералов, избытка солей, нейтральная реакция, старение коллоидов.

Таким образом, пептизация и агрегированность отражают совокупность различных факторов, которые влияют на почву. Так как влажность почвы влияет на пептизацию, то желательно брать для изучения образцы при естественной влажности, но если почвы берутся в сухом состоянии, то целесообразно проверить, насколько высушивание изменяет пептизацию.

На рисунке видно, что почвы резко отличаются по содержанию илов *А* и *Б*. Например, количество ила *А* в верхнем слое

чернозема и краснозема примерно одинаково (0,5%), хотя они имеют разный механический и минералогический состав. В черноземе слабая пептизация объясняется присутствием гуматов кальция, который способствовал оструктуриванию. Минералогический состав ила здесь представлен в основном гидрослюдой, гидрослюда-монтмориллонитом и примесью хлорита, каолинита. Илистая фракция краснозема состоит преимущественно из каолинита, гидрослюды и примеси других минералов. Небольшое содержание ила *А* в красноземе вызвано присутствием каолинита и пленок полуторных окислов. Последние способствуют агрегированию и образованию гидрофобных коллоидов. Данный пример является наглядной иллюстрацией того, что пептизация связана не только с минералогическим составом.

Все солонцы содержат значительное количество водно-пептизированного ила, особенно в солонцовом горизонте, что объясняется присутствием поглощенного натрия. Особенно много водно-пептизуемого ила в содовом солонце, где имеется щелочная реакция. Заслуживает внимания сравнение натриевого и магниевого солонца. При почти одинаковом общем содержании илов в натриевом солонце ила *А* больше, чем в магниевом. Следовательно, пептизирующее действие магния меньше, так как он является двухвалентным катионом.

В слитом черноземе водно-пептизируемого ила мало (3,25%), хотя общее содержание ила велико (51%). Агрегированность здесь вызвана большой связью между минеральной и органической частями почв и слипанием микроагрегатов. Значительные колебания количеств илов *А* и *Б* по профилю вызваны теми же причинами, что указывались выше.

Представляет интерес различное содержание органических веществ в илах *А* и *Б*, что указывает на неоднородность последнего по свойствам и по характеру связи с минералами. Из данных табл. 66 наглядно видно, что в одних почвах больше гумуса в иле *А*, в других — в иле *Б*. Для более объективной оценки распределения гумуса надо вести расчет не только в процентах к илу, но и к почве в целом, т. е. с учетом количества ила. Например, если в почве водно-пептизируемого ила 50%, а органического вещества в нем 3%, то по отношению к почве в иле *А* сосредоточено гумуса лишь 1,5%.

Раздельное определение илов *А* и *Б* имеет многостороннее значение. Во-первых, по этому признаку можно сравнивать почвы между собой. Такое сравнение позволяет выявить различия, которые не всегда можно обнаружить, если пользоваться морфологией, механическим и химическим составом. Методика определения илов очень проста, а полученные данные являются объективными и количественными. Во-вторых, на основании соотношения илов *А* и *Б* можно делать прогноз передвижения ила *А* по профилю: если ила *А* много, а ила *Б* мало, то происходит процесс лессиважа. Для того, чтобы ил передвигался, нужно, что-

Таблица 66. Содержание гумуса в илах *А* и *Б*

Почва; местоположение	Глубина, см	Количество илов, %		Гумус в илах, %		Гумус в илах, мг на 100 г почвы	
		А	*Б*	*А*	*Б*	*А*	*Б*
Солонец. Приволжская гряда, богара	0—10	5,6	29,1	6,50	1,14	364	332
	30—35	3,4	31,7	1,53	0,76	52	241
Солонец орошаемый, 10 лет. Приволжская гряда	0—10	2,75	21,7	2,94	1,43	81	310
	10—20	5,58	25,0	1,64	1,43	92	358
Солонец луговой. Кинель, разр. 23	2—11	6,85	18,5	6,99	7,29	479	1349
	11—22	22,8	5,25	3,99	5,05	910	265
Солонец магниевый. Куйбышевская обл., разр. 26	0—13	3,0	22,5	5,05	4,09	152	920
	13—20	3,85	50,0	3,49	2,74	134	1370
Солонец содовый. Бараба	0—4	8,5	17,6	8,47	5,79	720	1019
	27—37	18,7	8,5	5,69	4,09	1064	348
Солонец содовый. Армения	0—3	15,9	7,5	1,15	2,15	183	161
	30—52	20,9	6,5	1,09	2,19	228	142
Чернозем. Смолница, Болгария	10—20	3,5	37,0	3,55	2,79	124	1032
	50—60	4,4	35,0	2,99	2,79	131	977
Лугово-черноземная почва оглеенная, пойма р. Сейм	0—20	0,45	27,5	2,29	1,89	10	520
	20—40	2,50	26,4	3,89	2,29	97	605

бы экран из ила *Б* был незначительным. Нельзя, например, ожидать передвижения ила в черноземе и красноземе, если они содержат мало ила *А* и много ила *Б*. Точно так же не будет наблюдаться передвижения ила *А*, если он уже переместился, как это бывает в надсолонцовом горизонте. Присутствие значительного количества ила *А* позволяет ожидать слипание почвы и образование почвенной корки.

Изучение минералогического состава илов *А* и *Б* позволили выявить те минералы, которые из-за низкой чувствительности рентгеновского метода не обнаружены при анализе всего ила. Например, в иле в целом, выделенном из такыра, палыгорскит не обнаружен, а при раздельном определении найден.

Одновременно с выделением из почв различных категорий илов извлекается органическое вещество. Оно распределяется между водно-пептизированным и агрегированным илами в одних случаях равномерно, в других неравномерно. Органическое вещество присутствует в почве либо в связанном с минералами благодаря адгезии, либо в относительно свободном состоянии, т. е. в виде примеси. Приведем часть экспериментальных данных о количестве гумуса в илах *А* и *Б*. Как видно из данных табл. 66, содержание гумуса в илах колеблется в широком диапазоне. Если в иле много поглощенного натрия или если почва имеет

Таблица 67. Содержание илов *А*, *Б* и остатка *В*, %, в зависимости от присутствия гумуса и полуторных окислов

Объекты	*А*	*Б*	*В*
Чернозем южный 0—20 см	2,75	5,2	92,0
То же, без гумуса	4,0	6,5	89,5
То же, без R_2O_3, по Джексону	26,7	0,5	72,7
То же, без гумуса и R_2O_3, по Джексону	29,0	0,5	70,5
То же, без R_2O_3, по Тамму	18,0	7,5	74,5
То же, без гумуса и R_2O_3, по Тамму	22,0	1,0	77,0
Чернозем погребенный, 2300 лет 7 м	4,5	11,5	84,0
Краснозем 1—16 *см*	0,5	24,5	75
То же, без гумуса	6,0	32	62
То же, без R_2O_3, по Тамму	27,5	14,8	57,7
То же, без R_2O_3, по Джексону	48	0	52,0
Каолин, Глуховцы	0	46	54
То же + перекись водорода	0	49	51
То же, без R_2O_3, по Тамму	0	42,7	57,3
То же, без R_2O_3, по Джексону	58	4,7	37,3

Таблица 68. Количество водно-пептизуемого (*А*), агрегированного (*Б*), прочносвязанного ($Б_1$) илов и остатка (*В*) в солонцах, %
(образцы, В. А. Девятых, Волгоградский опытный пункт)

Почва	Горизонт, глубина	*А*	*Б*	$Б_1$	*В*
163 Солонец малонатриевый, разр. 4	A 2—12	0,8	2,2	16	81
	B_1 14—22	6	3,0	35	56
	B_2 23—31	6	4,0	29,6	60,4
	C 110—120	1	0,1	5	93,9
Солонец многонатриевый, разр. 5	A 0—12	2	1,4	4,8	91,8
	B_1 12—19	21,2	2,2	9,2	67,4
	B_2 20—28	18,6	4,8	12	64,6
	C 110—120	3,2	2,6	5	89,2
Солонец малонатриевый, после удаления гумуса, разр. 4	A 2—12	12,4	5,4	2,6	79,6
	B_1 14—22	11,4	13,2	12,4	63
	B_2 23—31	13,0	8,8	15,0	63,2
	C 110—120	1,2	1,4	3,2	94,2
Солонец многонатриевый, после удаления гумуса, разр. 5	A 0—12	5,0	1,4	1,6	92,0
	B_1 12—19	20	8,0	6,6	65,4
	B_2 20—28	18,8	6,4	8,0	66,8
	C 110—120	3,2	1,2	10,6	85,0

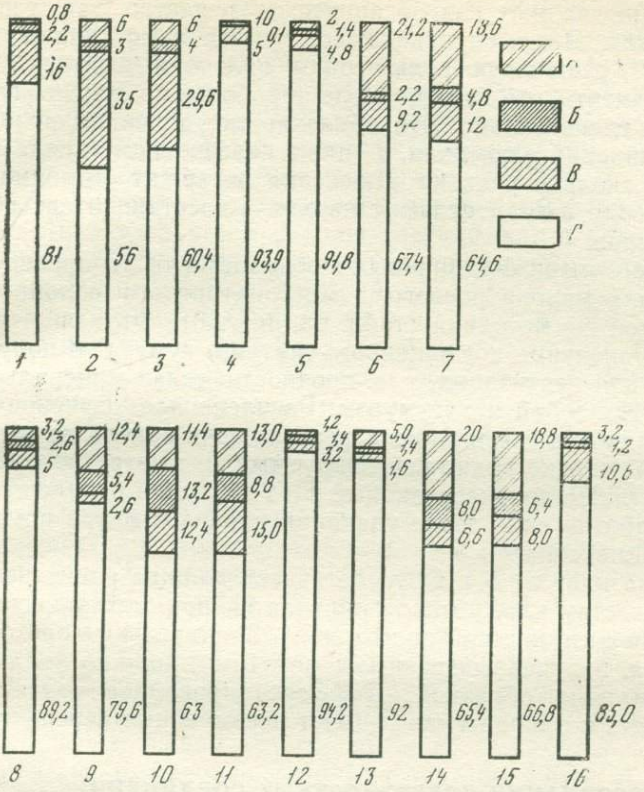


Рис. 38. Количество водно-пептизируемого (*А*), агрегированного (*Б*), прочносвязанного (*В*) илов и остатка (*Г*) в солонцах, %.

Солонец малонатриевый (16% от емкости), исходный, Волгоградский опытный пункт: разрез 4: *1* — A_1 2—12 см, *2* — B_1 14—22 см, *3* — B_2 23—31 см, *4* — С 110—120 см. Солонец многонатриевый (30% от емкости), исходный, разрез 5: *5* — A_1 0—12 см, *6* — B_1 12—19 см, *7* — B_2 20—28 см, *8* — С 110—120 см. Солонец малонатриевый после удаления гумуса, разрез 4: *9* — A_1 2—12 см, *10* — B_1 14—22 см, *11* — B_2 23—31 см, *12* — С 110—120 см. Солонец многонатриевый, разрез 5: *13*—A_1 0—12 см, *14* — B_1 12—19 см, *15* — B_2 20—28 см, *16*—110—120 см

щелочную реакцию, то наблюдается тенденция увеличения гумуса в иле *А*. Детальные исследования этого вопроса показали, что имеются и другие причины, влияющие на распределение гумуса между илами, в частности высушивание, старение коллоидов, природа взаимодействия между минералами и гумусом, форма химической связи, состав поверхностных соединений самих минералов и пленок полуторных окислов, которые могут оказаться на их поверхности.

Для детального изучения причин прочности связи проведен опыт по определению илов в образцах почв после воздействия на них различных реагентов. Данные табл. 67 показали, что на

пептизацию влияют как органическое вещество, так и полуторные окислы. В тех случаях, когда гумуса мало (иллювиальный горизонт), решающую роль играют полуторные окислы. Интересно отметить, что каолин после обработки по Джексону пептизируется очень сильно. Это объясняется удалением поверхностных соединений алюминия, а также повышением заряда поверхности, поскольку реактив Джексона содержит лимоннокислый натрий, соду и гидросульфит натрия — восстановитель полуторных окислов.

После опытов с единичными образцами были проведены исследования малонатриевого и многонатриевого солонцов с помощью той же методики (табл. 68, рис. 38). Этот опыт показал большое значение поглощенного натрия, гумуса и полуторных окислов для пептизации, т. е. прочности связи минеральных частиц между собой и с гумусом. Расчлененное изучение причин пептизации или связи ила в агрегатах почв навело на мысль выделять не только водно-пептизируемый *А* и агрегированный *Б* илы, но также прочносвязанный $Б_1$. Последний определяется путем обработки почв после удаления илов *А* и *Б* при помощи реактива Джексона.

Сумма илов *А*, *Б* и $Б_1$ теоретически должна равняться общему количеству ила, которое получается при механическом анализе почв с химической подготовкой. Значительные расхождения в данных, полученных разными методами, должно наблюдаться в карбонатных образцах. Дифференцированное изучение ила, его свойств и природы связи имеет несомненные перспективы.

ДИССОЦИАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОЛЛОИДОВ

Для характеристики физико-химических свойств почв обычно ограничиваются определением емкости поглощения катионов и их состава. Однако для объяснения некоторых физико-химических свойств и явлений важно знать не только общее содержание катионов в поглощающем комплексе, но и какая доля их находится в неподвижном слое компенсирующих заряд почвенных коллоидов и в диффузном слое, т. е. в отдиссоциированном состоянии. Несмотря на то, что в диффузный слой переходит относительно мало катионов, они играют большую роль, так как от этого зависит электрокинетический (дзета-) потенциал, явление пептизации коллоидов, гидратации диссоциированных ионов, миграция катионов в растения и по почвенному профилю. Все это важно при изучении свойств различных почв, особенно солонцов.

По относительному содержанию обменного натрия в поглощающем комплексе судят о степени солонцеватости почв и их генезисе. Опубликовано много статей, в которых освещается роль поглощенного магния в солонцеватости, а некоторые

авторы отводят такую же роль и калию. Мы не будем касаться генетических вопросов образования так называемой магниевой солонцеватости, но считаем необходимым обратить внимание на тот факт, что не во всех почвах, содержащих много обменного магния, обнаруживается значительная пептизация коллоидов. Примером могут служить черноземы обыкновенные, в которых содержание магния достигает 20—25% от емкости поглощения. Напомним, что магний в лиотропном ряду находится ближе к кальцию, чем к натрию. Магний, как и кальций, является двухвалентным катионом, поэтому магний скорее является коагулятором, тогда как натрий при тех же условиях будет вызывать пептизацию. Калий по пептизирующему действию ближе стоит к натрию, а не к двухвалентным катионам. Если поглощающий комплекс насытить одним из названных катионов, то дзета-потенциал будет больше в том случае, если почва будет насыщена натрием или калием, чем магнием или кальцием.

О влиянии магния на пептизацию судят по количеству ила, переходящего в состояние золя. Однако этот критерий оценки солонцеватости имеет существенный недостаток, так как пептизация вызывается не только катионом, но и количеством коллоидов почвы и их гидратацией. Например, давно известно, что почва, насыщенная кальцием, после разминания в состоянии влажной пасты пептизируется так же хорошо, как и почва, насыщенная натрием. Нам представляется целесообразным определить отдиссоциацию катионов, так как эта величина является одним из объективных показателей солонцеватости почв. К сожалению, исследований этого явления проводилось мало (Маттсон, 1938; Комарова, Антипов-Каратаев, 1964; Маршалл, 1964; Горбунов, 1948; Фагелер, 1938; Князева, Горбунов, 1973; Орлов, Альзубайди, 1965; Крупский, Александрова, Лапкина, 1968; Кульчицкий, Орлов, Альзубайди, 1968).

В ранних работах для измерения степени диссоциации применяли различные, но не вполне совершенные методы. Чтобы правильно оценить методы и использовать полученные результаты измерений, необходимо кратко остановиться на природе диссоциации.

Согласно закону действующих масс, константа диссоциации определяется уравнением: $K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$, где $[K^+]$, $[A^-]$, $[KA]$ — концентрация компонентов в растворе. В применении к коллоидам это уравнение должно быть видоизменено, так как последние нерастворимы, и говорить о концентрации можно с учетом этого обстоятельства. При вычислении степени диссоциации определения следует относить к сумме обменных катионов, а в некоторых случаях — к содержанию интересующего нас катиона. Диссоциацию электролитов можно определять по электропроводности, имея в виду уравнение $\alpha = \lambda_v/\lambda_\infty$, где α — степень диссоциации, λ_v, λ_∞ — эквивалентная электропроводность, соот-

ветственно при разведении v и при бесконечном разведении. Эквивалентную электропроводность можно выразить через удельную электропроводность ($\varkappa$) и разведение: $\lambda_v = 1000 \varkappa v$. эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении — через сумму подвижностей аниона и катиона: $\lambda_\infty = v_a + v_k$. Подставив указанные значения в уравнение диссоциации, получим $\alpha = \frac{1000 \varkappa v}{u_a + u_к}$.

Эту формулу применяли для определения диссоциации не только электролитов, но и поверхностных соединений коллоидов. Однако надо иметь в виду, что подвижность коллоидных мицелл неизвестна, тогда как величины подвижности катионов и анионов экспериментально определены и опубликованы в справочных таблицах. Антипов-Каратаев условно принимал, что подвижность коллоидов равна 20 при содержании в суспензии твердой фазы, равном 10%.

Твердая фаза почв состоит из разнообразных органических и минеральных коллоидов, а последние из минералов различных групп — гидрослюд, монтмориллонита, каолинита, вермикулита, хлорита, смешаннослойных и др., поэтому естественно, что подвижность поглощенных ими катионов будет различной.

Маттсон вычислял диссоциацию поверхностных соединений коллоидов на основании определения ионов в диффузном слое и в межмицеллярном растворе. Для этой цели он использовал известное положение Доннана о мембранном равновесии. Теория Доннана была предложена в связи с расхождением между экспериментально определенным осмотическим давлением коллоидных растворов по отношению к фильтрату и теоретическими расчетами.

В настоящее время разработаны и внедрены в лабораторную практику специальные электроды с натриевой, калиевой, кальциевой и магниевой функциями. В нашей работе мы исследовали главным образом диссоциацию натрия в почвах, поэтому ниже дана краткая характеристика электродов с натриевой функцией. Эти электроды по внешней форме аналогичны стеклянным электродам, которые служат для измерения pH. Мы употребляли электроды, изготовленные из алюмо-бор-силикатных стекол, состав которых (мол.%) показан ниже:

Na_2O	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	SiO_2
11,0	11,0	3,0	Нет	75,0
24,0	Нет	11,0	3,0	61,5
25,0	11,0	3,0	Нет	61,0
25,0	9,0	5,0	»	61,0

Результаты испытаний показали, что большинство электродов из этих стекол в растворах хлористого натрия в интервале концентраций от 1,0 до 0,001 н. раствора имели устойчивую нат-

риевую функцию, позволяющую рекомендовать их для определения активности ионов натрия.

Измерения ЭДС производили на потенциометре Р—307 в сочетании с усилителем. Непосредственно измеряли потенциал согласно уравнению Нернста:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2},$$

где n — валентность иона; C_1 и C_2 — концентрации этого иона по обе стороны мембраны; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — число Фарадея. Эта формула соответствует случаю, когда мембрана проницаема только для ионов одного знака заряда и может рассматриваться как электрод, обратимый по отношению к этим ионам.

Маршалл заменил в этом уравнении концентрации ионов во внешних растворах и в мембране через активности. При этом он пользовался понятием активности подвижных ионов внутри мембраны, заряд которых сбалансирован зарядом неподвижных ионов в мембране. Когда мембрана соприкасается с раствором электролита, то распределение ионов между мембраной и раствором можно рассматривать с позиции теории Доннана. Электрод, изготовляемый с такой мембраной, при погружении в испытуемый раствор показывает потенциал, значение которого зависит от содержания в этом растворе исследуемого иона. Если электрод является обратимым по отношению к определяемым ионам, то потенциал его должен изменяться пропорционально логарифму активности этих ионов в растворе. Тогда

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a'}{a''}.$$

Ниже приведем данные, полученные Н. В. Князевой. В качестве объектов исследования были взяты образцы развитых на разных породах солонцовой и каштановой почв, различающихся по содержанию поглощенного натрия. В задачи исследований входило: 1) определение степени отдиссоциации натрия; 2) выяснение влияния соотношения раствор : почва на степень диссоциации; 3) определение эффективной концентрации ионов [активности] в суспензии при одновременном изменении значения pH. Эксперимент проводили следующим образом: брали навеску почвы с учетом содержания гигроскопической влаги, добавляли такое количество дистиллированной воды, которое соответствовало различному соотношению твердая фаза : жидкость, а именно: 1 : 10, 1 : 5, 1 : 2, т. е. создавали влажность, равную 1000, 500 и 200%. Измерения активности ионов натрия проводили в суспензиях через двое суток после достижения равновесного состояния.

Таблица 69. Активность натрия в растворе в зависимости от концентрации дисперсной фазы

Номер разреза, почва	Горизонт и глубина, см	Соотношение почва:вода	pH	pNa	Активность, мг-экв/л	Концентрация в водной вытяжке, мг-экв/л
6. Солонец лугово-степной мелкий на четвертичных покровных отложениях	A 0—5	1:2	6,94	2,40	3,98	4,32
		1:5	6,75	2,73	1,86	1,83
		1:10	6,84	2,97	1,07	1,29
	B 5—15	1:2	7,02	1,84	14,45	16,20
		1:5	6,72	2,13	7,41	5,61
		1:10	6,85	2,46	3,46	3,56
	C 90—100	1:2	7,63	1,23	58,88	55,60
		1:5	7,61	1,50	31,62	32,40
		1:10	7,71	1,85	14,13	16,20
7. Солонец степной мелкий на элюво-делювии гранита	A 0—5	1:2	6,66	2,49	3,24	Не опр.
		1:5	6,43	2,98	1,04	1,51
		1:10	6,34	3,20	0,63	1,29
	B_1 5—15	1:2	6,89	1,63	23,44	17—20
		1:5	6,84	1,97	10,72	Не опр.
		1:10	7,09	2,12	7,58	»
	C 60—70	1:2	7,51	1,25	56,24	59,40
		1:5	7,64	1,54	28,84	22,60
		1:10	7,97	1,86	13,80	12,90
22. Солонец степной средний на третичном тяжелом суглинке	A 0—16	1:2	6,81	2,57	2,69	Не опр.
		1:5	6,75	2,94	1,14	»
		1:10	6,60	3,23	0,58	»
	B_1 16—24	1:2	6,91	1,81	15,49	»
		1:5	6,86	2,21	6,16	»
		1:10	6,79	2,44	3,63	»
	C 90—100	1:2	7,46	1,95	11,22	»
		1:5	7,56	2,35	4,47	»
		1:10	7,72	2,62	2,40	»
Солонец глубокостолбчатый, подзона темно-каштановых почв	B_2 34—46	1:2	6,87	2,16	6,92	7,02
		1:5	7,08	2,54	2,89	3,99
		1:10	7,20	2,77	1,70	2,37
	C_1 65—75	1:2	7,17	1,82	15,14	15,10
		1:5	7,31	2,18	6,61	7,90
		1:10	7,32	2,49	3,24	4,60
	C_2 110—120	1:2	7,40	1,66	21,88	
		1:5	7,65	2,01	9,78	10,80
		1:10	7,68	2,25	5,63	6,20

Таблица 69 (окончание)

Номер разреза, почва	Горизонт и глубина, см	Соотношение почва:вода	pH	pNa	Активность, мг-экв/л	Концентрация в водной вытяжке, мг-экв/л
Темно-каштановая тяжелосуглинистая почва	B_2 40—50	1:2	6,92	3,13	0,74	1,72
		1:10	6,98	3,34	0,46	
	C_2 120—130	1:2	7,66	1,89	12,88	11,80
		1:5	7,56	2,22	6,03	6,80
		1:10	7,23	2,52	3,02	5,07
	C_3 180—190	1:2	7,01	1,60	25,12	27,00
		1:5	7,04	1,94	11,48	12,90
		1:10	7,66	2,24	5,75	6,48

Из приведенных в табл. 69 данных можно сделать следующие выводы:

1. Чем больше влажность почв, тем больше pNa, т. е. концентрация ионов натрия уменьшается, но прямой пропорциональности не наблюдается. Одновременно изменяется значение pH раствора; в некоторых случаях закономерность изменения pH нарушается, например в разрезах 7, 22, вероятно, из-за влия-

2. Концентрация ионов натрия в растворе при одинаковой влажности значительно колеблется в зависимости от почв и глубины взятия образцов. Концентрация обусловливается отдиссоциацией ионов натрия и содержанием соли натрия в почвах.

3. Между величинами концентраций натрия в растворе, определенными на пламенном фотометре, и активностью тех же ионов, найденных при помощи электродов с натриевой функцией, имеется корреляция.

В гор. А солонцов, т. е. в бессолевой части профиля, активность натрия почти полностью обусловлена отдиссоциацией натрия и сопутствующим этому процессу гидролизом.

4. Значения pNa верхних горизонтов солонцов различаются между собой и составляют ряд (по pNa): солонец луговой (2,40), солонец степной (2,49), солонец на каолинитовой глине (2,57), т. е. концентрация отдиссоциированных ионов слева направо уменьшается. Солонцы темно-каштановой подзоны (табл. 70) и темно-каштановой почвы имеют pNa больше, чем солонцы луговой и степной. Эти данные являются количественными показателями солонцеватости.

Таблица 70. Активность и степени диссоциации поглощенного натрия в почвенных суспензиях

Почва	Горизонт и глубина, см	Соотношение почва:вода	pH	pNa	Активность, мг-экв/л	Степень диссоциации, %
Солонец глубокостолбчатый темно-каштановой подзоны	A_1 0—15	1:2	6,04	3,21	0,62	47,6
		1:5	5,35	3,54	0,29	55,9
		1:10	5,96	3,60	0,25	—
	A_2 15—22	1:2	6,18	2,71	1,95	40,2
		1:5	6,30	3,26	0,55	28,3
	B_1 25—35	1:2	6,32	2,14	7,25	50,5
		1:5	6,46	2,56	2,76	48,0
		1:10	6,52	3,16	0,68	24,0
Темно-каштановая тяжелосуглинистая почва	A 3—20	1:2	6,35	3,48	0,33	36,3
		1:5	5,86	3,66	0,22	61,0
	B_1 28—37	1:2	6,62	3,17	0,67	53,6
		1:5	6,80	3,23	0,58	Не опр.
		1:10	6,65	3,28	0,52	»

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЧВ

К реологическим свойствам относятся тиксотропия, вязкость, пластичность, дилатансия, реопексия. Остановимся на тиксотропии (Абрукова, 1970; Горбунов, Абрукова, 1974; Минкин, 1975).

Тиксотропией называется изотермическое обратимое превращение золя в гель. Это первоначальное определение затем было видоизменено и дополнено. Тиксотропией можно назвать особую форму коагуляции, при которой дисперсная фаза (мицеллы коллоидной системы) застудневает вместе с дисперсионной средой (интермицеллярным раствором). Такая тесная связь мицеллы и жидкой фазы обычно происходит самопроизвольно. При механическом воздействии, например, при встряхивании или перемешивании, иногда золь переходит снова в гель. Ускорение нарастания прочности и структурообразования дисперсных систем при небольшом приложении напряжения сдвига и деформации называется реопексией (застудневание при движении, потоке). Структура образовавшегося геля представляет собой каркас, в котором пространство между твердыми частицами заполнено слабо ориентированными молекулами воды. Броуновское движение при застудневании почти прекращается.

Различают два типа структуры геля: конденсационно-кристаллизационную, или необратимо разрушающуюся при механическом воздействии, и коагуляционную (обратимую). Иногда термин тиксотропность объединяют с понятием плывунности, но

несмотря на некоторое сходство, они имеют принципиальное различие. Плывунность относится к таким дисперсным системам, которые при механическом воздействии становятся текучими, но самопроизвольно не восстанавливаются.

Дилатансия — увеличение свободного пространства между твердыми частицами в почвах и грунтах при механическом на них воздействии и увеличении скорости деформации. Это свойство нуждается в разъяснении. Допустим, что в увлажненной почве твердые частицы и микроагрегаты связаны между собой слабо, свободное пространство заполнено водой. При механическом воздействии на такую систему происходит смещение твердых частиц, при котором увеличивается свободное пространство, поэтому увеличивается влаговместимость. Такое явление можно наблюдать на влажном песке: если на него произвести давление, то он будет выглядеть более сухим. В лабораторных условиях можно убедиться в дилатансии, если поставить такой опыт. Резиновую грушу следует заполнить почвой, а затем водой. В отросток груши вставить стеклянную трубку, заполненную водой. При легком сжимании груши вода в трубке не поднимется, а опустится. Аналогичное явление наблюдается иногда в первые минуты измерения набухания в приборе А. М. Васильева (1949). При впитывании воды образцом почвы частицы последней упаковываются плотнее от разрушения агрегатов, поэтому на индикаторе деформации (мессуре) наблюдается не увеличение объема, а уменьшение. Так как набухание происходит медленнее дилатансии, то увеличение объема фиксируется мессурой позднее.

Тиксотропию характеризуют обычно двумя показателями: скоростью застудневания и прочностью образовавшегося геля. Оба параметра измеряются при помощи специальных приборов, основанных на использовании принципа вязкости и сопротивления сдвигу.

Время застудневания тиксотропных систем определяется тем же уравнением, которое применяется для медленной коагуляции: $\lg\theta = A - BC$, где θ — время застудневания, C — концентрация суспензии, A и B — постоянные.

Распространено мнение, что тиксотропные почвы встречаются в тундровой зоне. Действительно, в северных районах такие почвы распространены широко. Однако с тиксотропией приходится встречаться в таежной, степной, субтропической и тропической зонах. В яркой форме тиксотропия проявляется в слитых почвах и отдельных генетических горизонтах подзолистых, черноземных, красноземных и других почв. При определенной влажности пород промышленных карьеров, солонцовых почв, смолниц, в оглеенных горизонтах почв образуется тиксотропия.

Причины тиксотропного состояния почв и пород весьма разнообразны: минералогический состав, дисперсность, гидрофильность, влажность органических и минеральных веществ, состав

обменных оснований, присутствие солей в растворе, его реакция, концентрация суспензии и др. Так как эти причины в различных почвах играют неодинаковую роль, то в одних объектах решающую роль играют одни, в других — другие. Но главное значение имеет соотношение между водой и твердой фазой, дисперсность, гидрофильность, которые в свою очередь зависят от состава и свойств твердой фазы почв и внешних факторов: температуры, времени, количества осадков, интенсивности орошения.

Рассмотрим роль некоторых из названных причин. Значение минералогического состава состоит в том, что более гидрофильные минералы легче образуют тиксотропные гели, чем гидрофобные. Из часто встречающихся в почве гидрофильных минералов следует назвать монтмориллонит, бейделлит, отчасти вермикулит. Они имеют набухающую кристаллическую решетку, особенно два первых. Гидрофильность минералов можно резко увеличить путем повышения степени дисперсности. Такая ситуация нередко наблюдается в слитых оглеенных и заболоченных почвах, осадках водоемов. Минералы монтмориллонитовой группы способствуют тиксотропии, но их присутствие не обязательно: тиксотропными могут быть почвы, не содержащие этот минерал. Это свойство могут иметь любые высокодисперсные минералы и аморфные вещества, даже если их количество невелико (10—15%). Важно другое — чтобы в почве присутствовала вода и гидрофильные коллоиды. Нам приходится встречать тиксотропные грунты, состоящие в основном из сильно раздробленных каолинита и гидрослюд, а также тиксотропные почвы легкого механического состава. Поглощенные катионы играют существенную роль для образования тиксотропии. По степени влияния на тиксотропность катионы образуют обычный лиотропный ряд.

Следовательно, при прочих равных условиях тиксотропия будет выражена резче в тех объектах, которые в поглощающем комплексе содержат относительно больше Na и K, чем Mg и Ca. Это значит, что в солонцовом горизонте тиксотропия будет проявляться сильнее, чем в слабосолонцеватых, но и объекты, содержащие Mg и Ca в поглощающем комплексе, не лишены способности образовать тиксотропию, особенно если они имеют высокую дисперсность и содержат набухающие минералы.

Поглощенные катионы влияют потому, что они при отдиссоциации покрываются одновременно с коллоидами более мощной гидратной оболочкой. Наибольшей отдиссоциацией обладают одновалентные катионы, поэтому они вызывают более высокий электрокинетический потенциал коллоидных частиц, что влечет за собой более рыхлую упаковку дисперсной фазы и гидрофильность.

Особо следует остановиться на значении температуры для тиксотропии. Повышение температуры вызывает дегидратацию коллоидов, следовательно коагуляцию и последующее осажде-

ние. В данном случае температура уменьшает возможность образования тиксотропных гелей. Такое же влияние оказывает понижение температуры, т. е. замораживание. И в этом случае также наступает дегидратация, коагуляция и агрегирование коллоидов, но по другой причине, а именно из-за превращения воды в лед.

В тундровой зоне почва большую часть года насыщена водой, поэтому здесь имеется один из главных факторов тиксотропии. Вода в этих почвах не только является наполнителем каркаса из твердых частиц, но и вызывает гидролиз поверхностных соединений, растворение минералов, образование высокодисперсных кристаллических и аморфных соединений. Если в эти условия перенести почвы из лесостепной или степной зоны, то они также через несколько лет станут тиксотропными. С другой стороны, если тиксотропную тундровую почву перенести в степную зону, то тиксотропность ее значительно уменьшится. Следовательно, тиксотропность находится в большой зависимости от температуры, которая действует не только самостоятельно, но также через водный и тепловой режимы. Само собой разумеется, что при таких режимах создаются условия для оглеения, хотя последние зависят от биологического фактора.

Для тиксотропии имеет значение форма коллоидных частиц, поскольку от последней зависит микрорельеф коллоидной мицеллы, количество контактов между частицами и гидратация их. Например, частицы минерала палыгорскитовой группы, которые часто встречаются в породах промышленных карьеров и некоторых почвах, более склонны давать тиксотропные студни, чем глины и почвы, содержащие изометрические минералы. Отчасти поэтому палыгорскит применяется в качестве глинистого раствора при бурении скважин. Реакция среды влияет на тиксотропию либо путем коагулирующего действия иона водорода, поскольку он занимает место в лиотропном ряду, близкое к трехвалентным катионам, либо через повышение электрокинетического потенциала ионами ОН, которые могут адсорбироваться поверхностью коллоидов. Следовательно, надо ожидать, что кислая реакция будет мешать образованию тиксотропных гелей, а щелочная способствовать. Например, содовые солонцы являются более тиксотропными, чем солонцы натриевые.

Тиксотропное состояние почвы имеет, как правило, отрицательное значение. Поскольку силы сцепления твердых частиц между собой очень слабые, то почва легко размывается при небольшом уклоне местности, образуя плывуны.

Слабая связь между частицами почвы иногда достаточна, чтобы почва не разрушалась небольшими потоками воды, а если она и размывается, то только линейно, образуя промоины в направлении склона. Так как тиксотропная почва или порода содержит много воды, то она почти лишена воздухопроницаемости, в ней создаются анаэробные условия и, как следствие, развивает-

ся оглеение, которое иногда сопровождается внедрением двухвалентных ионов железа в поглощающий комплекс и в решетку. Если среда кислая, то алюминий переходит в ионную форму и также внедряется в решетку. При высыхании тиксотропная почва в начальной стадии распадается на большие полигональные отдельности, размер которых постепенно уменьшается, а при сильном пересыхании достигают 5 *см* и меньше. Такие полигоны обычно наблюдаются на такырах, солонцах, смолницах, слитых черноземах, а также на породах, поднятых на поверхность при добыче полезных ископаемых.

При измельчении полигонов возрастают силы сцепления между почвенными частицами, одновременно растет количество не заполненных водой пор; создается, хотя и не вполне совершенная, водопрочная структура. Аналогичное явление наблюдается и при замораживании, оба процесса вызывают дегидратацию. Разница, однако, состоит в том, что при высушивании свободная вода испаряется, а при замораживании она частично превращается в кристаллы льда. Последний расширяется и уплотняет микроагрегаты. В обоих случаях резко уменьшается содержание водно-пептизируемого ила (ил *А*), а количество агрегированного ила *Б* — увеличивается. Такой вывод был сделан на основании специальных опытов, результаты которых приведены ниже.

Обратимся к рисунку 39. Для сравнения взяты различные почвы, а тиксотропные в двух вариантах: естественные образцы и дегидрированные высушиванием и замораживанием. Обращает на себя внимание большое количество илов *А* в тиксотропной естественной почве (на глубине 10—15 см 22%), в слитом черноземе (в разрезе 11 на разных глубинах 5,5—22%), отчасти в смолнице (3,5—4,95%). В черноземе обыкновенном ила *А* 2,3%. Содержание ила *А* в тундрово-глеевой тиксотропной почве резко изменилось после высушивания (1,7%) и после замораживания (3,5%), а одновременно появился агрегированный ил *Б* (>10%), которого было очень мало в естественной почве (0,9%). Таким образом, высушивание и замораживание привело к переходу ила *А* в ил *Б*. Некоторое количество ила *А* перешло в остаток *В*. Это видно из того, что в естественной почве ила *А* и *Б* было 22,9%, в высушенной 11,7%, в замороженной 13,5%.

Интересно отметить, что тундрово-глеевая почва по общему содержанию илов *А* и *Б* резко уступает смолнице и слитому черноземе. В двух последних сумма этих илов в зависимости от глубины равна 40—57%. Таким образом, общее содержание ила не позволяет судить о количестве водно-пептизируемого, о пептизации почв и степени оструктуривания.

Для сравнения почв между собой приведено содержание илов *А*, отдельно илов *Б* и суммы этих илов. Такое сравнение позволяет получить более объективные количественные данные, чтобы прогнозировать их физические и физико-химические свойства.

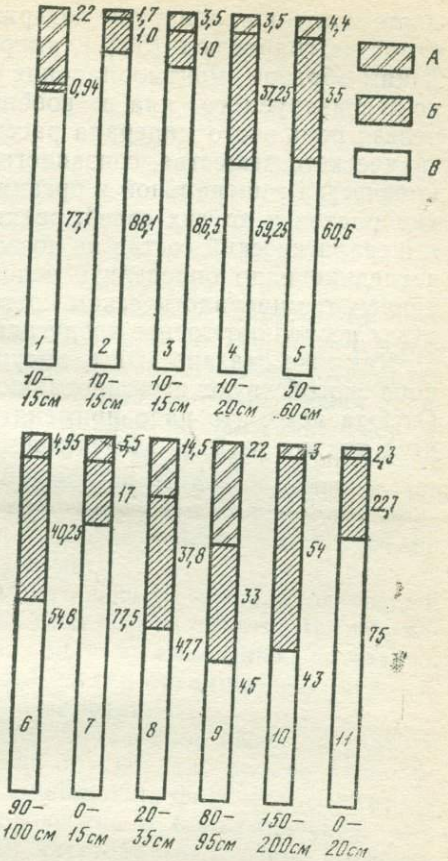


Рис. 39. Количество водно-пептизируемого (*А*), агрегированного (*Б*) илов и остатка (*В*) в тиксотропных и слитых почвах.

1 — тундрово-глеевая тиксотропная, исходная, 10—15 см,
2 — то же, высушенная,
3 — то же, мороженая,
4 — смолница, разрез 8, 10—20 см,
5 — то же, 50—60 см,
6 — то же, 50—100 см,
7 — чернозем слитой, Краснодар, разрез 11, 0—15 см,
8 — то же, 20—35 см,
9 — то же, 80—95 см,
10 — то же, 150—200 см,
11 — чернозем обыкновенный, 0—20 см

Для установления природы тиксотропии и слитости нами сделаны минералогические анализы илов.

Прямой зависимости между общим количеством илов и отдельно илов *А* и *Б*, с одной стороны, и минералогическим составом почв нет. Почвы могут содержать преимущественно монтмориллонит, но не иметь слитость и тиксотропность. С таким примером мы имеем дело в обыкновенном черноземе. Ил этой почвы представлен в основном монтмориллонитовыми компонентами (60%) и гидрослюдами (40%), но водно-пептизируемого ила содержится лишь 2,3%, так как монтмориллонит связан с органическим веществом, которое способствует оструктуриванию почвы. Тундрово-глеевая почва содержит почти столько же илов *А* и *Б* (22,9%), сколько обыкновенный чернозем (25%) и такое же количество монтмориллонита, но водно-пептизируемого ила в тиксотропной почве 22%.

Приведем результаты другого опыта. Мерзлотно-таежная почва содержит ила *А* 6%, т. е. больше, чем в смолнице, однако

в иле монтмориллонита не содержится совсем. Ил этой почвы состоит из гидрослюд (50%), хлорита (30%), каолинита (20%). Таким образом, монтмориллонит способствует образованию водно-пептизируемого ила и вообще слитости и тиксотропии, но нельзя роль этого минерала рассматривать изолированно от органического вещества, связанного с этим минералом, качества и количества минеральной и органической части почв, присутствия карбонатов и других солей, реакции среды. Иначе говоря, один минералогический состав не позволяет прогнозировать свойства; последние надо определять непосредственно. Только сочетание данных о минералогическом составе и физико-химических свойствах позволяют точнее предугадать эволюцию почвы.

Как уже сказано выше, высушивание и замораживание этих почв способствуют агрегированию ила и образованию структуры. Отсюда ясно, что надо применять термический пар. Гипс является также весьма эффективным средством оструктуривания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Между химико-минералогическим составом и свойствами почв имеется связь, поэтому в ряде случаев, зная состав, можно предсказать свойства, и наоборот — свойства почв можно обосновать составом. Но далеко не всегда наблюдается такая тесная зависимость. Почва является весьма сложной и изменяющейся во времени системой, поэтому прямой и постоянной зависимости свойств от состава часто не наблюдается. Сначала поясним, что мы понимаем под составом и свойствами, тем более, что в ряде статей смешивают эти понятия, а иногда действительно трудно провести четкую границу между ними.

Под составом мы понимаем: химический, минералогический, механический, агрегатный состав почв. В это понятие также следует включить состав раствора, водных, кислотных, щелочных вытяжек, элементный и групповой состав органического вещества, состав ионов поглощающего комплекса.

При изучении почв нас интересует главное свойство: плодородие. Плодородие в свою очередь обусловлено весьма разнообразными свойствами, которые разделяют на физические, химические, физико-химические, биологические и биохимические. Так как границы между различными категориями свойств провести трудно, то ограничимся перечнем наиболее важных. К ним относятся: растворимость, направление и скорость реакций, адсорбционная способность, гидрофильность, природа химической связи, подвижность и прочность связи элементов, реологические свойства (тиксотропия, реопексия, дилатансия, вязкость), пептизация, коагуляция, оглеенность, реакция среды, окислительно-восстановительные свойства, водно-физические и термические свойства, удельный и объемный веса, цвет, электрические свойства (знак и величина потенциала, электропроводность, сопротивление и др.). Кроме состава и свойств целесообразно определить еще одно понятие, без которого нельзя говорить о свойствах почв. Мы имеем в виду состояние твердой фазы почв: аморфное, кристаллическое, высоко- и низкодисперсное; состояние геля, золя, промежуточное (тиксотропное).

Предпринимались попытки объяснить свойства минералов по их внутреннему строению и составу. Для малокомпонентных систем удалось разработать теорию, объясняющую их физические свойства, связанные с электронным строением.

По литературным данным (Поваренных, 1964), связь между составом минералов и их структурой, с одной стороны, и свойствами — с другой выглядит следующим образом. Удельный вес возрастает с увеличением атомного веса элементов, компактности структуры и уменьшением радиуса ионов. Твердость возрастает с уменьшением радиуса ионов, увеличением их заряда (валентности) и прочности связи между ними. Блеск повышается с увеличением степени ковалентности или металличности связей. Магнитность повышается с увеличением числа неспаренных электронов в оболочке атомов. Спайность зависит от типа структуры минералов, размера ионов, валентности. Растворимость уменьшается с уменьшением степени ионной связи, разности радиусов анионов и катионов, увеличением заряда и координационного числа ионов. Такие данные получены в результате изучения 97 индивидуальных минералов.

Из минералов, встречающихся в почвах, изучались кварц, галлит, магнетит, гематит, кальцит, эпидот, пирит, лабрадор, гипс, мусковит и другие алюмосиликаты. Свойства оказались различными не только для минералов разных видов и классов, но и разных индивидов, относящихся к одному изоморфному ряду. Небольшие примеси к минералам иногда значительно изменяют их свойства.

Если мы имеем дело с индивидуальными минералами, то влияние их на свойства довольно четко. Кроме упомянутых в приведенной табл. 71 примеров можно привести еще несколько. Монтмориллонит имеет большую емкость поглощения катионов, гидрофильность, связность, липкость, набухание. Каолинит не обладает этими свойствами. Не всегда существует прямая зависимость состава, структуры и свойств, если иметь в виду минералогические ассоциации.

В большинстве случаев нельзя предсказать свойства почв, если имеются лишь данные минералогического и химического состава. Например, поглощенные основания резко изменяют свойства. Подобно тому как реакции простых химических соединений зависят в первую очередь от количества электронов на внешней оболочке, так и свойства глинистых минералов зависят от заполнения поверхностных слоев катионами. Именно от поглощенных катионов зависят диссоциация поверхностных соединений коллоидов, гидрофильность, пептизация, коагуляция, дзета-потенциал, гидролиз. Один и тот же минерал, насыщенный кальцием, имеет иные свойства в сравнении с насыщенным натрием.

Почва состоит из нескольких минералов и ее свойства не являются арифметической суммой свойств составляющих компонентов. Количественное соотношение минералов, влажность почвы, температура, присутствие аморфных веществ, гумуса в небольшом количестве существенно влияют на свойства. Например, присутствие органических веществ типа фульватов оказывает одно влияние, а гуматов — другое. Приведем другие примеры.

Таблица 71. Характеристика минералов *

Минерал	Распространение	Количество	Емкость поглощения	Поглощение фосфатов	Поглощение гумуса	Связанная вода	Источники элементов
1. Кварц	+++	+++	—	—	—	—	Микроэлементы
2. Аморфная SiO_2	+	+	—	—	—	+	То же
3. Полевые шпаты	+++	++	—	—	—	—	K, Ca, Mg, Fe, микроэлементы, Na
4. Мусковит	+++	++	+	+	+	+—	K, Fe, микроэлементы, Ca, Mg, Na
5. Биотит	++	+	+	+	+	+—	Mg, K, Fe, микроэлементы, Ca, Na
6. Хлориты	+++	++	+	+	+	+—	Mg, Fe, микроэлементы, Ca, K
7. Монтмориллонит	+++	++	+++	++	++	+++	Mg, Ca, Na
8. Каолинит	+++	+	+	+	+	+	Si, Al
9. Гетит	+—	+—	—	+	+	+	Fe
10. Гиббсит	+—	+—	—	+	+	+	Al
11. Аморфные R_2O_3	++	+	—	+++	+++	++	Fe, Al
12. Палыгорскит	+—	+—	++	+	+	++	Mg, Al
13. Вермикулит	+	+	+++	++	++	++	K, Mg, Ca, Fe
14. Гипс	+	+—	——	+	+++	+	Ca, S
15. Углекислый кальций	++	+—	——	++	+—	+—	Ca

* +++ много, ++ средне, + мало, — очень мало или нет.

Допустим, почва содержит преимущественно кварц и имеет провальную водопроницаемость. Но если к такой почве добавить хотя бы 2% монтмориллонита, она становится слабоводопроницаемой.

Сильное влияние на свойства оказывают реакция среды, окислительно-восстановительные условия, количество и химическая природа солей, влажность, микроорганизмы. Для агрономической практики важно знать не только состав, но и свойства.

Особо следует сказать об оструктуренности, которая имеет иногда решающее значение для плодородия. Если взять монтмориллонит как индивидуальный минерал, то можно смело сказать о его вязкости, слитости, бесструктурности, большой емкости поглощения катионов. Но если тот же минерал образует связь, как это часто бывает, с небольшим количеством гуматов кальция, то почва при том же минералогическом составе будет структурной, утратит вязкость и слитость.

По присутствию в почвах значительного количества слюд и гидрослюд можно сказать, что в ней достаточно калия как в общем, так и в ближнем минеральном резервах. Но нельзя сказать, сколько калия в доступной растениям форме, каков калийный потенциал.

Большую роль в образовании структуры играют тонкие пленки полуторных окислов, покрывающие минералы. Они образуют с органическим веществом соединения различных типов. Чем больше валентность железа, тем меньше его радиус, поэтому оно может проникнуть в межслоевое пространство слоистых минералов, если последнее не занято другими катионами или органическим веществом.

Важно отметить, что полуторные окислы принимают большое участие в связывании фосфатов. В присутствии аморфного кремнезема и R_2O_3 могут образоваться аморфные и слоистые минералы. Таким образом, несиликатные полуторные окислы имеют огромное значение для расшифровки многих почвенных процессов, хотя их количество обычно невелико. Содержание их в почве является одним из показателей выветривания минералов.

В последнее время в литературе появились указания на агрессивное действие органического вещества на минералы. Однако такая оценка относится к минералам, не покрытым пленками органического вещества и несиликатных полуторных окислов; в действительности они, даже при мозаичном расположении на минералах, их защищают. Органические вещества с небольшим молекулярным весом проникают в межслоевые промежутки и препятствуют деградации минералов.

Аналогичным образом обстоит дело с взаимосвязью и разрывом между химическим составом и свойствами. По химическому составу нельзя предугадать оструктуренность почв, слитость, вязкость, плотность, водопроницаемость, емкость поглощения, пептизацию, оглеение.

Таблица 72. Связь минералогического состава со свойствами почв

Связь непосредственная	Связь частичная	Связь отдаленная
1. Цвет минералов	1. Цвет почв	1. Оглеенность
2. Удельный вес	2. Дисперсность внутри фракции	2. Солонцеватость
3. Магнитность	3. Внешняя и внутренняя поверхность	3. Окислительно-восстановительный потенциал
4. Показатель светопреломления	4. Емкость поглощения катионов и анионов	4. Электрокинетический потенциал
5. Растворимость	5. Фиксация калия, аммония, P_2O_5, гумуса	5. Диссоциация поверхностных соединений, гидролиз
6. Потенциальный и ближний резервы зольных элементов	6. Диссоциация поверхностных соединений	6. Скорость обменных реакций
7. Источники аморфных веществ	7. Гидрофильность	7. Скорость трансформации минералов
8. Прочность связи элементов в минералах	8. Связность, липкость, набухание	8. Скорость растворения, растворимость
9. Трансформация минералов	9. Растворимость, скорость растворения	9. Синтез минералов из аморфных веществ
	10. Прочность связи химических элементов	10. Водопрочность агрегатов
	11. Слитость	11. Термические свойства
	12. Реологические свойства: тиксотропия, реопексия, дилатансия	12. Объемный вес
	13. Пептизация, коагуляция	13. Диффузия растворов и газов
	14. Буферность почв, pH	14. Твердость почв
	15. Твердость почв	15. Непосредственный резерв зольных элементов
		16. pH, буферность растворов
		17. Потенциал калийный, фосфатный

В табл. 72 показаны степени связи между минералогическим составом и свойствами почв. К этой таблице следует сделать несколько замечаний. Во-первых, разделение свойств на три группы является условным. Поэтому некоторые свойства повторены в разных колонках. В почвах складывается сложная ситуация, поэтому одно и то же свойство иногда может оказаться то в одной колонке, то в другой. Это следует подчеркнуть потому, что в конкретных условиях свойства почв могут обусловливаться, как часто бывает на самом деле, весьма разнообразными причинами, в том числе внешними природными факторами: высушиванием, замораживанием, обработкой почв, растительностью, микроорганизмами, атмосферой и т. п.

Ввиду сложности почв, непрерывного их развития, соотношения минеральных и органических компонентов и др. изменяются свойства и роль минералов. Даже незначительное содержание какого-нибудь минерала может резко изменить свойства почв, а иногда значительное изменение состава минеральных компонентов заметно их не изменяет. Второе замечание касается состояния минералов. Например, цвет минерала может изменяться не только от примесей органического вещества или полуторных окислов, но и от степени дисперсности минерала, его выветрелости, влажности и т. п. Следовательно, нельзя рассматривать проведенное разделение как стабильную схему. Необходимо комплексно изучать состав и свойства почв.

ЛИТЕРАТУРА

Аарнио Б. О выпадении окислов железа и алюминия в песчаных и щебнистых почвах Финляндии.— Почвоведение, 1915, № 2—3.

Абатурова Т. И., Чижикова Н. П. Глинистые минералы сероземов обыкновенных и лёссов юга Голодной степи.— Почвоведение, 1972, № 8.

Абрукова Л. П. Кинетика тиксотропного структурообразования в почвенных суспензиях.— Почвоведение, 1970, № 3.

Адерихин П. Г. Энергия, скорость и ход поглощения фосфорной кислоты почвами.— Труды Воронежского ун-та, 1958.

Адерихин П. Г., Чигиринцев И. П., Воронин В. И., Губанов П. Г., Шибанов В. М. Минералогический состав некоторых песчаных и супесчаных почв Центрально-Черноземной области.— Почвоведение, 1968, № 2.

Азаров Д., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М., ИЛ, 1961.

Айдинян Р. Х. Обмен веществ и образование минеральных коллоидов на массивных кристаллических породах.— Докл. АН СССР, сер. геол., 1949, т. 67, № 4.

Айлер Р. Коллоидная химия силикатов. М., Госстройиздат, 1959.

Александрова Л. Н. Перегнойные вещества и процессы их взаимодействия с минеральной частью почвы. Автореф. докт. дис. Л., 1953.

Александрова Л. Н. Органо-минеральные соединения и органо-минеральные коллоиды в почве.— Доклады советских почвоведов к VII Международному конгрессу в США. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Александрова Л. Н., Надь М. О природе органо-минеральных коллоидов и методах их изучения.— Почвоведение, 1958, № 10.

Алешин С. Н., Рекшинская А. Г. О минералогическом составе материнской породы красноземных почв.— Докл. АН СССР, 1956, сер. геол., т. 108, № 3.

Алешин С. Н., Шаймухаметов М. Ш. Изменение минерального состава почвы подзолистого типа в результате многолетнего применения удобрений.— Изв. ТСХА, 1963, вып. 6.

Андреев Б. В. Теоретические основы улучшения солонцов и солонцовых почв. Автореф. канд. дис. Омск, 1956.

Антипов-Каратаев И. Н. К вопросу о миграции железа в виде органических его соединений.— Труды конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия. М., Изд-во АН СССР, 1937.

Антипов-Каратаев И. Н. О бурых лесных и коричневых лесных почвах.— Почвоведение, 1947, № 12.

Антипов-Каратаев И. Н., Бруновский Б. К., Роде А. А. Химическое и рентгенографическое исследование коллоидных фракций некоторых почвенных разностей СССР.— В кн.: Почвенный поглощающий комплекс и вопросы земледелия. М., Изд-во ВАСХНИЛ, 1937.

Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Г. М. К вопросу о генезисе глинистых минералов при выветривании первичных минералов.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1956, т. 51.

Антипов-Каратаев И. Н., Цюрупа И. Г. Выветривание первичных минералов (альбит, мусковит) под воздействием силикатной бактерии и характер образования вторичных соединений.— Труды VI совещ. по эксперимент. и техн. минералогии и петрографии. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., «Высшая школа», 1975.

Аранбаев М. П., Малаев Н. Р., Ниязова М. М. Минералогический состав серо-

земов и каштановых почв южной части туринской фации. Ашхабад, «Ылым», 1972.
Аринушкина Е. В. Химическая природа и условия образования ортзанда.— Учен. зап. МГУ, 1939, вып. 27.
Аристовская Т. В. О разложении органо-минеральных соединений в подзолистых почвах.— Почвоведение, 1963, № 1.
Аскинази Д. Л., Гинзбург К. Е. Роль глинистых минералов почвы в поглощении ионов фосфорной кислоты.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1950, т. 30.
Аскинази Д. Л., Гинзбург К. Е., Лебедева Л. С. Минеральные формы фосфора в почве и методы их определения.— Почвоведение, 1963, № 5.
Ассинг М. Л. Начальные стадии выветривания и почвообразования на массивно-кристаллических породах.— В кн.: Проблемы советского почвоведения, сб. 15. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949.
Афанасьева Е. А. Черноземы Средне-Русской возвышенности. М., «Наука», 1966.
Баженов Н. К., Рубцова И. Г. Динамика окислительно-восстановительных условий и потенциала сероземно-луговых почв под рисом.— Почвоведение, 1969, № 10.
Базилевич Н. И. Геохимия почв содового засоления. М., «Наука», 1965.
Базилевич Н. И., Калашникова Р. А., Ярилова Е. А. О накоплении аморфной кремнекислоты в почвах.— Труды Почв. ин-та им. С. С. Докучаева, 1954, т. 54.
Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии.— Минералог. сб. Львов. ун-та, 1972, № 26, вып. 2.
Берг Л. Г. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1969.
Берлин А. А., Басин В. С. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969.
Бобровицкий А. В. Глинистые минералы бассейна р. Риони.— В кн.: Сборник статей к X Международному конгрессу почвоведов. Тбилиси, 1974.
Бокий Г. В., Порай-Кошиц М. Л. Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. I. М., Изд-во МГУ, 1951.
Большев Н. Н. Природа, состав и свойства поглощающего комплекса солонцов.— Почвоведение, 1964, № 12.
Бриндли Г. В. Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. М., ИЛ, 1955.
Бриндли Г. В. Количественный анализ смесей глинистых минералов.— В кн.: Рентгенографические методы и структура глинистых минералов. М., «Мир», 1965.
Быстрицкая Т. Л., Тюрюканов А. Н. Черные слитые почвы Евразии. М., «Наука», 1971.
Важенин И. Г., Долгополова Р. В., Снеткова А. П. Микропестрота признаков и свойств почв в пределах почвенного разреза.— Почвоведение, 1969, № 4.
Важенин И. Г., Карасева Г. И. О формах калия в почве и калийном питании растений.— Почвоведение, 1959, № 3.
Васильев А. М. Основы современной методики и техники лабораторных определений физических свойств грунтов. М., Машстройиздат, 1949.
Веригина К. В. К характеристике процессов оглеения почв.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1953, т. 51.
Вернадский В. И. Избранные сочинения. М., Изд-во АН СССР, 1954.
Вершинин П. В. Почвенная структура и условия ее формирования. М., Изд-во АН СССР, 1958.
Волобуев В. Р. География коры выветривания в Азербайджане.— Труды Азерб. геогр. о-ва, Баку, 1960.
Волобуев В. Р. Опыт расчета энергий кристаллической решетки почвенных минералов.— Почвоведение, 1968, № 4.
Волобуев В. Р. Введение в энергетику почвообразования. М., «Наука», 1974.
Волостных Г. Т., Дьяконов Ю. С. Рентген-дифракционный анализ в применении к петрографическим шлифам.— Зап. Всесоюзн. минералог. о-ва, 1961, сер. 2, т. 90, вып. 3.

Вопросы минералогии глин. М., ИЛ, 1965.
Воронин А. Д. Состав и свойства фракций механического состава почв светло-каштановой подзоны. Автореф. канд. дис. М., 1959.
Воронин А. Д., Манучаров А. С., Максимова Н. А. Минералогический и химический состав фракций механических элементов почв темнокаштановой подзоны.— Почвоведение, 1972, № 8.
Воронин В. И. Минералогический состав и свойства песчаных и супесчаных почв юго-восточной части ЦЧО. Автореф. канд. дис. Воронеж, 1970.
Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1976.
Вяхирев Н. П. Рентгеновское изучение некоторых минералов глин и продуктов их изменения. Автореф. канд. дис. Тбилиси, 1969.
Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. «Мир», 1968.
Гедройц К. К. Избранные сочинения. Т. 1—3. М., Сельхозгиз, 1955.
Геммерлинг В. В. Некоторые данные для характеристики подзолистых почв.— Русский почвовед, 1922, № 3—4.
Герасимова М. И., Ноздрунова Е. М. Динамика подвижных соединений в поверхностно-глееватых подзолистых почвах и в псевдоглеях.— Почвоведение, 1969, № 1.
Герей Ласло. Минералогический состав фракций $<0{,}001$ *мм* засоленных почв районов оз. Еоняр.— Почвоведение, 1967, № 6.
Гиллер Н. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т. 1, 2. М., «Недра», 1966.
Гинзбург И. И., Рукавишникова И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд-во АН СССР, 1951.
Гинзбург К. Е. Значение полуторакисей и гуматов в поглощении фосфора почвами.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1960, т. 65.
Гинье Д. Рентгенография кристаллов. М., ИЛ, 1961.
Глазовская М. А. Влияние микроорганизмов на процессы выветривания первичных минералов. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1950.
Глинка К. Д. Исследования в области процессов выветривания.— Почвоведение, 1904, № 4.
Глинка К. Д. Деградация и подзолообразовательный процесс.— Почвоведение, 1924, № 3—4.
Глинка К. Д. Почвоведение. М., Сельхозгиз, 1938.
Гоголев И. Н. Бурые горно-лесные почвы Советских Карпат. Автореф. докт. дис. М., 1965.
Горбунов Н. И. Адсорбция калия почвами.— Химизация соц. земледелия, 1935, № 8.
Горбунов Н. И. Природа фиксации калия в необменной форме.— Химизация соц. земледелия, 1936, № 2—3.
Горбунов Н. И. Рентгенографическое исследование гуминовой кислоты, гуминовых веществ и гуматов.— Почвоведение, 1947, № 4.
Горбунов Н. И. Поглотительная способность почв и ее природа. М., Сельхозгиз, 1948.
Горбунов Н. И. Минералогический состав красноземов.— Доклады на V Международном конгрессе почвоведов. М., Изд-во АН СССР, 1954.
Горбунов Н. И. Минералогический состав и физико-химические свойства почв Кура-Араксинской низменности.— В кн.: Такыры Западной Туркмении и пути их сельскохозяйственного освоения. М., Изд-во АН СССР, 1956.
Горбунов Н. И. Почвенные коллоиды. М., Изд-во АН СССР, 1957.
Горбунов Н. И. Минералогический состав взвесей рек Куры, Аракса и Амударьи.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1958а, т. 53.
Горбунов Н. И. Минералогический и химический состав илистой фракции некоторых почв, почвообразующих пород и взвесей рек Кура-Араксинской низменности.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1958б, т. 53.
Горбунов Н. И. О набухании почв и глинистых минералов.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1958в, т. 53.
Горбунов Н. И. Значение минералов для плодородия почв.— Почвоведение, 1959, № 7.

Горбунов Н. И. Методика подготовки почв, грунтов, взвесей рек и осадков морей к минералогическому анализу.— Почвоведение, 1960, № 11.
Горбунов Н. И. Передвижение коллоидов и ила в почвах с разрушением и без разрушения. К вопросу о лессиваже.— Почвоведение, 1961, № 7.
Горбунов Н. И. Главнейшие итоги и задачи изучения глинистых и сопутствующих им высокодисперсных минералов.— В кн.: Проблемы почвоведения. М., Изд-во АН СССР, 1962.
Горбунов Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
Горбунов Н. И. Глинистые и сопутствующие им минералы главнейших типов почв.— В кн.: Физика, химия, биология и минералогия почв СССР. М., «Наука», 1964.
Горбунов Н. И. Минералы и плодородие почв.— Агрохимия, 1965, № 7.
Горбунов Н. И. О генезисе и свойствах почвенного вермикулита.— В кн.: Исследования природного и технического минерального сырья. М., «Недра», 1966а.
Горбунов Н. И. Изменение структуры гипса при истирании.— В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. М., «Наука», 1966б.
Горбунов Н. И. Почвенные коллоиды и их значение для плодородия. М., «Наука», 1967.
Горбунов Н. И. Индивидуальные и смешаннослойные минералы в почвах, их диагностика рентгенографическим методом.— Почвоведение, 1968а, № 9.
Горбунов Н. И. Закономерности распространения глинистых минералов в почвах.— Доклады на X Международном конгрессе почвоведов. М., «Наука», 1968б.
Горбунов Н. И. Генезис и превращение минералов в почвах.— Почвоведение, 1969а, № 3.
Горбунов Н. И. Резервы натрия, калия, фосфора в солонцах в связи с их минералогическим составом и дисперсностью.— Почвоведение, 1969б, № 5.
Горбунов Н. И. Минералы как источники общих, непосредственных, ближних и потенциальных резервов зольных элементов.— Агрохимия, 1969в, № 9.
Горбунов Н. И. Связь минералогии с почвоведением и агрохимией.— Почвоведение, 1970а, № 2.
Горбунов Н. И. Минералогические и физико-химические признаки пригодности почв и пород, нарушенных промышленностью, для использования в сельском хозяйстве.— Почвоведение, 1970б, № 8.
Горбунов Н. И. Состояние и задачи дифрактометрического метода количественного определения минералов.— Почвоведение, 1970в, № 4.
Горбунов Н. И. Перспективы изучения физико-химических свойств почв, почвенных коллоидов и минералов.— Почвоведение, 1973, № 1.
Горбунов Н. И. Минералогия и коллоидная химия почв. М., «Наука», 1974.
Горбунов Н. И., Абрукова Л. П. Реологические свойства и минералогический состав слитых почв.— Почвоведение, 1974, № 8.
Горбунов Н. И., Бекаревич Н. Е. Природа образования почвенной корки и меры борьбы с ней.— Почвоведение, 1951, № 4.
Горбунов Н. И., Бобровицкий А. В. Определение компонентов в неупорядоченных смешаннослоистых минералах.— Почвоведение, 1973, № 11.
Горбунов Н. И., Воронина Т. В. Прочность связей калия в минералах и почвах.— Агрохимия, 1968, № 5.
Горбунов Н. И., Градусов Б. П. Методы определения высокодисперсных минералов.— Почвоведение, 1966, № 6.
Горбунов Н. И., Дзядевич Г. С. Минералогический состав красноземов, развитых на различных породах.— Почвоведение, 1975, № 2.
Горбунов Н. И., Зайцева Е. Д. Об ошибках, допускаемых при определении емкости поглощения катионов.— Почвоведение, 1968, № 3.
Горбунов Н. И., Лабенец Е. М. Почвенная корка при орошении такыров и меры борьбы с ней.— В кн.: Такыры Западной Туркмении и пути их сельскохозяйственного освоения. М., Изд-во АН СССР, 1956.
Горбунов Н. И., Туник Б. М. Минералогический состав и резервы калия и фос-

фора в черноземах.— Научные труды Курской гос. оп. с.-х. станции, т. 7. Курск, 1971.
Горбунов Н. И., Шарина Н. А. Значение дисперсности глинистых минералов для определения их термографическим, рентгенографическим и электронномикроскопическим методами.— В кн.: Материалы совещания по исследованию и использованию глин. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1958.
Горбунов Н. И., Шурина Г. Н. Рентгенографический метод определения солей в растениях и текстура их тканей.— Почвоведение, 1969, № 10.
Горбунов Н. И., Шурина Г. Н. Поглощение фосфатов глинистыми и первичными минералами.— Почвоведение, 1970, № 12.
Горбунов Н. И., Градусов Б. П., Травникова Л. С. Образование и свойства вермикулитов в связи с использованием их в сельском хозяйстве.— Почвоведение, 1964, № 11.
Горбунов Н. И., Дзядевич Г. С., Туник Б. М. Методы определения несиликатных аморфных и кристаллических полуторных окислов в почвах и глинах.— Почвоведение, 1961, № 11.
Горбунов Н. И., Лабенец Е. М., Шарина Н. А. Минералогический состав и физико-химические свойства почв Кызыл-Арватской равнины.— В кн.: Такыры Западной Туркмении и пути их сельскохозяйственного освоения. М., Изд-во АН СССР, 1956а.
Горбунов Н. И., Лабенец Е. М., Шарина Н. А. Минералогический и химический состав илистой фракции такыров.— В кн.: Такыры Западной Туркмении и пути их сельскохозяйственного освоения. Изд-во АН СССР, 1956б.
Горбунов Н. И., Цюрупа И. Г., Шурыгина Е. А. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. М., Изд-во АН СССР, 1952.
Горбунов Н. И., Бондарев А. Г., Рыбина В. В., Туник Б. М. Минералогический состав и физико-химические свойства орошаемых солонцов Волгоградского Заволжья.— Почвоведение, 1975, № 5.
Горбунова З. Н. Высокодисперсные минералы в осадках Индийского океана.— Докл. АН СССР, сер. геол., 1961, т. 134, № 4.
Горбунова З. Н. Рентген-дифрактометрический метод определения карбонатов, кварца и других минералов.— Литология и полезные ископаемые, 1969, № 2.
Горшкова Е. И., Дементьева Т. Г. Динамика окислительно-восстановительного потенциала сухостепных почв при затоплении.— Науч. докл. высш. школы, Сер. биол., 1971, № 9.
Градусов Б. П. К химико-минералогической характеристике почв средней части Карельского перешейка.— Почвоведение, 1960, № 7.
Градусов Б. П. Минералы со смешаннослойной структурой в почвах. М., «Наука», 1976.
Градусов Б. П., Таргульян В. О. Химический и минералогический состав илистых фракций в почвах, развитых на изверженных породах Восточного Саяна.— Почвоведение, 1962, № 11.
Градусов Б. П., Урушадзе Т. Ф. Глинистые минералы в бурых лесных почвах Грузии.— Почвоведение, 1968, № 2.
Грати В. П. Минералогический состав слитых черноземов Молдавии.— В кн.: Вопросы исследования и использования почв Молдавии. Т. 4. Кишинев, 1966.
Гречин И. П., Курлыкова М. В. Динамика окислительно-восстановительного потенциала в дерново-подзолистой почве в зависимости от аэрации.— Докл. ТСХА, 1962, вып. 76.
Григорян Ф. А. Минералогический и химический состав почв и подстилающих пород бассейна озера Севан. Автореф. канд. дис. Ереван, 1968.
Грим Р. Е. Минералогия глин. 1-е изд. М., ИЛ, 1956; 2-е изд, 1959.
Дараселия М. К. Динамика почвенных растворов красноземных почв Грузии. Тбилиси, «Мецниереба», 1974.
Дзядевич Г. С. Минералогический состав высокодисперсной части некоторых дерново-подзолистых оглеенных почв Эстонской ССР и их свойства. Автореф. канд. дис. М., 1969.

Дикарев В. Г. Минералогический состав дерново-подзолистых почв разной степени окультуренности и необменное поглощение калия и аммония. Автореф. канд. дис. М., 1970.
Добровольский В. В. Минералогия марганцевых конкреций из четвертичных суглинков.— Труды Воронеж. ун-та, 1957, т. 58.
Добровольский В. В. Микроэлементы в некоторых почвах и почвообразующих породах Казахстана.— Почвоведение, 1960, № 2.
Добровольский В. В. Гипергенез четвертичного периода. М., «Недра», 1966.
Докучаев В. В. Сочинения. Т. 1—3. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949.
Долгов С. И. Исследование подвижности почвенной влаги и ее доступность для растений. М., Изд-во АН СССР, 1948.
Дриц В. А. О количественном фазовом анализе глинистых минералов.— Кристаллография, 1961, т. 6, вып. 4.
Дриц В. А. Структурная минералогия слоистых силикатов. Автореф. докт. дис. М., 1974.
Дриц В. А., Кашаев А. А. Рентгенографическое изучение некоторых смешанно-слойных минералов.— Кристаллография, 1961, т. 6, вып. 2.
Дьяконов Ю. С. О закономерностях чередования слоев в смешаннослойных структурах вермикулит-биотита.— Кристаллография, 1962а, № 7.
Дьяконов Ю. С. О прямой расшифровке рентгенограмм смешаннослойных минералов при помощи преобразования Фурье.— Рентгенография минерального сырья, 1962б, вып. 1.
Дьяконов Ю. С. О структурных изменениях биотита при гидратации.— Докл. АН СССР. Сер. геол., 1964, т. 154, № 6.
Дьяконов Ю. С. Структурные особенности смешаннослойных образований, возникающих при адсорбции калия.— Зап. Всесоюзн. минералог. о-ва, 1966, № 6.
Дьяконов Ю. С., Куликова Г. В. Структурно-генетическая характеристика смешаннослойного минерала типа каолинит-монтмориллонит из коры выветривания карбонатно-эффузивных пород (Северный Казахстан).— Литология и полезные ископаемые, 1975, № 3.
Дьяконов Ю. С., Львова И. А. О превращении триоктаэдрических слюд в вермикулит.— Докл. АН СССР. Сер. геол., 1967, т. 175, № 1.
Егоров В. В. Почвообразование и условия проведения оросительных мелиораций в дельтах Арало-Каспийской низменности. М., Изд-во АН СССР, 1959.
Зайдельман Ф. Р. Режим и условия мелиорации заболоченных почв. М., «Колос», 1975.
Зайдельман Ф. Р., Оглезнев А. К. Изменение химических свойств дерново-подзолистых почв под влиянием оглеения.— Почвоведение, 1965, № 5.
Зверева Т. С. Превращение слюдистых минералов в дерново-карбонатной почве.— В кн.: Физика, химия и минералогия почв СССР. М., Изд-во АН СССР, 1964а.
Зверева Т. С. Минералогический и химический состав дерново-карбонатных и подзолистых почв. Л., Изд-во ЛГУ, 1964б.
Зверева Т. С. О генезисе и свойствах почвенного вермикулита.— В кн.: Исследования природного и технического минералообразования. М., Изд-во АН СССР, 1966.
Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., «Наука», 1964.
Зевин Л. С., Завьялова Л. Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. М., «Недра», 1974.
Земятченский П. А. Выветривание полевых шпатов в связи с почвообразованием.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1933, т. 8, вып. 1.
Зимовец Б. А. Особенности накопления и перераспределения железа в лесных почвах Приамурья.— Почвоведение, 1965, № 5.
Золотарева Б. Н. Минералогический состав темно-каштановых почв и солонцов Казахского мелкосопочника.— Почвоведение, 1969, № 5.
Зонн С. В. Горно-лесные почвы Северо-Западного Кавказа. М., Изд-во АН СССР, 1950.

Зонн С. В. О роли глинистых минералов в диагностике современных процессов коро- и почвообразования.— Почвоведение, 1971, № 1.
Зонн С. В. Почвообразование и почвы субтропиков и тропиков. М., Изд-во Ун-та им. П. Лумумбы, 1974.
Зырин Н. Г. К вопросу о поведении калия в почве.— Учен. зап. МГУ, Почвоведение, 1946, кн. 2, вып. 105.
Зырин Н. Г., Корнблюм Э. А. Глинистые минералы слитого и мицеллярно-карбонатного чернозема Кубани.— Вестн. МГУ. Сер. биологии и почвоведения, 1971, вып. 4.
Зырин Н. Г., Орлов Д. С. Физико-химические методы исследования почв. М., Изд-во МГУ, 1964.
Зырин Н. Г., Симонов Г. А., Соколова Т. А., Гавва Л. И. Состав и происхождение глинистых минералов в красноземных почвах Западной Грузии.— Почвоведение, 1973, № 4.
Иванов С. Н. Физико-химический режим фосфатов торфов и дерново-подзолистых почв. Минск, 1962.
Иванова В. П. Термограммы минералов.— Зап. Всесоюзн. минералог. о-ва, 1961, вып. 1.
Искендеров И. М. Минералогический состав и физико-химические свойства почв Кура-Араксинской низменности. Автореф. канд. дис. Баку, 1969.
Капустинский А. Ф. Равновесие физико-химических сил в кристаллической решетке.— Труды ВИМС, вып. 109. Л., 1936.
Карпачевский Л. С., Бабанин В. Ф. О формах соединений железа в почвах.— Труды X Международного конгресса почвоведов, т. VII. М., «Наука», 1974.
Карпинский Н. П., Глазунова Н. М. Величина концентрации фосфатов в солевой вытяжке из почвы как показатель уровня подвижных фосфатов.— Доклады на IX Международном конгрессе почвоведов. М., «Наука», 1968.
Карякин Л. И. Минералогический состав песков побережья Азовского моря между косами Бердянской и Обиточной.— Минералог. сб. Львов. геол. о-ва, 1948, № 2.
Кауричев И. С., Андрацкая Е. П. Окислительно-восстановительные процессы в типичных черноземах и оподзоленных почвах западной лесостепи.— Изв. ТСХА, 1964, № 3.
Кауричев И. С., Бадименская М. В. К вопросу о развитии временных восстановительных процессов в почвах солонцового комплекса лесостепи Западной Сибири.— Докл. ТСХА, 1969, вып. 99.
Кауричев И. С., Ноздрунова Е. М. Сравнительная характеристика окислительно-восстановительных процессов в темно-каштановых почвах и глее-солодях.— Изв. ТСХА, 1966, № 3.
Кауричев И. С., Кулаков Е. В., Ноздрунова Е. М. О природе комплексных железо-органических соединений в почве.— Доклады советских почвоведов к VII Международному конгрессу в США. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Келлерман В. В. Вопросы физико-химии почв и методы исследования. М., Изд-во АН СССР, 1959.
Килимник Б. К., Ушатинский И. Н. Об эффективной толще образцов при дифрактометрическом анализе глин.— Зап. Всесоюзн. минералог. о-ва, 1969, т. 98, вып. 5.
Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.— Л., Гостехиздат, 1952.
Клечковский В. М., Киширкина Н. В. О сорбции фосфат-ионов на каолините.— В сб., посв. памяти Д. Н. Прянишникова. М., Изд-во АН СССР, 1950.
Клечковский В. М., Мердецкая Г. Н. К вопросу о роли обменного кальция и связывании фосфат-ионов в почвах.— Докл. АН СССР, сер. биол., 1956, т. 79, № 5.
Князева Н. В., Горбунов Н. И. Активность ионов натрия в суспензиях почв.— Почвоведение, 1973, № 4.
Ковалевич П. Г. Минералогический и химический состав и свойства солонцов Крыма, образовавшихся на разных породах. Автореф. канд. дис. Харьков, 1969.

Ковда В. А. Процессы новообразования в дельтах и поймах рек континентальных областей СССР.— В кн.: Проблемы советского почвоведения, сб. 14. М., Изд-во АН СССР, 1946а.
Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв. М., Изд-во АН СССР, 1946б.
Ковда В. А. Минеральный состав растений и почвообразование.— Почвоведение, 1956, № 1.
Ковда В. А. Значение исследований энергетических процессов в общей задаче изучения биосферы.— Тезисы докладов совещания по проблеме обмена энергией в системе почва — растение — атмосфера. Баку, 1970.
Ковда В. А. Основы учения о почвах. Кн. 1, 2. М., «Наука», 1973.
Ковда В. А., Зимовец Б. А. О гидрогенной аккумуляции соединений кремнезема в полуторных окислах и почвах Приамурья.— Почвоведение, 1958, № 5.
Ковда В. А., Кадер Г. М. Валовой состав коллоидной фракции в солонцах Заволжья.— В кн.: Проблемы советского почвоведения. Сб. 2. М., Изд-во АН СССР, 1939.
Кожеков Д. Минералогическая характеристика илистой фракции и химический состав горно-лесных почв арчевников. Автореф. канд. дис. Фрунзе, 1962.
Козловский Ф. И., Корнблюм Э. А. Мелиоративные проблемы освоения пойм степной зоны. М., «Наука», 1972.
Комарова Н. А., Антипов-Каратаев И. Н. Активность обменных катионов натрия в глинистых и почвенных суспензиях.— Доклады советских почвоведов к VIII Международному конгрессу в Бухаресте. М., Изд-во АН СССР, 1964.
Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М., Изд-во АН СССР, 1963.
Кононова М. М., Александрова И. В., Титова Н. А. Разложение силикатов органическими веществами почв.— Почвоведение, 1964, № 10.
Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезов минералов. М., «Наука», 1973.
Корнблюм Э. А. Минералогический состав тонкодисперсных фракций и генезис почв Волго-Ахтубинской поймы. Автореф. канд. дис. М., 1966.
Корнблюм Э. А., Любимова И. Н. Почвенные факторы и механизм слитообразования.— Бюлл. Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1972, вып. 5.
Коссовская А. Г. Типизация и генетическое значение смешаннослойных минералов глин.— В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., «Недра», 1966.
Костава Г. А. Условия и типичные формы почвообразования в Колхидской низменности. Автореф. докт. дис. Тбилиси, 1962.
Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. М., ИЛ, 1955.
Кротова Н. А. О склеивании и прилипании. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Крупский Н. К., Александрова А. М., Лапкина Ю. И. Определение активности ионов натрия в почве.— В кн.: Химия, генезис и картография почв. М., «Наука», 1968.
Кудеяров А. Ю. О фосфатном потенциале почв.— Агрохимия, 1968, № 1.
Кудрин С. А. Силикаты калия почвы как источник этого элемента для растений.— Агробиология, 1955, № 1.
Кузнецов Н. Т., Шелякина О. А., Клюканова И. А. Физико-химические свойства взвешенных наносов в дельте р. Аму-Дарья.— Почвоведение, 1965, № 5.
Куковский Е. Г. О минерале бейделлите.— В кн.: Материалы совещания по исследованию и использованию глин. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1958.
Кульчицкий Л. И., Орлов Д. С., Альзубайди А. Х. Поверхностная диссоциация глинистых минералов в водной среде.— Вестн. МГУ, 1968, № 1.
Кураев В. Н. О влиянии восстановительных процессов на свойства почвы и рост растений.— Агрохимия, 1967, № 7.
Кураев В. Н. Особенности окислительно-восстановительных условий в оглеенных дерново-подзолистых почвах.— Почвоведение, 1969, № 3.
Лабенец Е. М. Химико-минералогические свойства луговой солоди и южного чернозема в зоне Краснознаменного канала.— Почвоведение, 1964, № 11.
Лабенец Е. М. Химико-минералогический состав и свойства дерново-подзоли-

стых почв, развитых на разных по механическому составу породах.— Почвоведение, 1968, № 4.
Лабенец Е. М., Горбунов Н. И., Шурина Г. Н. Прогноз изменений минералов и физико-химических свойств почв под влиянием воды и растворов.— Почвоведение, 1974, № 4.
Ларешин В. Г., Илюхин М. Н. Окислительно-восстановительные условия засоленных почв при избыточном увлажнении.— Докл. ТСХА, 1970, вып. 160.
Лебедев В. И. Существует ли в природе и экспериментальном синтезе явление трансформации (унаследования структур) в процессе преобразования слоистых силикатов? — Докл. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 5.
Лисица В. Д. Химико-минералогический состав и петрографическая характеристика дерново-подзолистых почв и почвообразующих пород Белорусского Поозерья. Автореф. канд. дис. Минск, 1970.
Лисица В. Д., Тихонов С. А. О трансформации биотита в дерново-подзолистых почвах БССР.— Почвоведение, 1969, № 11.
Лобова Е. В. Почвы пустынной зоны СССР. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Лопатин Г. В. Насосы рек СССР. М., Географгиз, 1952.
Мак-Юан Д. М. К., Руиз Амил А., Браун Г. Смешаннослойные глинистые минералы.— В кн.: Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М., «Мир», 1965.
Манучаров А. С. Состав и свойства фракций механических элементов почв темно-каштановой подзоны. Автореф. канд. дис. М., 1971.
Марченко А. И. Минералогический состав основных разностей северо- и среднетаежной подзон Европейской части СССР.— Учен. зап. Петрозавод. ун-та, 1956, № 3.
Маттсон С. Почвенные коллоиды. М., Сельхозгиз, 1938.
Мачева К. Т. Вторичные минералы в серых лесных почвах.— Почвоведение, 1961, № 11.
Медведева О. П. Об использовании калийного потенциала для оценки обеспеченности почвы доступным калием. Автореф. канд. дис. М., 1969.
Мелиорация солонцов в СССР. М., Изд-во АН СССР, 1953.
Методы минералогического и микроморфологического изучения почв. М., «Наука», 1971.
Методы изучения минералогического состава и органического вещества почв. Ашхабад, «Ылым», 1975.
Милло Ж. Геология глин. М., «Недра», 1968.
Минашина Н. Г., Градусов Б. П. Минералогический состав некоторых пустынных почв.— Почвоведение, 1973, № 7.
Минкин М. Б. Физико-химические исследования поглощающего комплекса почв. Автореф. докт. дис. М., 1975.
Мира О. П., Джексон М. Л. Удаление окислов железа из почв и глин. В кн.: Кора выветривания. Вып. 5. М., Изд-во АН СССР, 1963.
Миркин Л. М. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
Михайлова Р. П., Градусов Б. П. Химико-минералогический состав илистых фракций горных среднетаежных почв Урала.— Почвоведение, 1969, № 6.
Могилевкина И. А. Фиксация аммония почвами и доступность фиксированного аммония растениями. Автореф. канд. дис. М., 1965.
Молодцов В. А. Ирригационные наносы Самаркандского и Бухарского оазисов и их изменение при почвообразовании в условиях орошения. Автореф. канд. дис. М., 1961.
Морозов С. С. О генезисе минеральной части почвенного поглощающего комплекса.— Учен. зап. МГУ, 1939, вып. 27.
Морозова П. А. Почвы высотных поясов Юго-Западного Тянь-Шаня и их минеральный состав. Автореф. канд. дис. Ташкент, 1970.
Надь М. К. Природа органо-минеральных коллоидов почвы. Автореф. канд. дис. Л., 1967.
Накашидзе Л. Е. Некоторые особенности твердой фазы бурых лесных почв Восточной Грузии. Автореф. канд. дис. Тбилиси, 1949.

Новикова А. В., Коваливнич П. Г. О корреляционной зависимости между степенью солонцеватости и степенью иллювированности в солонцовых почвах Крымского Присивашья.— В кн.: Материалы Всесоюзного совещания по проблемам мелиорации солонцов в г. Кустанае. М., Сельхозгиз, 1968.

Новороссова Л. Е. О биологическом накоплении кремнекислоты в почвах.— Почвоведение, 1951, № 2.

Новоторов А. С. Исследование влияния обменных ионов на физико-химические свойства гуматов.— Автореф. канд. дис., Киев, 1969.

Ногина Н. А. Влияние пород на подзолообразование в горной части Среднего Урала.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1948, т. 23.

Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин.— В кн.: Материалы по геологии, минералогии и использованию глин. М., Изд-во АН СССР, 1958.

Овчинников С. М., Соколова Т. А., Таргульян В. О. Глинистые минералы в суглинистых почвах тайги и лесотундры Западной Сибири.— Почвоведение, 1973, № 12.

Орлов Д. С. Об идентификации гумусовых кислот.— Вестн. МГУ, сер. биол., 1969, № 5.

Орлов Д. С. Элементный состав и степень окисленности гумусовых кислот.— Науч. докл. высш. школы. Сер. биол., 1970, № 1.

Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М., Изд-во МГУ, 1974.

Орлов Д. С., Альзубайди А. Х. Быстрый метод определения солонцеватости почв с помощью стеклянного электрода.— Агрохимия, 1965, № 2.

Орлов Д. С., Горшкова Е. И. Размеры и форма частиц гуминовых кислот.— Науч. докл. высш. школы, сер. биол., 1965, № 1.

Орлов Д. С., Джиндил А. Р. Окислительно-восстановительный режим некоторых почв дерново-подзолистой зоны.— Агрохимия, 1974, № 3.

Орлов Д. С., Розанов Б. Г., Саакян С. Г. Образование железистых аккумуляций в долинах малых рек южной тайги.— Почвоведение, 1970, № 7.

Панов Н. П., Гончарова Н. А. Минералогический состав почв черноземно-солонцовых комплексов Западной Сибири.— Изв. ТСХА, 1968, вып. 2.

Папазов Д. И. Некоторые данные о химическом составе марганцово-железистых конкреций дерново-подзолистых почв.— Докл. ТСХА, 1957, вып. 29.

Парфенов А. И. Изучение водно-пептизируемого ила солонцов Омской области.— Автореф. канд. дис. Казань, 1969.

Парфенова Е. И., Ярилова Е. А. Минералогические исследования в почвоведении. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Петербургский А. В. Обменное поглощение в почве и усвоение растениями питательных веществ. М., «Высшая школа», 1959.

Петров В. П. Основы учения о древних корах выветривания. М., «Недра», 1967.

Пилоян Г. О. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964.

Поваренных А. С. Некоторые важнейшие проблемы современной минералогии.— Зап. Всесоюзн. минералог. о-ва, 1964, вып. 5.

Покотило А. С. Состав и свойства механических фракций обыкновенного и южного черноземов. Автореф. канд. дис. М., 1967.

Половицкий И. Я., Стрельченко В. П., Володин В. М. Минералогическая характеристика илистой фракции солонцов Северного Казахстана.— Почвоведение, 1969, № 6.

Полынов Б. Б. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1956.

Поляков Ю. А. Радиоэкология и дезактивация почв. М., Атомиздат, 1970.

Пономарева В. В. Теория подзолообразовательного процесса. М., «Наука», 1964.

Пономарева В. В., Рашид-Заде А. И. Сравнительное изучение фульвокислот и гуминовых кислот как агентов разложения силикатных минералов.— Почвоведение, 1969, № 3.

Почвоведение. Под ред. И. С. Кауричева и И. П. Гречина. М., «Колос», 1969.

Прянишников Д. Н. Из результатов вегетационных опытов и лабораторных работ.— Изв. Моск. с.-х. ин-та. М., 1911—1916.

Путеводитель почвенной экскурсии Москва — Херсон. М., «Колос», 1964.

Рейнтам Л., Роома И. О миграции органического вещества, железа и кальция в некоторых почвах Эстонии.— Сб. науч. трудов Эстонской с.-х. академии, вып. 62. Таллин, 1969.
Ремезов Н. П. Почвенные коллоиды и поглотительная способность почв. М., «Сельхозгиз», 1957.
Рентгеновские методы определения минералов глин. М., ИЛ, 1955.
Рентгенографические методы изучения и структура глинистых минералов. М., «Мир», 1965.
Роде А. А. Дисперсность твердой массы почв, химический и минералогический состав ее и отдельных ее компонентов.— Почвоведение, 1938, № 2.
Роде А. А. Система методов исследований в почвоведении. М., «Наука», 1971.
Роде А. А., Феофарова И. И. Несколько данных о минералогическом составе «кремнеземистой присыпки» в лесостепных почвах.— Почвоведение, 1955, № 9.
Роде А. А., Ярилова Е. А., Рашевская И. М. О некоторых генетических особенностях темноцветных почв больших падин.— Почвоведение, 1960, № 8.
Родионов В. С., Градусов Б. П. Минералогия и химико-минералогический состав фракции меньше 0,001 *мм* серых лесных несмытых и смытых почв правобережья р. Оки.— Науч. докл. высш. школы. Сер. биол., 1967, № 5.
Ромашкевич А. И. Генетическая характеристика бурых горно-лесных почв юго-восточной части Красноярского края.— В кн.: Почвенно-географические работы. М., Изд-во АН СССР, 1959.
Ромашкевич А. И. Почвы и коры выветривания влажных субтропиков Западной Грузии. М., «Наука», 1974.
Росликова В. И. Химическая и минералогическая характеристика буро-подзолистых, лугово-дерново-оподзоленных и лугово-осолоделых почв Суйфуно-Хайкайской равнины. Автореф. канд. дис. Владивосток, 1963.
Рубилина Н. Е. Микроморфология и минералогический состав дерново-подзолистых почв на морене. Автореф. канд. дис. М., 1975.
Рудченко Э. Г. Литолого-минералогический состав и генезис лёссовых пород северо-восточной части Кузнецкой равнины (Кемеровский район). Автореф. канд. дис. Томск, 1963.
Рыжова Л. В. О закономерностях обмена одновалентных и двухвалентных катионов на глинистых минералах и почвах.— Агрохимия, 1965, № 3.
Рыжова Л. В. Адсорбция щелочных и щелочноземельных катионов глинистыми минералами и почвами. Автореф. канд. дис. М., 1971.
Рыжова Л. В., Горбунов Н. И. Десорбция натрия, кальция и магния из солонца при взаимодействии с водой и гипсом.— Почвоведение, 1975, № 7.
Самойлов Т. В. Устья рек. М., Географгиз, 1952.
Саркисян С. Г. О глинистых минералах нефтеносных отложений СССР.— В кн.: Материалы по геологии, минералогии и использованию глин. М., Изд-во АН СССР, 1958.
Седлецкий И. Д. Коллоидно-дисперсная минералогия. М., Изд-во АН СССР, 1945.
Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., «Наука», 1970.
Сердобольский И. П., Шаврыгин И. И. Окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия глееобразования.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1950, т. 31.
Сердюченко Д. П. О классификации монтмориллонитовых минералов.— В кн.: Минералог. сб. Львов. минералог. о-ва. Вып. 10. Львов, 1956.
Синягина М. Г. Определение фосфатных потенциалов в почвах.— Агрохимия, 1966, № 10.
Скорнякова Н. С., Петелин В. П. Осадки центрального района южной части Тихого океана.— Океанология, 1967, т. 18, вып. 6.
Скрынникова И. Н. Почвенные процессы в окультуренных торфяных почвах. М., Изд-во АН СССР, 1961.
Соколова Т. А., Белоусова Н. И. Изменение биотита в профиле подзолистой альфагумусовой почвы.— Труды X Международного конгресса почвоведов. Т. 7. М., «Наука», 1974.

Соколова Т. А., Шостак Р. В. О выветривании диоктаэдрической слюды в подзолистой почве.— Почвоведение, 1969, № 11.
Соколовский А. Н. Из области явлений, связанных с коллоидной частью почвы.— В кн.: Известия Петров. с.-х. академии. М., 1919.
Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. 1, 2. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Судницын И. И. Термодинамика необратимых процессов и ее применение в почвоведении.— В кн.: Тезисы совещания по проблеме обмена энергией в системе почва — растение — атмосфера. Баку, 1970.
Сукачев В. Н. Некоторые наблюдения над ортштейновыми образованиями на юге России.— Почвоведение, 1903, № 2.
Султанбаев Е. Минералогический состав каштановых почв и солонцов Казахстана.— Труды Казах. почв. ин-та, 1970.
Таргульян В. О. О первых стадиях выветривания и почвообразования на изверженных породах в тундровой и таежной зонах.— Почвоведение, 1959, № 11.
Титова Н. А. О природе зольной части гумусовых кислот почв сухостепного ряда.— Почвоведение, 1969, № 1.
Тихонов С. А. Минералогический и химический состав дерново-подзолистых почв Белоруссии. Автореф. канд. дис. Минск, 1966.
Тихонов С. А., Ярошевич Л. М. Минералогический состав илистых фракций эродированных дерново-подзолистых почв Белоруссии.— Почвоведение, 1969, № 4.
Торопов Н. А., Булак Л. Н. Курс минералогии и петрографии. М., Госстройиздат, 1953.
Травникова Л. С. Минералогический состав фракции <1 *мк* некоторых солонцов черноземной и каштановой зон.— Бюлл. Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1968, т. 2.
Турсунов Х. Минералогический состав илистой фракции почв долины р. Зеравшан.— Автореф. канд. дис. М., 1970.
Тюлин А. Ф. Органо-минеральные коллоиды в почве, их генезис и значение для корневого питания растений. М., Изд-во АН СССР, 1958.
Тюремнов С. И. Об изменении механического состава глинистых пород под влиянием кислых растворов.— Русский почвовед, 1922.
Тюрин И. В. О биологическом накоплении кремнекислоты в почвах.— В кн.: Проблемы советского почвоведения, сб. 4. М., Изд-во АН СССР, 1937.
Уивер Ч. Е. Распространение смешаннослойных глинистых минералов и их определение в осадочных породах.— В кн.: Вопросы минералогии глин. М., ИЛ, 1962а.
Уивер Ч. Е. Эффект и геологическое значение «фиксации» калия набухающими глинистыми минералами, образовавшимися из мусковита, биотита, хлорита и вулканогенного материала.— В кн.: Вопросы минералогии глин. М., ИЛ, 1962б.
Уивер Ч. Е. Петрология глинистых отложений.— В кн.: Вопросы минералогии глин. М., ИЛ, 1962в.
Усов Н. И. О биологическом накоплении кремнекислоты в почвах.— Почвоведение, 1948, № 9—10.
Фагелер П. Режим катионов и воды в минеральных почвах. М., Сельхозгиз, 1938.
Феофарова И. И. Определение карбонатов в засоленных почвах микроскопическим методом.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1958, т. 53.
Феофарова И. И. Микроморфологическая характеристика глинистого вещества в почвах.— Докл. советских почвоведов к VII Международному конгрессу в США. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Ферсман А. Е. Избранные труды. Т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1958.
Филатов М. М. К вопросу о генезисе ортзанда.— Русский почвовед, 1922.
Филатова И. С., Горбунов Н. И. Минералогический состав и свойства серых лесных почв.— Почвоведение, 1974, № 6.
Франк-Каменецкий В. А. Смешаннослойные срастания и изоморфизм минералов глин.— В кн.: Доклады к собранию международной комиссии по изучению глин. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Франк-Каменецкий В. А., Логвиненко Н. В., Дриц В. А. Диоктаэдрический смешаннослойный минерал тосудит.— Зап. Всесоюзн. минералог. о-ва, 1963, вып. 5.
Францессон В. А., Кривицкая Е. Ф. Высушивание и смачивание как факторы изменения структуры почвы и подвижности в ней питательных веществ.— Труды ВИУАА, 1948, вып. 28.
Фридланд В. М. Оподзоливание и иллимеризация.— Почвоведение, 1958, № 1.
Хан Д. В. Состав перегнойных веществ и их связь с минеральной частью почвы.— Почвоведение, 1959, № 1.
Хан Д. В. Органо-минеральные соединения и структура почвы. М., «Наука», 1969.
Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., ИЛ, 1963.
Хейфец Д. М. Запасы фосфора в различных почвах Советского Союза.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1960, т. 33.
Цветков А. И., Вальяшихина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов.— Труды Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, 1956, вып. 4.
Цветков А. И., Виталь Д. А., Тельтов М. Ю. Об изучении минеральных образований с помощью сопряженной регистрации кривых нагревания и кривых изменения веса.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1965, № 5.
Целищева Л. К., Градусов Б. П. Глинистые минералы в псевдоподзолистых и бурой лесной лессивированной почвах Закарпатья.— Почвоведение, 1969, № 4.
Цуринов А. И. Новое о глинах и глинистых растворах. М., Гостехиздат, 1940.
Чакветадзе Е. Н. Минералогический и химический состав илистой фракции эродированных темно-каштановых супесчаных почв и эоловых наносов.— Почвоведение, 1964, № 11.
Чернов В. А. О природе почвенной кислотности. М., Изд-во АН СССР, 1947.
Чернов В. А. Зависимость между суммой обменных катионов и содержанием частиц менее микрона в подзолистых почвах.— Докл. АН СССР, 1958, т. 119, № 5.
Чижикова Н. П. Минералогический и химический состав высокодисперсной части черноземов центральной и западно-сибирской фации. Автореф. канд. дис. М., 1967.
Чирвинский Н. Н. Средний химический состав главных минералов изверженных, метаморфических и осадочных пород. Львов, Изд. Львов, геол. о-ва, 1953.
Чириков Ф. В. Влияние сопутствующих условий на доступность калия силикатов.— В кн.: Из результатов вегетационных опытов и лабораторных работ. Т. 10. М., Изд-во Московского с.-х. ин-та, 1916.
Чириков Ф. В. Агрохимия калия и фосфора. М., Сельхозгиз, 1956.
Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.
Шаврыгин П. И. О токсичности концентраций почвенных растворов в Барабинской низменности.— Почвоведение, 1963, № 1.
Шанцер Е. В. Аллювий рек. М., Изд-во АН СССР, 1951.
Шарошкина Н. Б., Горбунов Н. И. Минералогический состав илистой фракции почв солонцового комплекса колковой степи Северного Казахстана.— Изв. АН КазССР, 1967, № 3.
Швертман У., Фишер В. Р., Тейлор Р. М. Новые аспекты образования окислов железа в почвах.— В кн.: Труды X Международного конгресса почвоведов. Т. 6. М., «Наука», 1974.
Шилова Е. И. О качественном составе лизиметрических вод некоторых разновидностей подзолистых почв.— Вестн. ЛГУ, 1958, вып. 4, № 2.
Якубов Т. Ф. О влиянии ветровой эрозии на изменение некоторых физических и химических свойств почв.— Почвоведение, 1960, № 12.
Ярилова Е. А. Роль литофильных лишайников в выветривании массивно-кристаллических пород.— Почвоведение, 1947, № 9.
Ярилова Е. А. О кристаллизации фитолитарий в почве.— Докл. АН СССР. Сер. биол., 1952, т. 83, № 6.

Ярусов С. С. Об участии органического вещества и глинистых минералов в поглотительной способности почв.— Вестн. с.-х. наук, 1941, вып. 1.
Al-Rawi A. H., Jackson M. L., Hole F. D. Mineralogy of some arid and semi-arid land soils of Iraq.— Soil Sci., 1969, v. 107, N 6.
Alexander L. E., Hendricks S. B., Nelsons R. A. Minerals present in soil colloids.— Soil Sci., 1939, v. 48, N 3.
Alexander L. E., Klug H. P. Basis aspects of X-ray absorption.— Analyt. Chem., 1948, v. 20.
Allen V. T. Effect of minerals and hydrous aluminium oxides on the complexity of clay.— J. Amer. Ceram Soc., 1945, v. 28, N 10.
Altemüller H. Mikroskopische Untersuchung einiger Bodentypen mit Hilfe von Dünschliffen.— Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk., 1956, Bd 72, H. 2.
Aomine S., Otsuka H. Surface of soil allophanic clays.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. 1. Adelaide, 1968.
Arrenius G. E., Bonnati D. F. Quantitative mineralogical analysis of pelagic sediments. N. Y., 1965.
Barshad I. Vermiculite and its relations to biotite as revealed by base exchange reactions, X-ray analysis, differential thermal curves and water content.— Amer. Mineralogist, 1948, v. 33.
Barshad I. The effect of the interlayer cations on the expansion of the mica type crystall lattice.— Amer. Mineralogist, 1950, v. 35.
Barshad I. Cation exchange in soils. Ammonium exchange capacity.— Soil Sci., v. 72, N 5.
Beutelspacher N. Wechselwirkung zwischen anorganischen und organischen Kolloiden des Bodens.— Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk., 1955, Bd 69, H. 1—3.
Biscaye P. E. Mineralogy and sedimentation of the deep-sea sediment fine fraction in the Atlantic Ocean.— Geochem. Techn. Rept, N. Y., 1964, N 8.
Black C. A. Phosphane fixation by kaolinite and other clays as affected by pH, phosphate concentration and time of contact.— Soil Sci. Soc. America, Proc, 1943, v. 7.
Bordossy G. Erfahrungen in der quantitativen röntgenographischen Phaseanalyse der Gesteine.— Bergakademie, 1965, v. 17, H. 2.
Bradley W. F. Interstratified minerals.— Trans. 4th Int. Congr. Soil Sci. Amsterdam, 1950.
Brewer R. Optically oriented clay in thin sections of soils.— VI Congr. Int. Sci. Sol., v. B, Paris, 1956.
Brown G., Bailey S. W. Chlorite polytypism: regular and semirandom one-layer structures.— Amer. Mineralogist, 1962, v. 47, N 7—8.
Caillére S., Henin S., Esqzevain I. Essai de cintetique chimique de la formation des minéraux.— VI Congr. Int. Sci. sol., v. B, Paris, 1956.
Calvert C., Bristol J. The quantitative determination of minerals in some metamorphozed volcanic rocks by X-ray powder diffraction.—Canad. J. Earth Sci., 1968, v. 5.
Coleman R. Phosphates fixation by the coarse and fine clay fractions of kaolinitic and montmorillonitic clays.— Soil Sci., 1944, v. 58, N 6.
Coleman R. The mechanism of phosphate fixation by montmorillonitic kaolinitic clays.— Soil Sci. Soc. America Proc., 1945, v. 9.
Coninck Fr., Herbillon A. I., Tavernier R., Fripiat I. I. Weathering of clay minerals and formation of amorphous material during the degradation of B horizon and podzolisation in Belgium.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. II. Adelaide, 1968.
Correns C. W. The experimental chemical weathering of sillicates. Clay Minerals Bull., 1961, N 4.
Cyrus Iahanbagloo, Tibor Zoltan. Quantitative analysis with the aid of calculated X-ray powder patterns.— Bull. Nat. Res., 1968, v. 3.
Dickman S. K., Bray R. H. Replacement of absorbed phosphate from kaolinite by fluoride.— Soil Sci., 1941, v. 52, N 4.
Diebold E. F., Lemish I., Ailtrop C. L. Determination of calcite, dolomite, quartz and clay content of carbonate rock.— J. Sediment. Petrol., 1963, v. 3, N 1.

Dubach P., Mehta N. C. The chemistry of soil humic substances.— Soil and Fertilizer, 1963, v. 26, N 5.
Duchaufour Ph. Lessivage et podzolisation.— Rev. forest. franç., 1951, N 10.
Dyal K. S., Hendricks S. S. Formation of mixed layer minerals by potassium fixation in montmorillonite.— Soil Sci. Soc. America, Proc., 1952, v. 16, N 1.
Edwards D. C. The mechanism of phosphate absorption by plant roots. Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. II. Adelaide, 1968.
Engelhardt W. The possibility of quantitative analysis of clays with X-ray.— Z. Kristallogr., 1955, Bd 106, H. 6.
Fiedler G. Quantitative röntgenographische Phaseanalyse von Mineralien.— Z. angew. Geol., 1966, Bd 12, N 3.
Flaig W. Chemical composition and physical properties of humic substances.— Repts Int. Sympos. Humus and Plants, v. IV, Prague, 1967.
Fripiat I. I. Surface fields and transformation of absorbed molecules in soil colloids.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. I. Adelaide, 1968.
Furkert K. I., Fieldes M. Allophane in New Zealand soils.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. III. Adelaide, 1968.
Gibbs R. J. Error due to segregation in quantitative clay minerals X-ray diffraction mounting techniques.— Amer. Mineralogist, 1965, v. 50.
Gibbs R. J. Quantitative X-ray diffraction analysis of clay mineral.— Clay Minerals, 1967, v. 7, N 1.
Gorbunov N. I. Occurrence of clay minerals in soils as related to fertility.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. II. Adelaide, 1968.
Graf H., Reichenbach V., Rich C. I. Preparation of dioctahedral vermiculites from muscovite and subsequent exchange properties.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. II. Adelaide, 1968.
Green-Kelly R. A. Test for montmorillonite.— Nature, 1952, v. 170.
Gruner I. W. Progress in silicate structures.— Amer. Mineralogist, 1948, v. 33, N 11, 12.
Hashimoto I., Jackson M. L., Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration.— Int. Ser. Monogr. Earth, v. 5, N 1.— Proc. 7th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals. Oxford, 1960.
Hendricks S. B. Lattice structure of clay minerals and some properties of clays.— J. Geol., 1942, v. 50, N 3.
Hendricks S. B., Tellor E. X-ray interference of partially ordered layer lattices.— J. Chem. Phys., 1942, v. 10.
Hofmann U. Clay mineral studies in Germany.— Clay and Clay Minerals, 1956, N 4—6.
Hofmann U., Endell L., Wilm K. Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit.— Z. Kristallogr., 1933, A, Bd 86.
Hower L. Order of mixed-layering in illit-montmorillonite.—Proc. 5th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals, 1967.
Huang P. M., Crosson L. S., Rennie D. A. Chemical Dynamics of potassium release from potassium minerals common in soils.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. II. Adelaide, Australia, 1968.
Jackson M. L. e. a. Some analysis of soil montmorillonite, vermiculite, mica, chlorite and interstratified silicates.— Cay and Clay Minerals, 1954, v. 1.
Jackson M. L. Frequency distribution of clayminerals in major great groups as related to the factors of soil formation.— Clay and Clay Minerals, 1959, v. 1.
Jackson M. L. Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering.— In: Clay and Clay Minerals. II. Conf. Pergamon Press, N. Y., 1963.
Jackson M. L. Clay transformations in soil genesis during the Quanternary.— Soil Sci., 1965, v. 99, N 1.
Jackson M. L. Weathering of primary and secondary minerals in soil.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. IV. Adelaide, 1968.
Johns W. D., Grim R. E., Bradley W. F. Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods.— J. Sediment. Petrol., 1954, v. 24, N 4.

Jung E. Zur Kenntnis der Ton-Humus-Bildung.— Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk., 1943, Bd 32, H. 6.
Kadama H. The nature of the component layers of rectorite.— Amer. Mineralogist, 1966, v. 51, N 7.
Kanno I. A pedological investigation of Japanese volcanic ash soils.— VI Cognr. Int. Sci. Sol., v. E. Paris, 1956.
Kanno I., Ohikura Y., Higashi T. Weathering and clay mineralogical characteristics of volcanic ashes and pumices in Japan.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. II. Adelaide, 1968.
Karlak R. F., Burnaff D. S. Quantitative phase analysis by X-ray diffraction.— Analyt. Chem., 1966, v. 38, N 132.
Klug H. P., Alexander L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. N. Y., 1954.
Kubiena W. Mikropedology. Iowa, 1938.
Kunze G. W., Jeffreies C. D. X-ray characteristics of clay minerals as related to potassium fixation.— Soil Sci. Soc. America Proc., 1953, v. 17.
Leroux J., Lennox D. H., Kay K. Direct quantitative X-ray analysis.— Analyt. Chem., 1953, v. 25.
Mac-Ewan D. M. C. Interpretation of X-ray diagrams of soil clays.—Soil Sci., 1949, N 1.
Mac-Ewan D. M. C. Fourien transformation methods.— Kolloid-Z., 1956, N 149.
Mac-Ewan D. M. C. Types of interstratification in soils clay minerals.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. II. Adelaide, 1968a.
Mac-Ewan D. M. C., Ruiz-Amil A. Interstratification clay minerals.— Soil Compon. v. 1, 2. Inorg. Compon. Berlin, 1975.
Mackenzie R. C., Miln A. A. The effect of grunding on micas.— J. Mineral. Soc., 1953, v. 30, N 222.
Marel H. W. Quantitative analysis of the clay separate of soils.— Acta Univ. Caroline, Geol. Suppl. 1961, v. 1.
Marshall C. E. The physical chemistry and mineralogy of soils, v. 1. In: Soil materials. N. Y.— London — Sydney, 1964.
Martinez M. F., Rodriguez J. L. P. Interllamellar adsorbtion of a Blackearth himic acid on Na-montmorillonite.— Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk., 1969, Bd 124, H. 1.
McAtee J. L., Jr. Inorgano-organic cation exchange on montmorillonite.— Amer. Mineralogist, 1959, v. 44, N 11—12.
McAtee J. L., Jr., Conoillo C. B. Effect of heat on an organo-montmorillonite complex.— Amer. Mineralogist., 1959, v. 44, N 11—12.
Mehra O. P., Jackson M. L. Iron oxide removal from soils and clays system buffered with sodium bicarbonate by a dithionite-citrate.— Clays and Clay Minerals, 1960, v. 5.
Mitchell W. A. A method for quantitative mineralogical analysis by X-ray powder diffraction.— Mineral. Mag., 1960, v. 32, N 249.
Mitchell B. D., Bracewell S. B., Endredy A. S., de McHardy W. G., Smith B. F. L. Mineralogical and chemical characteristics of a gley soil from North-East Scotland.— Trans. 9th Int. Congr. Soil. Sci., v. II. Adelaide, 1968.
Monaterio E. B. Clay mineralogy of some volcanic-ash soils of China.— 7th Int. Congr. Soc. Soil Sci., v. IV. Madison, 1960.
Mortland M. M., Geiseking I. E. Influence of the silicate ion on potassium fixation.— Soil Sci., 1951, v. 71, N 5.
Mumbrum L. E. K-fixation as affected by mineralogy in some soils derived from argilaceous chalk.— Soil Sci., 1958, v. 86, N 5.
Nagasawa K., Brown G., Newman A. C. D. Artificiul alteration of biotite into a 14 A layer silicate.— Clay and Clay Minerals, 1974, 22 N 3.
Noll W. Synthese von Montmorillonite.— Chem. Erde, 1937, Bd 10.
Olphen H. An introduction to clay colloid chemistry. For clay technologist, geologist and soil scientist. N. Y.— London, 1963.
Page I. B., Baver Z. D. Tonic size in relation to fixation of cations by colloidal ciays.— Soil Sci. Soc. America Proc., 1940, v. 4.

Pawluk S. Some podsol soils of Alberta.— Canad. J. Soil Sci., 1960, v. 40, N 1.
Perkins A. T., King H. H. Phosphate fixation by soil minerals (mica and related group).— Soil Sci. Soc. America. Proc., 1944, v. 8.
Perkins A. T., King H. H. Phosphate fixation by soil minerals. III. Particle size.— Soil Sci. Soc. America Proc., 1945, v. 9.
Puri N., Keen B. A. The dispersion of soil in water under various conditions.— J. Agr. Sci., 1925, v. 15.
Quirk I. P., Chute I. H. Potassium release from mica-like clay minerals.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. II. Adelaide, 1968.
Reynolds R. C. Interstratified clay systems.— Amer. Mineralogist, 1967, N 5—6.
Rich C. I., Thomas G. W. The clay fraction of soils.— Adv. Agron., 1961, v. 12.
Rösch H. Die quantitätive röntgenographische Phasenanalyse — ein Vergleich verschiedene Analysenverfahren.— Neuew Jahrb. Mineral. Abh., 1968, Bd 108, N 3.
Sanches A. T., Furtado L. Alteration des granites dans les régions intertropcales sous différents climats.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. II. Adelaide, 1968.
Sato M. Structure of interstratified (mixed-layered) minerals.— Nature, 1965, v. 208.
Sawhney B. L. Alumunium interlayer in soil clay minerals, montmorillonite and vermiculite.— Nature, 1958, v. 182.
Schnitzer M. Reactions between organic matter and inorganic soil constituents.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. I. Adelaide, 1968.
Schwertmann U., Fischer W. R., Papendorf H. The influence of organic compounds on the formation of iron oxides.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. I. Adelaide, 1968.
Sinha P. R. Adsorption of phosphate by clay minerals. I. Kaolinite and halloysite.— J. Indian Chem. Soc., 1956, v. 33, N 6.
Sudo T. Clay minerals. Tokyo, 1953.
Tamura T. The identification of 14 A clay mineral component.— Amer. Mineralogist, 1957, v. 42, N 1—2.
Tennart C. B., Berger R. W. X-ray determination of dolomite-calcite ratio of a carbonate rock.— Amer. Mineralogist, 1957, v. 42, N 1—2.
Theisen A. A., Bellis E. Quantitative analysis of clay mineral mixtures by X-ray difraction.—Nature, 1964, v. 204.
Thompson T. D., Sally A., Wentworth, Brindley G. W. Hydration states of a expander phlogopite in relation to interlayer cations.— Clay Minerals, 1967, v. 7, N 1.
Van der Marel H. W. Potassium fixation in Dutch soils: mineralogical analyses.— Soil Sci., 1954, v. 78.
Volk G. Nature of potash fixation in soils.— Soil Sci., 1938, v. 45, N 4.
Volk N. J. The fixation of potash in difficult available form in soils.— Soil Sci., 1934, v. 37, N 4.
Wear J. I., White I. Z. Potassium fixation in clay minerals.— Soil Sci., 1951, v. 71, N 1.
Weaver C. E. Mixed-layer clays in sedimentary rocks.— Amer. Mineralogist, 1956, v. 40, N 4.
Wells C. B., Norrish K. Accelerated rates of release of interlayer potassium from micas.— Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. II. Adelaide, 1968.

СОДЕРЖАНИЕ

Задачи минералогии и физической химии почв 3

Породы и их состав 18
Изверженные породы 18
Осадочные и метаморфические породы 22

Минералы, встречающиеся в крупных фракциях почв 23
Полевые шпаты 23
Слюды 26
Хлориты 28
Амфиболы 30
Пироксены 30
Цеолиты 31
Кварц и минералы группы кремнезема 32

Глинистые и сопутствующие им высокодисперсные минералы почв . 34
Номенклатура глинистых минералов 34
Структура глинистых минералов 36
Монтмориллонитовая группа минералов (смектиты) . . . 39
Каолинитовая группа минералов 43
Гидрослюды 47
Вермикулиты 50
Монотермит 51
Хлориты 52
Смешаннослойные минералы 52
Сепиолит, палыгорскит 54
Минералы гидроокислов железа и алюминия 56
Аллофаны и аморфные вещества 57
Минералы-соли 63

Диагностика и определение индивидуальных и смешаннослойных минералов 64
Качественное определение минералов 64
Диагностика смешаннослойных минералов 72
Количественное определение минералов 77
Рентгенографический метод определения солей в растениях . 95
Определение аморфных кремнезема и полуторных окислов в почвах 99

Генезис минералов 103
Пути образования высокодисперсных минералов в почвах . 103
Превращения минералов в почвах 113
Разрушение и передвижение высокодисперсных минералов . 125

Скорость образования глинистых минералов 136
Закономерности распространения глинистых и сопутствующих им минералов в почвах 145

Физико-химические свойства почв 152
Строение коллоидной мицеллы 152
Состояние почвенных коллоидов 158
Поглощение катионов глинистыми минералами и почвами . 161
Почвенный раствор и его свойства 169
Окислительно-восстановительные процессы в почвах . . . 177
Поглощение анионов глинистыми минералами и почвами . 178
Поглощение воды глинистыми минералами и почвами . . 180

Минералы как источники и резервы зольных элементов питания растений 185
Дифференцированная оценка запасов (резервов) зольных элементов, содержащихся в минералах 185
Резервы калия и фосфора в зональных почвах 190
Резервы натрия, калия и фосфора в солонцах 197

Прочность связи катионов, фосфат-ионов и органических веществ с минералами 209
Энергия кристаллической решетки минералов 209
Прочность связи кальция и магния в минералах и почвах . 212
Прочность связи калия в минералах и почвах 220
Прочность связи калия и натрия в илистой фракции почв . 226
Поглощение и прочность связи фосфат-ионов с минералами и почвами 228
Связь минеральной части почв с гумусовыми веществами . 239
Неоднородность свойств илистой фракции почв (водно-пептизируемый и агрегированный илы) 249
Диссоциация поверхностных соединений коллоидов . . . 256
Реологические свойства почв 262

Заключение 269

Литература 275

Николай Ильич Горбунов

МИНЕРАЛОГИЯ
И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЧВ

Утверждено к печати
Институтом агрохимии
и почвоведения АН СССР

Редактор **Б. П. Градусов**
Редактор издательства **М. Е. Анцелович**
Художник **Г. А. Астафьева**
Художественный редактор **И. Н. Капралова**
Технический редактор **И. Н. Жмуркина**
Корректор **Е. И. Кореневская**

ИБ № 7203

Сдано в набор 28.03.78.
Подписано к печати 24.07.78.
Т-09597. Формат 60×90$^{1}/_{16}$
Бумага типографская № 2.
Гарнитура литературная.
Печать высокая.
Усл. печ. л. 18,5. Уч.-изд. л. 19,8.
Тираж 2350 экз. Тип. зак. 4098
Цена 3 р. 30 к.

Издательство «Наука»
117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94а

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

В МАГАЗИНАХ «АКАДЕМКНИГА» ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ:

БЫСТРИЦКАЯ Т. Л. и ТЮРЮКАНОВ А. Н.

Черные слитые почвы Евразии. 1971. 256 с. 1 р. 55 к.

Проблема генезиса и классификации черных слитых почв является одной из узловых проблем географо-генетического почвоведения. В основу изучения этой проблемы авторами положен классический тезис Докучаева — Неуструева о сопряженной эволюции почв и несущих их ландшафтов. Анализ фактического материала по черным слитым почвам Евразиатского континента позволил авторам сформулировать ряд основных закономерностей, касающихся распространения, генезиса и характеристики этих почв.

Книга будет интересна почвоведам, агрохимикам, геохимикам, географам.

Бонитировка почв Западной Сибири. 1975. 195 с. 1 р. 30 к.

В сборнике освещены методические разработки по проблеме оценки земель на генетико-производственной основе с критическими анализами современного положения бонитировки почв. В материалах отражены практические вопросы бонитировки в широком диапазоне — от охраны земель до применения удобрений. Приводятся образцы бонитировочной документации в виде оценочных таблиц, циклограмм и картограмм. При построении оценочных шкал приняты внутренние свойства почв.

Книга рассчитана на почвоведов, землеустроителей, экономистов, занимающихся исследованиями по оценке земель, а также работников в хозяйствах и органах управления при решении задач землепользования и земледелия.

ТЮРЮКАНОВ А. Н. и БЫСТРИЦКАЯ Т. Л.

Ополья Центральной России и их почвы. 1971. 240 с. 1 р. 68 к.

В монографии дана характеристика природных условий почв ополий — древнейших земледельческих территорий Центральной России. Показано, что происхождение почвообразующих пород связано с отложением наносов водами древних рек ледниковой эпохи в приледниковой области, а также, что процессы древнего пойменного почвообразования характеризовались повышенным гидроморфизмом, а ландшафты носили лугово-лесной облик. Установлено, что обсыхание территорий, потепление климата резко уменьшили влажность, а ландшафты и почвы постепенно приобрели современный облик. Выделены два типа опольных почв — ополец: приуроченный к повыше-

ниям микрорельефа, и ополица, приуроченная к понижениям микрорельефа. Дана подробная характеристика морфологии почв, их химического состава и свойств.
Работа будет интересна для географов и почвоведов.

Заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов магазина «Книга — почтой» «Академкнига»:

480091 Алма-Ата, 91, ул. Фурманова, 91/97;
370005 Баку, 5, ул. Джапаридзе, 13;
734001 Душанбе, проспект Ленина, 95;
252030 Киев, ул. Пирогова, 4;
443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2;
197110 Ленинград, П-110, Петрозаводская ул., 7;
117192 Москва, В-192, Мичуринский проспект, 12;
630090 Новосибирск, 90, Морской проспект, 22;
620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137;
700029 Ташкент, 29, ул. К. Маркса, 28;
450059 Уфа, 59, ул. Р. Зорге, 10;
720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42;
310003 Харьков, Уфимский пер., 4/6.

3 р. 30 к.

3107