

ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫЕ АГРЕГАТЫ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОЧВ (ЧУМРА, ЦЕНТРАЛЬНАЯ АНАТОЛИЯ, ТУРЦИЯ)

*Шеин Е.В.¹, Ерол С.А.², Милановский Е.Ю.¹,
Микайылов Ф.Д.³, Коновалова Н.С.⁴, Шалдыбин М.В.^{5,6},
Лопушняк Ю. М.⁶, Харитонова Г.В.⁷*

¹ факультет почвоведения МГУ, г. Москва,

² Высший образовательный колледж Чумра
университета Сельджук, Турция, Чумра-Конья

³ Сельскохозяйственный факультет университета Сельджук,
Турция, Конья

⁴ ИТИГ ДВО РАН, г. Хабаровск,

⁵ ТомскНИПИнефть, г. Томск,

⁶ Томский политехнический университет, г. Томск,

⁷ ИВЭП ДВО РАН, г. Хабаровск, gkharitonova@mail.ru

Ключевые слова: карбонаты, глинистые минералы, карбонатные глинисто-солевые микроагрегаты, аллювиальные карбонатные почвы

Введение

Аллювиальные карбонатные почвы – основа пахотного фонда Центральной Анатолии, при наличии воды для орошения они активно используются в сельском хозяйстве. Известно, что аллювиальные почвы относятся к числу слаборазвитых и наиболее уязвимых к антропогенному воздействию почв. Однако процессы, определяющие их эволюцию, остаются недостаточно изученными, а экологически безопасное их использование недостаточно разработанным.

Работы по оценке агрофизического состояния орошаемых (орошение капельное) аллювиальных карбонатных почв района Чумра (Центральная Анатолия, Турция) позволили выделить ряд их важных, агрофизически ценных свойств и особенностей. Исследуемые почвы при тяжелом гранулометрическом составе, низком содержании органического вещества и слабо выраженной агрегатной структуре (отсутствие агрегатов агрономически ценных размеров) имеют высокую пористость и характеризуются устойчивостью поровой структуры и водопроводящих путей [4]. Так коэффициент фильтрации для исследуемых почв составил 250–360 см/сут. Почвы близкого

гранулометрического состава (легкая – средняя глина) характеризуются весьма низкими (3–7 см/сут) коэффициентами фильтрации. При изучении скорости впитывания почвы показали и весьма слабое уменьшение скорости впитывания. С чем связано такие агрофизически ценные свойства аллювиальных карбонатных почв Чумры пока до конца не ясно. Возможно, это связано с их повышенной микроагрегированностью, а она (микроагрегированность) в свою очередь определяется минералогическим составом почв: их минерального скелета и тонкодисперсных фракций [1].

Цель данной работы – анализ структуры аллювиальных карбонатных почв на микроуровне.

Задачи – (1) анализ минералогического состава почв; 2 – анализ строения и состава агрегатов на микроуровне с помощью методов растровой электронной микроскопии. В работе представлены также данные энергодисперсионного анализа.

Объекты и методы

Район исследования, Чумра (Çumra), расположен в Центральной Анатолии, в провинции Конья, в центральной части Турции между 37° и 38° в.д. и 33° и 34° с.ш. на высоте 1013 м над ур. м. Площадь района составляет около 172 тыс. га. Это горно-холмистая местность с плакорными формами рельефа, на которых издавна ведется сельское хозяйство.

Климат района Чумра континентальный: жаркое и сухое лето, холодная и малоснежная зима. Средняя годовая температура составляет около 11.8°C, при минимальной и максимальной температурах –1.5 и 26.1°C. Среднегодовая сумма осадков – 306 мм. В последние годы по сравнению с предыдущими количество осадков заметно уменьшилось (233 мм в 2007 г.).

Почвенный разрез был заложен на опытном участке сельскохозяйственного факультета университета Сельджук (г. Конья). Почвы опытного участка аллювиальные карбонатные. Профиль заложенного разреза представлен следующими горизонтами (описание сделано зимой 2011 г.).

А пах (0-38 см) – старопахотный, желтовато-бурый, тяжелосуглинистый (илогато-пылеватый, много лессовых пылеватых частиц), влажный, отмечается потемнение в верхней (0–10 см) части,

рыхлый, переход по плотности и твердости резкий (за счет пахоты весьма заметный).

В1 (38–62 см) – бурый, уплотнен, суховатый, в нижней части небольшие (до 1–2 мм) выцветы карбонатов, переход к нижележащему горизонту по цвету, наличию и крупности карбонатных выделений, граница резкая.

В са (62–100 см) – светлее предыдущего, скопления карбонатов (размером до 10 мм), очень плотный, наблюдаются отдельные призматические педы.

Гранулометрический состав образцов был определен лазерно-дифракционным методом на приборе Analysette 22 (FRITSH, Германия) с предварительной обработкой образцов ультразвуком в дистиллированной воде (диспергатор Branson 250 W 20 кГц) [11]. Определение С и N проведено на анализаторе твердых проб Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия).

Минералогический состав определяли в образцах почвы в целом и в их илистой фракции (<2 мкм) [9]. Для анализа были взяты образцы из верхней части профиля на глубину промачивания почвы при капельном орошении: гор. А пах (слой 0–5 см) и В1 (слой 40–50 см). Для определения минералов использован рентгеновский дифрактометр “RIGAKU ULTIMA IV” (Rigaku Corporation, Япония). Съемка рентгенограмм в геометрии Брега-Брентано. Параметры съемки: анод Cu, напряжение рентгеновской трубки 40 кВ, ток 30 мА, мощность 1.2 кВт. Углы съемки (2Θ) от 3° до 90° при анализе почвы в целом и до 65° при анализе илистой фракции. Скорость съемки $1^\circ/\text{мин}$ с шагом 0.02° . Подготовка образцов к рентгендифрактометрическому анализу включала дробление (щечковая дробилка “Pulverisette 1”, FRITSCH, Германия) и измельчение (прецизионная планетарная микромельница “Pulverisette 6”, FRITSCH, Германия). Полученный порошок запрессовывали в специальные кюветы. Препараты илистой фракции запрессовывали без измельчения, снимали в воздушно-сухом (20°C) состоянии и после насыщения этиленгликолем. Минимальная доля определяемого минерала 1 %, погрешность определения 5–10 отн. %.

Рентгендифрактометрическое определение минералогического состава образцов почвы в целом и их илистых фракций было дополнено электронно-микроскопическими исследованиями (РЭМ анализ) на растровом электронном микроскопе VEGA 3 LMN (TESCAN, Чешская Республика). Для съемки образцы почв были

подготовлены методом просыпки, напыление С и Pt, увеличение до 20000. При съемке образцов для анализа фаз с высоким атомным числом дополнительно к детектору вторичных электронов (SE-детектор) был использован детектор обратно отраженных электронов (BS-детектор). При получении изображений с помощью BS-детектора фазы с высоким средним атомным числом отражаются в контрасте более ярко по сравнению с фазами с меньшим атомным числом. Для анализа элементного состава наиболее репрезентативных участков использовали энергодисперсионный спектрометр “INCA Energy 350”, Oxford, Великобритания (РСМА анализ). В общей сложности было получено более 500 фотографий.

Результаты и обсуждение

Анализ минералогического состава показал, что верхняя часть профиля аллювиальной карбонатной почвы (до глубины 50 см) характеризуется высоким содержанием карбонатов, представленных кальцитом (рис. 1), и близким распределением как каркасных, так и слоистых минералов (табл. 1). Содержание кальцита достигает 25%, что практически совпадает (с точностью до ошибки определения) с данными анализа углерода карбонатов [4]. Содержание каркасных минералов (кварц и полевые шпаты) не превышает содержания слоистых (36 и 39% соответственно). Высокое содержание в почвах слоистых минералов определяет их тяжелый гранулометрический состав почв: содержание глины, пыли и песка составляет 45, 54 и 1% соответственно.

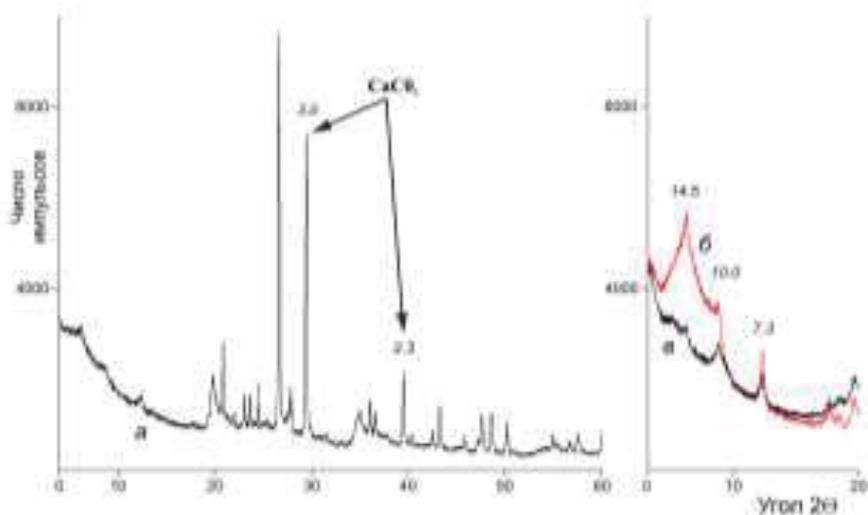


Рис. 1. Рентгендифрактограммы образцов аллювиальной карбонатной почвы в целом (а) и ее илистой фракции до (б) и после насыщения этиленгликолем (в), гор. Апах (слой 0–5 см)

Таблица 1. Минералогический состав аллювиальной карбонатной почвы, %.

Горизонт, глубина, см	Каркасные минералы						Слоистые минералы					Соли
	Q	Полевые шпаты				Ch	I	IS	S	K	Ca	
		Al	An	Or	M							
Почва в целом												
Апах 0–5	24.0	3.8	3.3	3.6	1.1	5.3	20.2	6.6	1.6	4.9	25.6	
В1 40–50	23.5	5.3	2.9	3.2	1.3	4.8	20.9	7.2	1.9	4.7	24.3	
Илистая фракция												
Апах 0–5	0	0	0	0	0	7.2	43.2	33.2	5.9	10.5	0	
В1 40–50	0	0	0	0	0	4.9	49.5	30.8	4.1	10.7	0	

Примечание. Q – кварц, Al – альбит, An – анортит, Or – ортоклаз, M – микроклин, Ch – хлорит, I – иллит, IS – иллит-смектит, S – смектит, K – каолинит, Ca – кальцит.

Известно, что неблагоприятные фильтрационные свойства почв тяжелого гранулометрического состава определяются не столько содержанием в них глины, сколько содержанием в ней набухающей фазы, главным образом смектитов [2, 3]. Как показал анализ исследуемой почвы, в составе илистой фракции преобладают иллиты (43–49%) – минералы не набухающей фазы, содержание смектитов невелико (4–6%), содержание не глинистых минералов (кварц, полевые шпаты, кальцит) не превышает пределов погрешности метода 1–2%. При этом содержание иллит-смектитов достигает 30%. Повидимому, процессы иллитизации, характерные для почв аридных территорий, приводят к существенному росту содержания иллит-смектитов и снижению способности почв к набуханию.

Дополнительное влияние на формирование благоприятных фильтрационных свойств верхней части профиля аллювиальных карбонатных почв может оказывать педогенный кальцит [7, 8]. О наличии микроформ последнего могут свидетельствовать высокие содержания кальцита по всему профилю, а не только в нижней его части, характеризующейся выцветами и скоплениями карбонатов (см. описание разреза). Известно, что педогенный кальцит имеет размеры 0.3–1(2) мкм, участвует в составе глинистой плазмы, кутан и отдельных ультрамикроагрегатов на поверхности зерен каркасных минералов и микроагрегатов почвы, формирует водоустойчивую

микроструктуру почв [5–6, 10, 12, 13]. Первичный кальцит, унаследованный от породы, имеет преимущественно крупно пылеватые размеры.

Действительно, как показал РЭМ анализ, исследуемые почвы при отсутствии агрегатов агрономически ценных размеров характеризуются высокой микроструктуренностью, кальцит сосредоточен в составе микроагрегатов, микрокристаллы кальцита встречаются единично. Так, в гор. Апах. наиболее представительными являются микроагрегаты размером 100–200 мкм (рис. 2а). Микроагрегаты округлые пористые, поры сквозные (рис. 2б, в). В гор. В1 с падением содержания органического вещества (с 1 до 0.5 % $C_{орг}$) число микроагрегатов падает, меняется их форма и уменьшается размер наиболее представительной фракции до 25–100 мкм (рис. 2д). Микроагрегаты в гор. В1 остроугольной формы, рыхлые (рис. 2е, ж) и, по-видимому, менее прочные.

При съемке образцов с предварительным их напылением углеродом на поверхности микроагрегатов было четко зафиксировано образование глинисто-солевых ультрамикроагрегатов с высокой долей кальцита. Ультрамикроагрегаты (рис. 2б, в, з) как и кристаллический кальцит (рис. 2г) диагностируются по яркому отражению в контрасте: среднее атомное число кальцита выше, чем силикатной матрицы и углеродной пленки. Кальцитовый состав глинисто-солевых ультрамикроагрегатов подтверждается данными энергодисперсионного РСМА-анализа (рис. 3б, в, е). Содержание в них Са и Si (атомные проценты) близкое, алюмосиликатная основа согласно соотношению $Si:Al = 2:1$ представлена минералами смектитовой группы. Сами микроагрегаты также содержат кальций, но его существенно меньше соотношение Са:Si составляет 1:10 (рис. 3а, д). Fe-содержащие глинисто-солевые образования также диагностируются при съемке с BS-детектором (рис. 2з, стрелка). Но они более яркие (больше среднее атомное число), встречаются реже, имеют другую форму, соотношение в них Si к Al существенно меньше (1.2–1.3), чем в кальцитовых.

Съемка образцов при напылении их платиной не позволяет без РСМА анализа диагностировать по отражению в контрасте кальцит и выделения карбонатных глинисто-солевых ультрамикроагрегатов (рис. 4), поскольку по сравнению с Pt разница величин средних атомных чисел кальцита и силикатной матрицы незначительна.

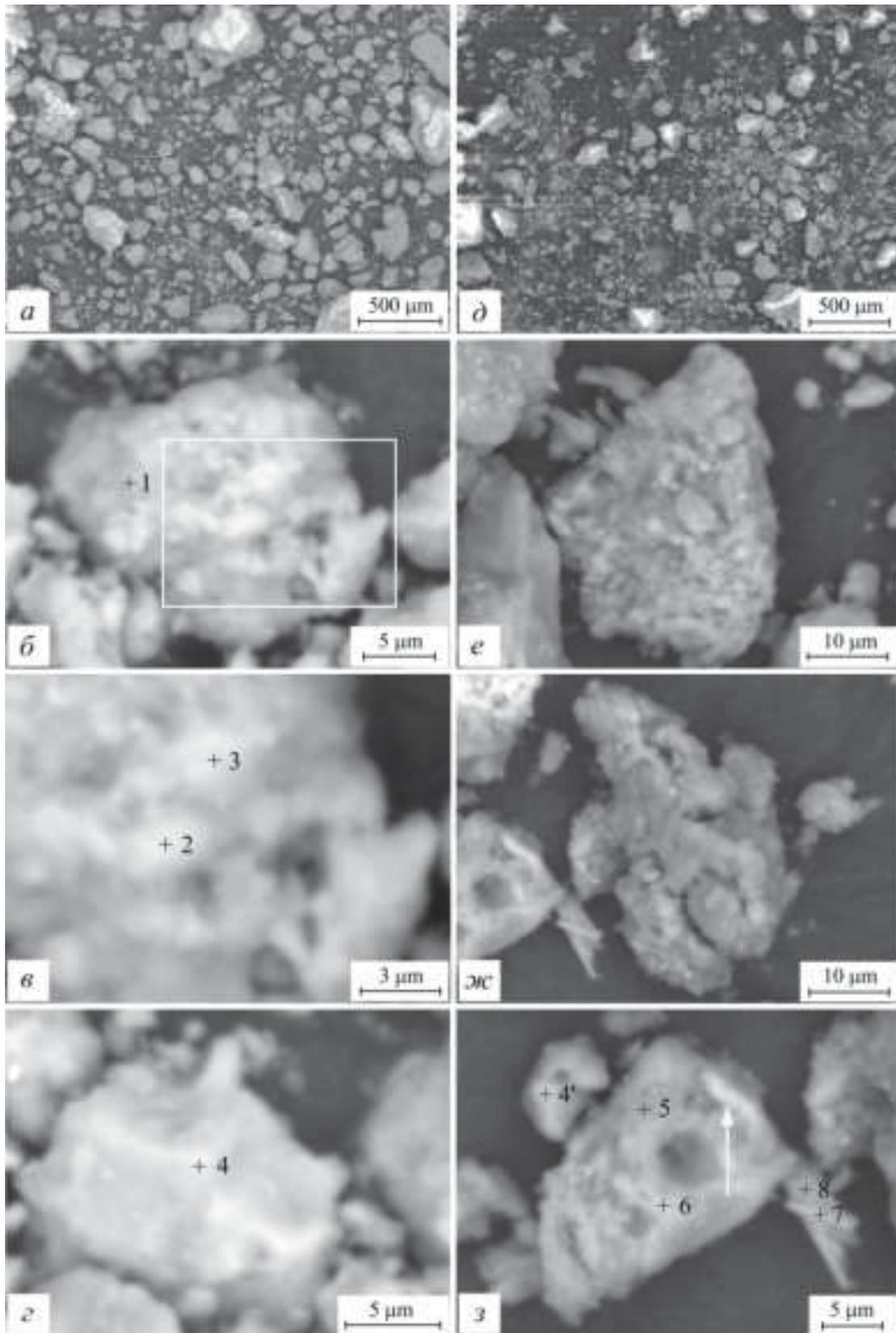


Рис. 2. Микрофотографии образцов аллювиальной карбонатной почвы: гор. А пах (а–г). гор. В1 (д–з). Точки 1–8 – точки, в которых проведен РСМА анализ (см. рис. 3). Рамка – выделенный фрагмент приведен ниже, стрелка – железистые выделения (РЭМ, BS-детектор, напыление С)

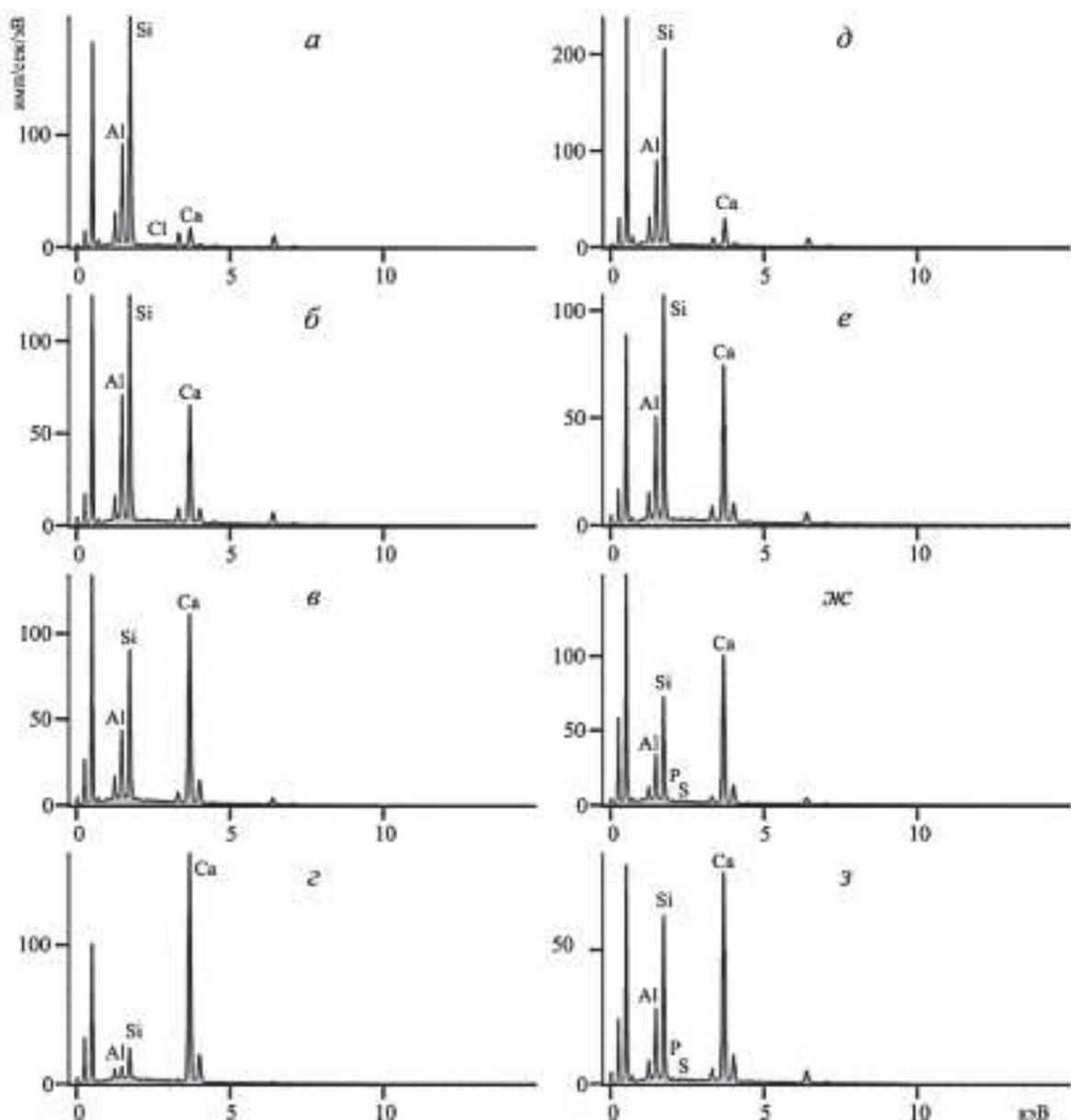


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры образцов аллювиальной карбонатной почвы: *а–з* – РСМА анализ точек 1–8 соответственно на рис. 2 (остальные пояснения в тексте)

Однако использование Pt-напыления позволяет оценить морфологию и структуру микроагрегатов, морфологию и упаковку слагающих их частиц, характер и размер пор в микроагрегатах. Так, поры в микроагрегатах сквозные, диаметр пор составляет 3–10 мкм (рис. 4*а*, *б*, *д*, *е*). Преимущественная упаковка глинистых частиц в микроагрегатах плоскость–плоскость со сдвигом. Кальцитовые глинисто-солевые ультрамикроагрегаты (по форме ромбоэдрические и слегка округлые) покрывают поверхность микроагрегатов (рис. 4*в*). Единично они встречаются и на зернах кварца (рис. 4*з*).

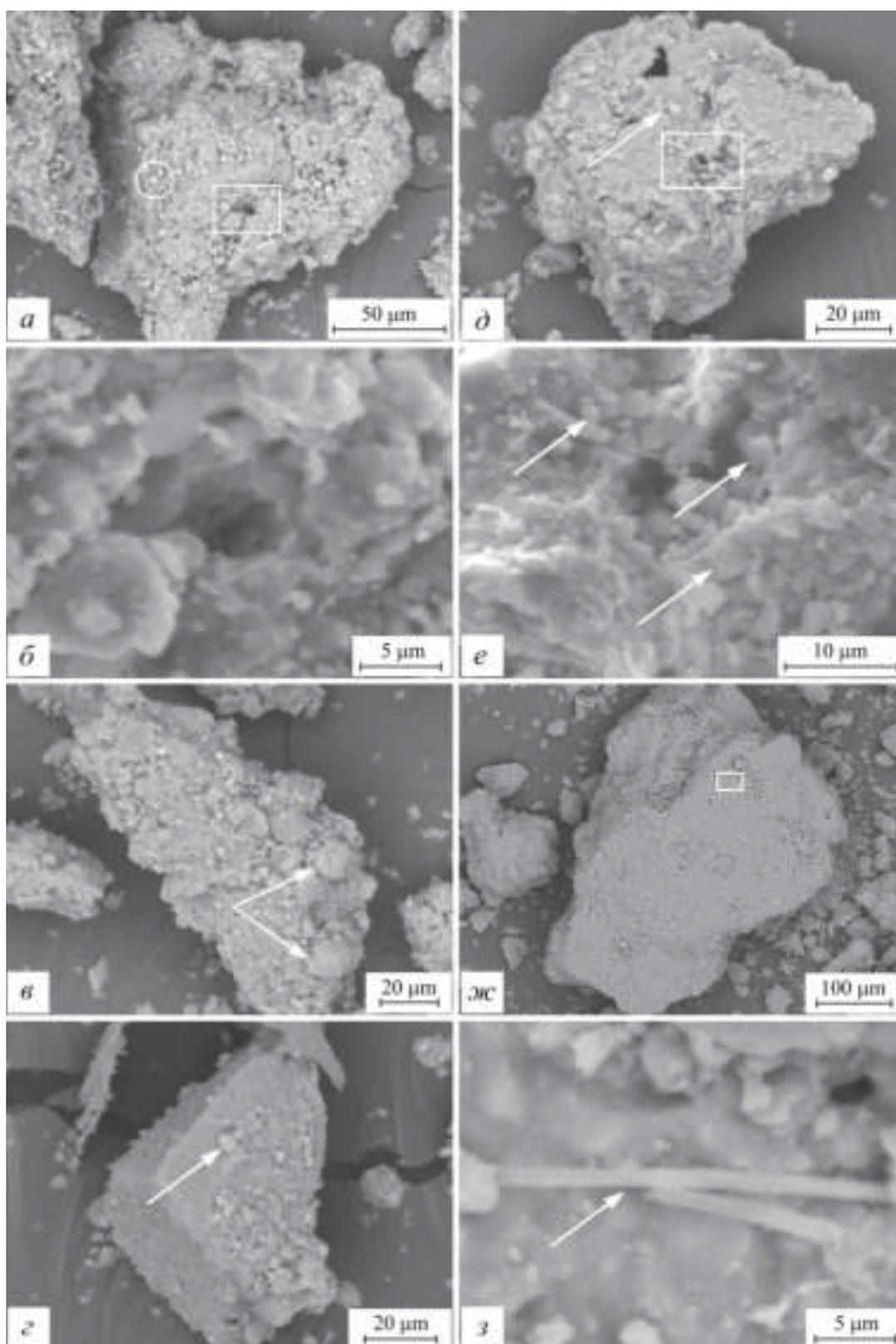


Рис. 4. Микрофотографии образцов аллювиальной карбонатной почвы: гор. А пах (а–г), гор. В1 (д–з). Рамки – выделенные фрагменты приведены ниже, стрелки – кальцитовые глинисто-солевые ультрамикрoагрегаты, окружность – участок повышенного содержания Au (РЭМ, BS-детектор, напыление Pt)

Обнаруженные в образцах единичные микрокристаллы кальцита представлены преимущественно зернами ромбоэдрической формы с относительно четкими ребрами и гранями размером 15–20 мкм (рис. 2, т. 4 и 4¹). Состав кутаны на поверхности зерен соответствует составу глинистой основы ультрамикроагрегатов (рис. 3з). В гор. В1 помимо ромбоэдрических выделений кальцита были отмечены его выделения игольчатой формы 5–25 мкм длиной и 0.5–1 мкм шириной (рис. 2з, точки 7, 8; рис. 4ж, з), содержащие P, S и Fe (рис. 3 ж, з). Последнее может свидетельствовать об их биогенном, возможно микробиальном происхождении [6]: исследуемые почвы характеризуются высокой численностью, биоразнообразием и активностью микробного сообщества [4]. Кроме того, были обнаружены пластинчато (из отдельных пластин) упакованные кристаллы кальцита (рис. 5) с высоким содержанием смектитовой фазы (Ca:Si = 10:1, Si:Al = 2:1). Размер их составляет 40–60 мкм, толщина пластин 0.5–2 мкм.

На следующем рис. 6 представлена фотография контактной зоны зерна кварца и глинистых частиц в микроагрегате. Как следует из энергодисперсионных спектров, место контактов характеризуется наибольшим содержанием кальцита (Ca:Si = 1:2) и смектитовым составом глинистых частиц (Si:Al = 2:1). На удалении от места контакта (~10 мкм) содержание кальцита резко падает (Ca:Si = 1:10), на кварцевом зерне отмечаются только его следы. Из чего с большой долей вероятности следует, что смектит-кальцитовые образования, как и кальцитовые глинисто-солевые ультрамикроагрегаты являются скрепляющим структурным элементом микроагрегатов и определяют устойчивость поровой структуры почвы.

Дополнительно при съемке образцов BS-детектором помимо выделений кальцита были обнаружены характерные для аллювиальных почв акцессорные минералы рутил и циркон (рис. 7а, б), фосфаты редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd) (рис. 7в, г), в следовых количествах диагностируются Th (примесь к фосфатам РЗЭ) и Au (до 0.05 ат.%) (рис. 4а). Рутил TiO_2 и циркон $ZrSiO_4$ представлены зернами размером 40–50 мкм. Размер микровключений фосфатов РЗЭ составляет 5 мкм и менее.

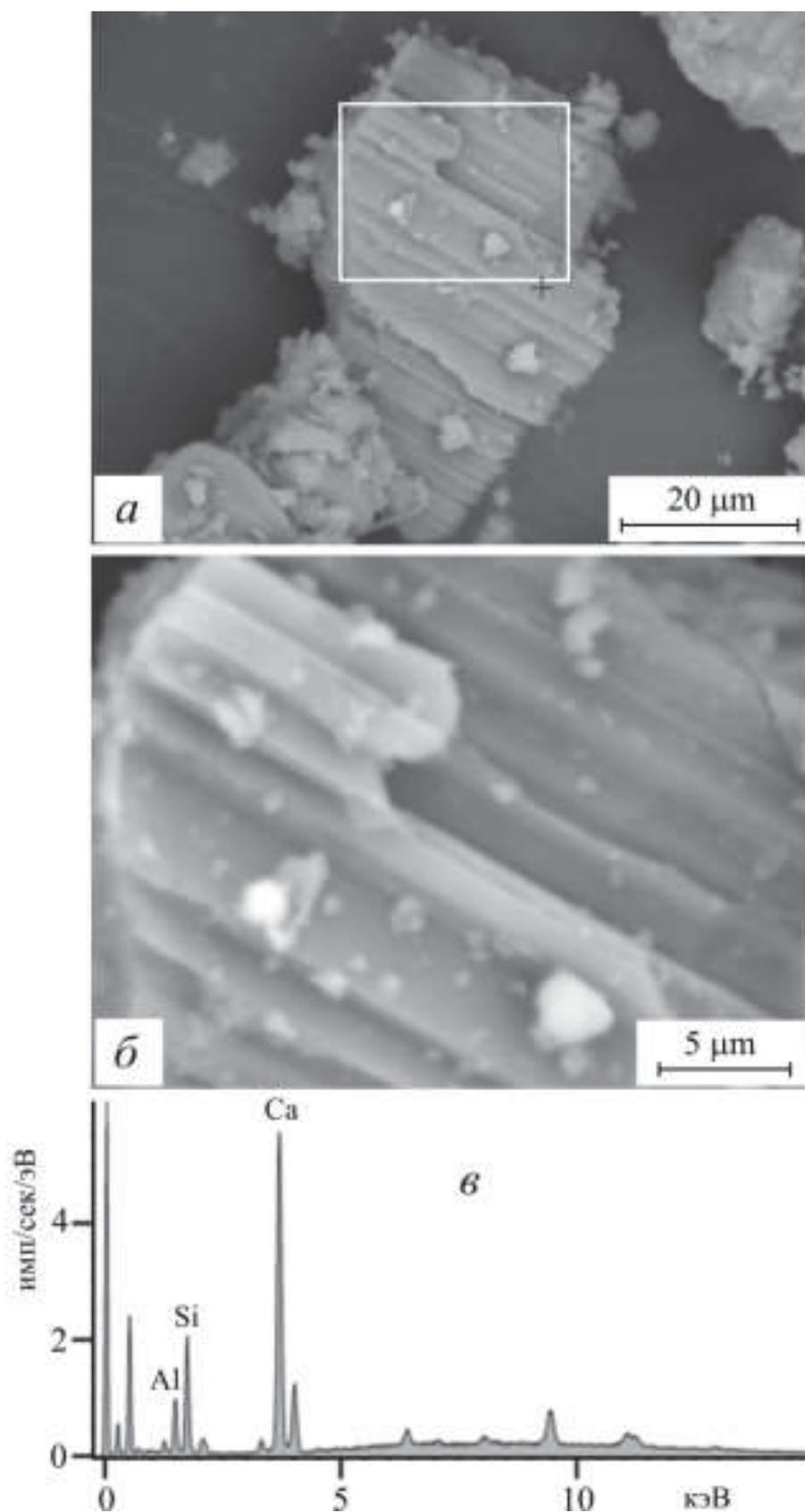


Рис. 5. Микрофотография микрокристалла пластинчато упакованного кальцита из гор. В1 (а, б) и энергодисперсионный спектр (в) в точке (+). Рамка – увеличенный фрагмент приводится ниже (РЭМ, BS-детектор, напыление Pt)

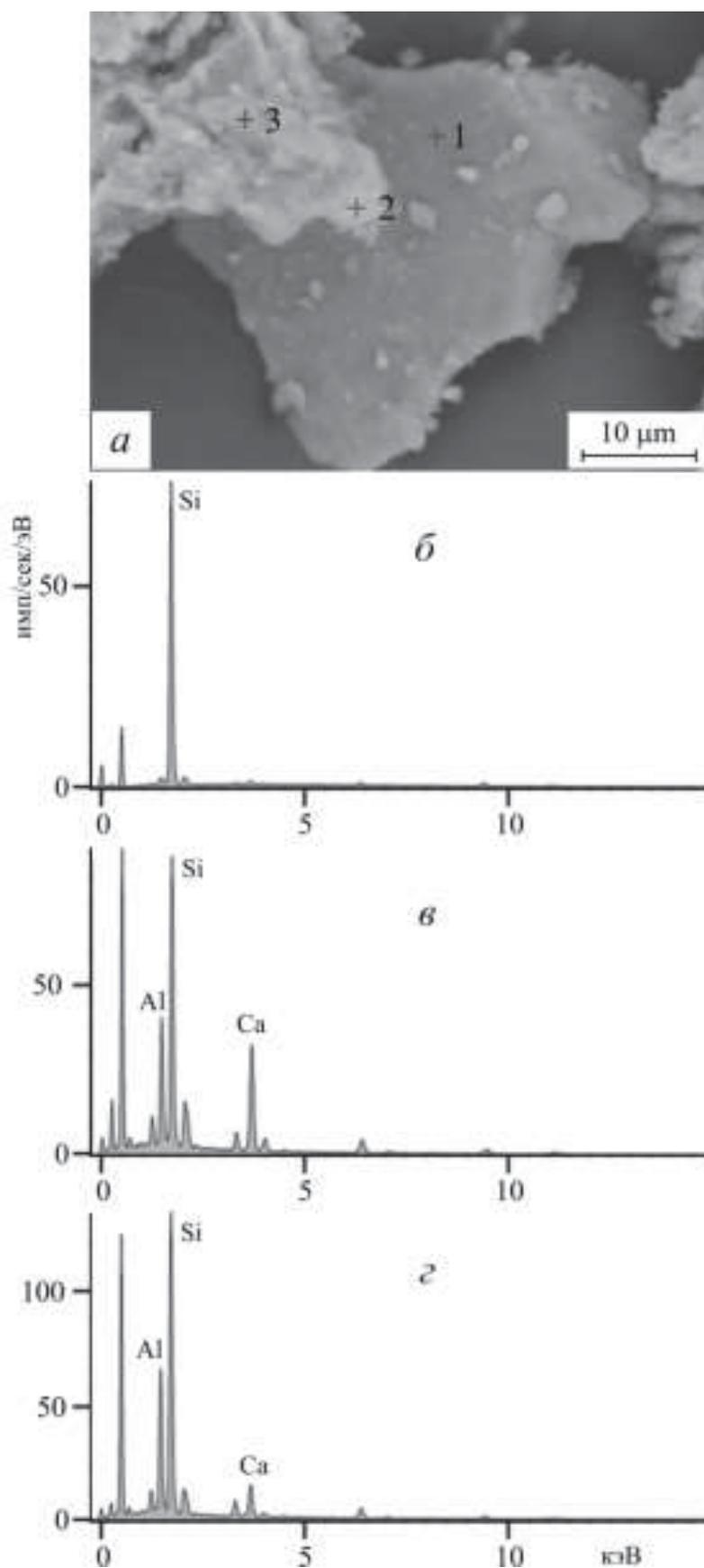


Рис. 6. Микрофотография контактной зоны зерна кварца и глинистых частиц в микроагрегате (а) и энергодисперсионные спектры (б–д) точек 1–3 соответственно

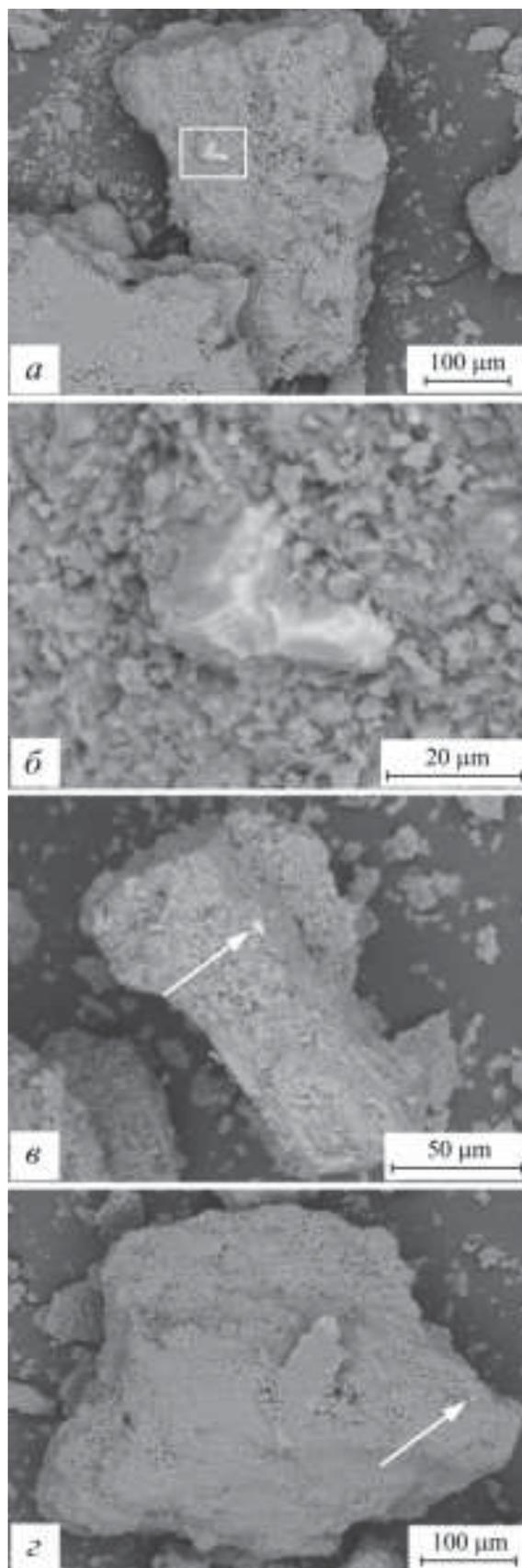


Рис. 7. Микрофотографии зерен циркона (а–б) и микровключений фосфатов редкоземельных элементов (в–з) (РЭМ, BS-детектор, напыление Pt)

Заключение

Методами рентгендифрактометрии, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа был изучен минералогический состав аллювиальных карбонатных почв (Чумра, Центральная Анатолия, Турция) и их илистых фракций, морфология и состав почвенных микроагрегатов и карбонатных выделений. Установлено, что почвы характеризуются высоким содержанием педогенного кальцита и слоистых минералов, которые определяют их тяжелый гранулометрический состав: содержание глины, пыли и песка составляет 45, 54 и 1% соответственно. В составе илистой фракции преобладают иллиты (43–49%) – минералы не набухающей фазы, содержание смектитов невелико (4–6%). Показано, что высокие фильтрационные свойства почв обусловлены процессами иллитизации, характерными для илистой фракции почв аридных территорий, и микроагрегации твердой фазы почв педогенным кальцитом с образованием кальцитовых глинисто-солевых ультрамикроагрегатов.

Литература

1. Седов С.Н., Шоба С.А. Методы исследования минерального скелета почв: оценка возможностей, применение к решению почвенно-генетических задач // Почвоведение. 1996. № 10. С. 1157–1166.
2. Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. Тула: Гриф и К, 2005. 336 с.
3. Теории и методы физики почв (под ред. Е.В. Шеина и Л.О. Карпачевского). М.: Гиф и К, 2007. 616 с.
4. Шейн Е.В., Ерол С.А., Милановский Е.Ю., Верховцева Н.В., Микайылов Ф.Д., Ер Ф., Ершахин С. Агрофизическая оценка аллювиальных карбонатных почв района Чумра (Центральная Анатолия, Турция) // Почвоведение. 2014. № 7. С. 837–841.
5. Шоба С.А., Турсина Т.В., Ямнова И.А., Растровая электронная микроскопия солевых новообразований почв // Биол. науки. 1983. № 3. С. 91–98.
6. Kovda I.V., Wilding L.P., Drees L.R. Micromorphology, submicroscopy and microprobe study of carbonate pedofeatures in a Vertisol gilgai soil complex, South Russia // Catena. 2003. V. 54. P. 457–476.

7. Mermut A.R., Arnaud R.J.St. A micromorphological study of calcareous soil horizons in Sas-katchewan soil // *Can. J. Soil Sci.* 1981. V. 61 P. 243–260.
8. Mermut A.R., Arnaud R.J.St. A study of microcrystalline pedogenic carbonates using submi-croscopic techniques // *Can. J. Soil Sci.* 1981. V. 61 P. 261–272.
9. Moore D.M., Reynolds R.C., Jr. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.* Oxford, New York: Oxford University Press, 1997. 378 p.
10. Rimmer D.L., Greenland D.J. Effects of calcium carbonate on the swelling behavior of a soil clay // *J. Soil Sci.* 1976. V. 27. P. 129–139.
11. Shein E.V., Milanovskii E.Yu., Molov A.Z. The effect of organic matter on the difference between particle-size distribution data obtained by the sedimentometric and laser diffraction methods // *Eurasian Soil Science.* 2006. V. 39. Suppl. 1. P. 194–204.
12. Sposito G.A. *The Surface Chemistry of Soils.* New York: Oxford University Press, 1984. 234 p.
13. Wang D., Anderson D.W. Pedogenic carbonate in Chernozemic soils and landscapes of south-eastern Saskatchewan // *Can. J. Soil Sci.* 2000. V. 80. P. 251–261.