

## ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССЕ ПОЧВООБРАЗОВАНИЯ

**В.Ф. Бабанин, В.О. Бойченко, Н.С. Минеева, А.В. Филатов**

Вячеслав Федорович Бабанин, Алексей Витальевич Филатов

Кафедра физики и электротехники, Ярославский государственный технический университет, Московский просп., 88 А, Ярославль, Российская Федерация, 150023

Владислав Олегович Бойченко

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, Ярославль, Российская Федерация, 150003

Нина Сергеевна Минеева \*

Кафедра Химическая технология биологически активных веществ и полимерных композитов, Ярославский государственный технический университет, Московский просп., 88 А, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: lydm@mail.ru \*

*Существующее несоответствие между применяемыми химическими способами выделения из почв форм соединений металлов (например, железа) и их физической интерпретацией (рентгенографические методы) из-за неоднозначности связи растворимости соединений металлов с состоянием их кристаллической структуры, а также терминологии по характеристикам вытяжек, не позволяют специалистам и экспертам в области почвоведения однозначно интерпретировать экспериментальные данные по составу почв, в том числе по причинам их пораженности соединениями тяжелых металлов. Для устранения существующих несоответствий в лаборатории ФТТ ЯГТУ была создана автоматизированная установка, произведены многократные измерения образцов почв и микроорганизмов растительного и животного мира, подтверждающие магнитоупорядоченность соединений железа. Возможность независимого контроля за действием химических вытяжек на сложные по составу почвенные образцы позволило разработать методы, в той или иной мере растворяющие отдельные минеральные формы железа – оксалатный (Тамма) и дитионит-натриевый (Мера-Джексона) методы. Показано, что почвообразование сопровождается дифференциацией магнитных свойств по генетическим горизонтам. Понденмомоторный метод, или иначе метод Фарадея-Сексмита, наиболее подходит для изучения неоднородных магнитных характеристик, имеет высокую точность результатов, исключает влияние экологических примесей к железу. Предложенный научный подход для более корректной интерпретации данных (в отношении анализа почв), полученных различными физико-химическими методами, является наилучшим для достижения высокой точности результатов измерений, в которых исключено влияние экологических примесей к железу. Данное исследование может представлять интерес для специалистов и ученых в сфере физической и неорганической химии, технологии неорганических веществ, а также в области защиты окружающей среды, что подчеркивает актуальность статьи.*

**Ключевые слова:** почвообразование, магнитометрия, методы определения свойств почв, методы определения свойств соединений железа, химические вытяжки

## STUDY OF VARIOUS FORMES OF IRON COMPOUNDS AND THEIR ROLE IN PROCESS OF SOIL FORMATION

V.F. Babanin, V.O. Boychenko, N.S. Mineeva, A.V. Filatov

Vyacheslav F. Babanin, Aleksei V. Filatov

Department of Physics and Electrical Engineering, Yaroslavl State Technical University, Moscovskiy prosp., 88 A, Yaroslavl, 150023, Russia

Vladislav O. Boychenko

P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya str., 14, Yaroslavl, 150003, Russia

Nina S. Mineeva \*

Department of Chemical Technology of Biologically Active Substances and Polymer Composites, Yaroslavl State Technical University, Moscovskiy prosp., 88 A, Yaroslavl, 150023, Russia

E-mail: lydm@mail.ru \*

*The existing discrepancy between the chemical methods used for separating metal compounds (for example, iron) from soils and their physical interpretation (radiographic methods) because of the ambiguous relationship between the solubility of metal compounds and the state of their crystalline structure, as well as the terminology on the characteristics of extracts, does not allow specialists and experts in the field of soil science unambiguously interpret the experimental data on the composition of soils, including for reasons of their involvement with heavy compounds of metals. To eliminate the existing inconsistencies, an automated installation was set up in the laboratory of the FTT of the YSTU and multiple measurements of samples of soils and microorganisms of plant and animal life confirming the magneto-ordering of iron compounds were made. The possibility of independent control over the effect of chemical extracts on complex soil samples allowed the development of methods that to some extent dissolve individual mineral forms of iron-oxalate (Tamm) and dithionite-sodium (Mera-Jackson) methods. It is shown that soil formation is accompanied by differentiation of magnetic properties along genetic horizons. The pondentometer method, or otherwise the Faraday-Sexamite method, is most suitable for studying inhomogeneous magnetic characteristics, has a high accuracy of results, excludes the influence of environmental impurities to the iron. The proposed scientific approach for more correct interpretation of data (in relation to soil analysis) obtained by various physical and chemical methods is the best for achieving high accuracy of measurement results, in which the influence of environmental impurities on the iron is excluded. This study may be of interest to specialists and scientists in the field of physical and inorganic chemistry, inorganic substances technology, as well as in the field of environmental protection, which emphasizes the relevance of the article.*

**Key words:** soil formation process, magnetometry, methods for determining soils properties, methods for determination of iron, chemical extracts

### Для цитирования:

Бабанин В.Ф., Бойченко В.О., Минеева Н.С., Филатов А.В. Изучение различных форм соединений железа и их роль в процессе почвообразования. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 91–96.

### For citation:

Babanin V.F., Boychenko V.O., Mineeva N.S., Filatov A.V. Study of various formes of iron compounds and their role in process of soil formation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 7. P. 91–96.

Развитие исследований в области изучения железа в почвах прошло целый ряд этапов. Соответственно, с освоением и разработкой новых методов диагностики изменялись и представления о

самих формах соединений железа и их роли в почвообразовательном процессе. На ранних этапах – морфологическом и химическом – формировались взгляды о связи соединений железа с цветовой гаммой отдельных элементов, горизонтов и профиля

почв [1]. Окраска служила показателем аэробности и анаэробности почв, по ней оценивали интенсивность и степень миграции железа. В это же время закладывались основные представления о валовом содержании железа, о растворимости и подвижности различных форм соединений железа в почвах. Появление рентгенографических методов исследования и открытие кристаллического строения твердых тел привело к появлению методов исследования индивидуальных минеральных соединений [2, 3]. В практике почвоведения это стимулировало развитие дифференцированного изучения форм соединений железа. Возможность независимого контроля за действием химических вытяжек на сложные по составу почвенные образцы позволило разработать методы, в той или иной мере растворяющие отдельные минеральные формы железа – оксалатный (Гамма) и дитионит-натриевый (Мера-Джексона) методы. Наиболее полное современное описание этих методов, их возможности и практическое использование в почвоведении рассмотрено С.В. Зонном, а применение в химии почв – Л.А. Воробьевым [4, 5]. Перечислим основные выделяемые химическими методами группы форм железа: 1 – силикатное железо, определяемое по разности между валовым железом и извлекаемым вытяжкой Мера-Джексона, 2 – несиликатное сильноокристаллизованное – разность между железом по Мера-Джексона и вытяжкой Гамма, 3 – несиликатное слабоокристаллизованное – разность между железом по Баскомбу и железом по Тамму, 4 – несиликатное аморфное неорганическое – разность между железом по Тамму и экстрагируемым пирофосфатом калия, 5 – несиликатное аморфное органическое – экстрагируемое пирофосфатом калия. Основная ценность этого этапа заключается в разработке целостной системы взглядов и идеологии дифференцированного подхода к изучению различных форм соединений железа [6, 7].

Однако следует заметить, что существует определенное несоответствие между химическими способами выделения форм соединений и их физической интерпретацией. Оно проявляется в неоднозначности связи растворимости соединений с состоянием их кристаллической структуры и терминологии характеристик вытяжек. Особенно явно противоречие проявляется в настоящее время при использовании кроме рентгеновского и других физических методов контроля: магнитных измерений, мессбауэровской спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, микроскопии. Так почвенные ферромагнетики – вещества, имеющие определенную кристаллическую структуру и приводящие к высокой величине намагниченности

насыщения, могут не регистрироваться при использовании рентгеновских методов из-за их относительно невысокого содержания в почвенном образце. Свидетельством этого является наличие магнетита практически во всех исследованных почвах, но по многочисленным рентгенографическим данным – это очень редкий минерал в почвах [8, 9]. Высокодисперсные оксиды и гидроксиды железа, имеющие кристаллическую структуру, не регистрируются на рентгеновских дифрактограммах вследствие сильного уширения рефлексов и, особенно, на фоне интенсивных пиков от других минеральных форм.

С точки зрения рентгенографической интерпретации вытяжек эти кристаллические соединения должны быть отнесены к аморфным формам соединений. Таким образом, использованная для характеристики действия вытяжек терминология не соответствует физическому состоянию соединений железа. Приведем примеры противоречий данных химических и физических методов. Контроль за трехкратным воздействием вытяжки Мера-Джексона на монтмориллонит, осуществляемый методами ЯГР (ядерный гамма резонанс) и ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) показал, что исходный препарат содержал трехвалентное железо в составе глинистого минерала и как высокодисперсную примесь оксидов с размером частиц меньше 5-7 нм [10]. Установлено, что вытяжка растворяет не только оксиды, но и сам монтмориллонит. При этом железо в структуре монтмориллонита и нонтронита частично восстанавливается. В плитняковых, рихтовых, дерново-подзолистых, выщелочных и оподзоленных почвах, по данным ЯГР и магнитных измерений, крупнокристаллического железа содержится не более 2% от валового [2, 3]. Химические вытяжки дают содержание окристаллизованных форм в пределах 25-64%. Буря лесная почва (по данным ЯГР) до обработки содержала в основном высокодисперсные оксиды и гидроксиды в суперпарамагнитном состоянии.

Магнитные измерения образцов почв из разных горизонтов и фракций элементарных частиц после обработки вытяжкой Мера-Джексона показали три варианта действия вытяжки: 1 – намагниченность насыщения снижается на 30-70%; 2 – остаются неизменными; 3 – возрастают до 30%. Это объясняется в первом случае растворимостью несиликатных соединений железа, во втором – одновременным растворением силикатных и несиликатных минеральных форм соединений, в третьем – растворением слабомагнитных веществ, при котором происходит относительное обогащение сильномагнитными соединениями железа.

Похожая картина наблюдается для почв Алазанской долины. В результате действия реактива Тамма, парамагнитная величина восприимчивости остатка почвы в коричневой типичной почве несколько снижается во всех горизонтах, кроме Вt, в солонце солончаковом в основном сохраняется, а в черной слитой, наоборот, возрастает по всему профилю. Так как содержание железа, извлекаемого вытяжкой, составляет 0,2-3,2% валового железа, то это может объясняться только тем, что вместе с растворением соединений железа также происходит растворение других немагнитных соединений, не содержащих железо в своем составе. Одновременно в ряде горизонтов снижается  $I_s$ , что свидетельствует об извлечении реактивом Тамма

из почвы некоторой части магнитоупорядоченных соединений железа (табл. 1).

Воздействие на почву вытяжки Мера-Джексона изменяет  $\chi_r$  на 15-20% (табл. 2).

Намагниченность насыщения уменьшается на 30-50%, то есть часть несиликатных крупнокристаллических форм железа остается неизвлекаемой при обработке. По магнитным данным содержание магнитоупорядоченных соединений железа в серой лесной почве Тульской области, Курском черноземе низкое, по ЯГР измерениям их количество ограничивается 2% валового железа. Остальное входит в состав силикатов и рентреноаморфных частиц с размером не более 5-7 нм.

Таблица 1

**Изменение магнитных свойств почв Алазанской долины после различных обработок**  
**Table 1. Changes in the magnetic properties of the soils of the Alazani Valley after various treatments**

Горизонт	Глубина, см	Исходный образец		После обработки по Тамму		После обработки по МД	
		$\chi_r \cdot 10^3, \text{см}^3/\text{г}$	$I_s \cdot 10^3, \text{Гс-см}$	$\chi_r \cdot 10^3, \text{см}^3/\text{г}$	$I_s \cdot 10^3, \text{Гс-см}$	$\chi_r \cdot 10^3, \text{см}^3/\text{г}$	$I_s \cdot 10^3, \text{Гс-см}$
Черная слитая почва							
Ам	1-5	8,2	62	9,2	51	7,1	33
А1	35-50	8,2	54	8,4	58	7,4	31
Вк	90-130	7,5	47	8,2	47	7,3	26
Солонец солончаковый							
В1	5-15	9,3	76	9,2	94	-	-
В1	25-35	9,2	70	9,3	70	8,4	35
Вк	45-55	8,5	91	9,3	69	8,3	32
В2g	100-110	9,0	104	8,5	89	8,3	46
ВСg	140-150	8,7	99	8,8	90	8,2	51
Коричневая типичная почва							
Ад	1-3	8,5	105	6,7	61	5,2	46
А1	5-15	9,1	99	8,3	57	6,4	36
Вt	20-30	8,4	84	8,8	55	7,0	41
Вк	70-80	8,1	86	7,4	56	6,2	45

Примечание:  $I_s$  - намагниченность насыщения;  $\chi_r$  ( $I_s/H$ ) – магнитная восприимчивость единицы объема  
 Note:  $I_s$  - Saturation magnetization;  $\chi_r$  ( $I_s/H$ ) – Magnetic susceptibility of a unit

Таблица 2

**Формы железа в почвах Алазанской долины**  
**Table 2. Forms of iron in the soils of the Alazani Valley**

Горизонт	Глубина, см	Исходный образец	Обработка по Тамму		Обработка по Мера-Джексона	
		% от почвы	% от почвы	% от валового	% от почвы	% от Валового
Черная слитая почва						
Ам	1-5	6,76	0,13	1,9	1,60	23,7
А1	35-50	6,76	0,11	1,7	1,60	23,7
Вк	90-130	6,76	0,11	1,6	1,37	20,3
Солонец солончаковый						
В1	5-15	6,96	0,02	0,2	1,40	20,2
В1	25-35	7,22	0,02	0,2	1,16	16,0
Вк	45-55	7,30	0,14	1,9	1,06	14,4
В2g	100-110	7,23	0,11	1,6	0,77	10,6
ВСg	140-150	6,85	0,06	0,8	0,93	13,4
Коричневая типичная почва						
Ад	1-3	6,19	0,20	3,2	1,60	25,7
А1	5-15	6,59	0,17	2,6	1,66	25,2
Вt	20-30	6,85	0,15	2,3	1,50	22,3
Вк	70-80	6,28	0,07	1,1	1,40	22,4

По данным вытяжки Мера-Джексона в состав окристаллизованных форм входит 30-40% валового железа. В красно-бурой почве Мали химические вытяжки показывают, что доля окристаллизованного железа изменяется от 6 до 17%, силикатного от 70 до 82%, а по данным ЯГР для них же, содержание магнитоупорядоченных форм соединений железа для различных горизонтов находится в пределах 20-25%, содержание силикатного – в пределах 10% от валового. Красноцветная тропическая почва острова Норфолк по данным вытяжек Мера-Джексона и Тамма содержит 40-50% окристаллизованного, около 1,5% аморфного и до 50% силикатного железа.

Исследование препаратов методом ЯГР [2, 3, 7] в исходном, отожженном состояниях и при 120К показали, что 65-70% от валового железа окристаллизованное, около 15% высокодисперсное в суперпарамагнитном состоянии и около 10% силикатное. Эти результаты означают, что на растворимость почвенного железа влияет гораздо больше физико-химических факторов, чем только состояние окристаллизованности. Среди исследованных нами почв, определенная корреляция между вытяжками и мессбауэровскими данными оказались только в почвах на красноцветных Пермских отложениях, где железо входило в состав трех основных форм. Часть в составе силикатных минералов и две несиликатные формы – частицы унаследованного гематита с хорошей сверхтонкой структурой в спектрах ЯГР при комнатной температуре и гетит в суперпарамагнитном состоянии с размером частиц меньше 10 нм. Вытяжка Мера-Джексона извлекала как гетит, так и гематит, а вытяжка Тамма в основном гетит, который также является кристаллическим, но находится в высокодисперсном рентгеноаморфном состоянии.

Таким образом, использование различных физических методов показывает, что физическая интерпретация действия вытяжек с использованием понятий окристаллизованности и аморфности является неудовлетворительной. Также не является определенной и точка зрения, что поскольку для всех объектов применяется один и тот же метод исследования, то допускается одна и та же неточность, и сами данные становятся сопоставимыми, так как такой подход лишает методы как физического, так и химического смысла. Мы больше согласны с точкой зрения Д.С. Орлова [6] на действие вытяжек, как на групповое действие. При этом под группой соединений понимается совокупность сходных по химическим свойствам веществ, содержащих железо, которое может быть извлечено из почвы действием общего растворителя. С точки

зрения группового подхода интенсивность извлечения железа вытяжкой Мера-Джексона отражает реакцию железосодержащих веществ в конкретном почвенном образце на изменение окислительно-восстановительных условий, вытяжка Тамма – комплексирующие свойства содержащихся в образце соединений железа, а вытяжки с использованием минеральных кислот – реакцию почвенного образца на изменение кислотности среды. На растворимость почвенного железа влияют строение и состав кристаллической решетки, степень гидратированности оксидов (гидроксидов) размер минеральных частиц, наличие примесей и замещений, и другие кристаллохимические особенности тех или иных соединений [11].

Описанные магнитные свойства почв приводят к выводу о том, что почвообразование сопровождается дифференциацией магнитных параметров по генетическим горизонтам. Моргун Е.Г. [9] проведено статистическое исследование результатов измерений магнитной восприимчивости почв одинакового типа, различающихся по мощности и глубине залегания горизонтов. Коэффициенты парной корреляции оказались значительно выше для образцов, взятых из генетических горизонтов, нежели в зависимости от глубины отбора образцов.

Профильные кривые  $\chi_r$ ,  $I_s$  и другие являются отражением внутрпочвенных процессов и могут быть использованы как объективные данные в целях почвенной диагностики [1, 11]. Уточним, какое влияние известные почвообразовательные процессы и, в первую очередь, процессы, изменяющие магнетизм соединений железа, оказывают на магнитные параметры почв, как связаны морфологические признаки почв с данными магнитных измерений. Для этого воспользуемся классификацией почвенных процессов Б.Г. Розанова [12]. Окраска почв с магнитными параметрами связана неоднозначно. Например, черную окраску горизонтов иногда связывают с содержанием некоторых соединений железа, в частности, магнетитом. Однако по величине  $\chi_r$  лишь немногие почвы превосходят (50–100) 10 Гс см/г. Если принять, что это значение  $\chi_r$  обусловлено магнетитом, то его в почве должно содержаться не более 0,02%. Методы измерения магнитных характеристик почвенных образцов весьма разнообразны и подробно обсуждаются в ряде монографий. Наиболее подходящим для исследований является пондентомоторный метод измерения восприимчивости и намагниченности имеющий название Фарадея – Сексмита, основанный на измерении силы, действующей на образец в неоднородном магнитном поле. Неоднородность магнитного поля реализована геометрией

специальных наконечников электромагнита. На созданной автоматизированной установке, в лаборатории ФТТ Ярославского государственного технического университета, произведены многократные измерения образцов почв и микроорганизмов растительного и животного мира, подтверждающие магнитоупорядоченность соединений железа.

Предложенный нами научный подход, основанный на пондетомоторном методе измерения магнитных характеристик, является наилучшим для достижения высокой точности результатов измерений, в которых исключено влияние экологических примесей к железу.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Иванов А.В., Карпачевский Л.О., Морозов В.В.** Магнетизм почв. Ярославль: ЯГТУ. 1995. 223 с.
2. **Суздаев И.П.** Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений. М.: Наука. 1988. 348 с.
3. **Бабанин В.Ф., Бакулин Л.М., Галанина Т.И.** Магнитные свойства наночастиц и нанопленок антиферро- и ферромагнетиков. *Тезисы докладов VIII Международной конференции "Мессбауэровская спектроскопия и ее применение"*. СПб.: НИИХ СПбГУ. 2002. 183 с.
4. **Зонн С.В.** Железо в почвах. М.: Наука. 1982. 208 с.
5. **Зонн С.В.** Железо в почвах. М.: Наука. 1982. 32 с.
6. **Гаррелс Р.М., Крайст И.Л.** Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир. 1968. 368 с.
7. **Залуцкий А.А., Бабанин В.Ф., Морозов В.В.** Изоморфные замещения и другие магнетоминералогические особенности соединений железа в зоне гипергенеза. *Вестн. ЯГТУ*. 2000. Вып. 3. С. 86-92.
8. **Бабанин В.Ф.** Магнитная восприимчивость некоторых почв Европейской части СССР. *Вестн. МГУ. Сер. Биология почвоведения*. 1971. № 4. С. 121-124.
9. **Алексеев А.А., Моргун Е.Г.** Экспертная практика. М.: МВД. 1996. С. 144-160.
10. **Бабанин В.Ф., Пухов Д.Э., Васильев С.В.** В кн.: Минералы почв: генезис, география, значение в плодородии и экологии. М.: МГУ. 1996. 144-160 с.
11. **Морозов В.В.** Изоморфные замещения и другие магнетоминералогические особенности соединений железа в зоне гипергенеза. Дисс. ... д.ф.-м.н. М.: МГУ. 2006. 250 с.
12. **Розанов Б.Г.** Морфология почв. М.: МГУ. 1983. 320 с.

## REFERENCES

1. **Babanin V.F., Trukhin V.I., Ivanov A.V., Karpachevskiy L.O., Morozov V.V.** Soil magnetism. Yaroslavl: YGTU. 1995. 223 p. (in Russian).
2. **Suzdalev I.P.** Gamma-resonance spectroscopy of proteins and model compounds. M.: Nauka. 1988. 348 p. (in Russian).
3. **Babanin V.F., Bakulin L.M., Galanina T.I.** Magnetic properties of nanoparticles and nanofilms of antiferro- and ferromagnets. *Abstract book of VIII-th International conference "Messbauer's spectroscopy and its application"*. SPb.: NIIX SPbGU. 2002. 183 p. (in Russian).
4. **Zonn S.V.** Iron in soils. M.: Nauka. 1982. 208 p. (in Russian).
5. **Zonn S.V.** Iron in soils. M.: Nauka. 1982. 32 p. (in Russian).
6. **Garrels R.M., Kraist I.L.** Solutions, minerals, balance. M.: Mir. 1968. 368 p. (in Russian).
7. **Zalutskiy A.A., Babanin V.F., Morozov V.V.** Isomorphous substitutions and other magnetomineralogical features of iron compounds in the hypergenesis zone. *Vestn. YGTU*. 2000. N 3. P. 86-92 (in Russian).
8. **Babanin V.F.** Magnetic susceptibility of some soils of European part of the USSR. *Vestn. MGU. Ser. Biology of Soil Science*. 1971. N 4. P. 121-124 (in Russian).
9. **Alekseev A.A., Morgun E.G.** Expert practice. M.: MVD. 1996. P. 144-160 (in Russian).
10. **Babanin V.F., Pukhov D.E., Vasiliev S.V.** In book Soil minerals: genesis, geography, value in fertility and ecology. M.: MGU. 1996. 144-160 p. (in Russian).
11. **Morozov V.V.** Isomorphous substitution and other magnetomineralogical features iron compounds in the supergene zone. Dissertation for doctor degree on physical and mathematical sciences. M.: MGU. 2006. 250 p. (in Russian).
12. **Rozanov B.G.** Soil morphology. M.: MGY. 1983. 320 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 29.06.2016

Принята к опубликованию 13.06.2017

Received 29.06.2016

Accepted 13.06.2017