

ДИАГНОСТИКА ЛИТОЛОГИЧЕСКОЙ ОДНОРОДНОСТИ ПОЧВЕННОГО ПРОФИЛЯ ПО ИНДЕКСНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ

Методические рекомендации



**ДИАГНОСТИКА ЛИТОЛОГИЧЕСКОЙ ОДНОРОДНОСТИ
ПОЧВЕННОГО ПРОФИЛЯ ПО ИНДЕКСНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ**

Методические рекомендации

**КАЗАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
2010**

УДК 631.4
ББК 26.31
Д 44

Печатается по решению Ученого совета ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых»

Авторы: А.Г. Корнилова, А.А. Шинкарев, Т.З. Лыгина, К.Г. Гиниятуллин.

Рецензенты:

доктор геолого-минералогических наук, профессор **А. И. Бахтин**
доктор геолого-минералогических наук, директор ФГУП ЦНИИгеолнеруд
Е. М. Аксенов

Д 44 **Диагностика литологической однородности почвенного профиля по индексным элементам /** А.Г. Корнилова, А.А. Шинкарев, Т.З. Лыгина, К.Г. Гиниятуллин. – Казань: Казанский университет, 2010. – 28 с.

В методических рекомендациях проводится анализ зарубежной литературы в части существующих подходов к диагностике исходной вертикальной однородности почвообразующей породы. Приведены примеры использования распределения Ti, Zr и Y и отношения их концентраций для оценки литологической однородности лесостепной почвы развитой на рыхлых отложениях. Для уверенной диагностики литологической однородности почвенного профиля по индексным элементам рекомендуется использовать специальные методы подготовки образцов к анализу либо использовать такой отбор профильных образцов, который позволяет статистически оценивать достоверность показателей. Для качественной интерпретации профильного распределения Ti, Zr и Y рекомендуется не ограничиваться одним способом вскрытия образца.

Для научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области почвоведения, геохимии, аналитической химии, охраны и рационального использования окружающей среды.

УДК 631.4
ББК 26.31

© Корнилова А.Г., Шинкарев А.А.,
Лыгина Т.З., Гиниятуллин К.Г., 2010
© Казанский государственный
университет, 2010

Содержание

Введение	4
1 Подходы к оценке литологической однородности исходной почвообразующей породы	6
1.1 Диагностика по гранулометрическому составу	6
1.2 Диагностика по минеральному составу	7
1.3 Диагностика по индексным элементам	9
2 Определение индексных элементов	10
3 Диагностика литологической однородности профиля целинного выщелоченного чернозема	13
3.1 Элементный анализ грубодисперсных частиц	13
3.2 Учет горизонтальной неоднородности почвенного профиля	16
3.3 Проверка соответствия изменения концентраций индексных элементов в почвенном профиле закону нормального распределения	17
3.4 Сопоставимость между различными процедурами извлечения индексных элементов из почвенной матрицы .	21
Заключение	22
Литература	24

Введение

Возраст почв оценивается сотнями и тысячами лет, тогда как их системное изучение началось немногим более ста лет назад. Поэтому одной из самых сложных проблем в почвоведении является получение информации о ненаблюдаемых процессах, которые привели к наблюдаемому пространственному строению почвенных индивидуумов.

Почвообразование стартует после того, как на земной поверхности отложилась рыхлая или обнажилась массивная горная порода и затем продолжается в течение долгого времени. Открытая органоминеральная неравновесная реагирующая система находится в состоянии постоянного изменения. Начальные почвы будут отличаться и от современных и от будущих почв. Результат почвообразования отраженный в свойствах современной почвы можно оценить только по отношению к некоторому прежнему состоянию. Оно может быть промежуточным и представлять собой эту же почву на более ранней стадии почвообразования. Самым же отдаленным эталоном будет исходная материнская порода, которая оказалась на земной поверхности в той начальной точке, когда внутренние и внешние факторы пришли в соприкосновение и затем стали изменяться в континууме времени.

Количественная характеристика почвы часто помогает нам оценить те изменения, которые, возможно, имели место в ходе ее развития, а иногда и описать последовательность процессов, которые могли бы привести почву к наблюдаемому состоянию. Сопоставление теоретически рассчитанных изменений с наблюдаемыми параметрами позволяет принять, уточнить или отвергнуть то или иное из многочисленных предположений, составляющих наши представления о происхождении почвы. Однако, чтобы конструирование педогенеза не было произвольным, абсолютно необходимо установить (доказать) литологическую однородность почвенной толщи и определить ее начальное состояние. Если будут получены четкие свидетельства того, что почвенный индивидуум сформировался в едином и относительно однородном отложении, то хорошей первой аппроксимацией начального состояния почвенной системы до развития почвы *in situ* будет горизонт С, который лишь в этом случае может рассматриваться как «материнская порода». В любом другом случае нельзя анализировать факторы дифференциации почвообразующей породы на генетические

горизонты в рамках общепринятой «А-В-С модели» и, любые способы расчета степени дифференциации почвенного профиля (методы прямого сравнения, стабильного компонента, изообъемного сравнения и др.), строго говоря, некорректны.

Хорошо известно, что причины стратификации рыхлых почвообразующих пород могут быть самыми различными (Розанов, 2004; Chittleborough, 1992; Phillips, 2001, 2004) и явление литологической неоднородности почвенного профиля становится в этом случае не просто вероятным, а вполне обычным (Lorz, Phillips, 2006; Lorz, 2008). Однако вполне очевидное требование реконструкции исходной породы специальными методами до анализа результирующего почвенного профиля, не вызывая ни у кого возражений, до сих пор носит по преимуществу декларативный характер, поскольку учитывалось только в ряде специальных работ. В обычной же практике почвенных исследований заключения об исходной вертикальной однородности (неоднородности) конкретной почвообразующей породы, по-прежнему, чаще всего делаются на основании полевых морфологических описаний. Однако круг почвенных объектов, к результатам химического анализа которых приложим интерпретационный потенциал классической «А-В-С модели», может быть определен только при последовательном соблюдении этого требования. Поэтому оно должно обязательно учитываться при выборе способов решения не только фундаментальных проблем, например, оценки изменения почвы в ходе развития, но и прикладных задач, например, при оценке загрязнения почвенного профиля тяжелыми металлами или при исследовании вертикальной миграции токсических элементов.

В данных методических рекомендациях систематизированы основные подходы к оценке исходной вертикальной однородности почвообразующей породы принятые в мировой исследовательской практике и приведены примеры использования метода отношений концентраций стабильных компонентов для оценки литологической однородности лесостепной почвы развитой на рыхлых отложениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-04-00952).

1 Подходы к оценке литологической однородности исходной почвообразующей породы

1.1 Диагностика по гранулометрическому составу

Элювиально-иллювиальная дифференциация профиля преимущественными потоками влаги представляет собой широко распространенное явление. Процессы выноса и аккумуляции продуктов разрушения и преобразования в конечном итоге приводят к перераспределению тонкодисперсных частиц и появлению систематических различий в их содержании между горизонтами. Если допустить, что фракции песка и пыли остаются неподвижными и выветриваются с одинаковыми скоростями, то пересчет результатов гранулометрического анализа на безглинистую (без частиц <2 мкм) и бескарбонатную основу элиминирует влияние внутрипочвенного перемещения тонкодисперсных частиц и карбонатов на гранулометрический состав (ГС) (*Barshad, 1965; Brewer, 1976*). Это, в свою очередь, позволяет аппроксимировать ГС исходных отложений. Тогда резкие изменения относительного содержания безглинистых и бескарбонатных фракций песка и пыли (т.е. частиц размером 2000-2 мкм) между двумя горизонтами будут указывать на литологическую неоднородность. Например, в одной из работ (*West et al., 1988*) различия в содержании одной или нескольких фракций песка и пыли между горизонтами интерпретировались как смена пород, если они превышали 25%. Принималось, что такое относительное различие больше, чем вероятные средние ошибки определения содержания размерных фракций частиц в пределах горизонта (*Wilding, Drees, 1983*).

Критерии, по которым проводилась оценка литологической однородности почвенных профилей этим методом, были достаточно разнообразными. Помимо содержания конкретных размерных фракций использовались и их отношения: грубый песок/тонкий песок (*Beshay, Sallam, 1995*), тонкий песок/общий песок, средний песок/общий песок (*Gamble et al., 1970; Cabrera-Martinez et al., 1989*), пыль/песок (*Busacca, Singer, 1989*), песок/пыль (*Stolt et al., 1993; Tsai, Chen, 2000*). В особенно детальном исследовании для уверенного выделения в почвенных профилях границы между отложениями эолового и речного происхождения использовался сложный комплекс показателей гранулометрического состава песка (*Shaw et al., 2004*). Кроме

содержания фракций песка с размером частиц 1000-2000 мкм, 500-1000 мкм, 250-500 мкм, 100-250 мкм, 50-100 мкм и отношения крупного песка к очень тонкому песку использовались и такие характеристики распределения песчаных частиц по крупности, как среднее, среднеквадратичное отклонение, асимметрия и эксцесс.

Несмотря на известную простоту, метод оказался весьма полезным (*Karathanasis, Macneal, 1994; Beshay, Sallam, 1995; Schaetzl, 1998; Tsai, Chen, 2000*). Например, именно с помощью этого метода было убедительно показано, что отнюдь не все песчано-суглинистые границы в почвенных профилях являются седиментологическими по происхождению, даже когда граница обнаруживается на глубине более 50 см (*Cabrera-Martinez et al., 1989*).

Ограничения метода вытекают из начальных допущений. Транспорт песка или пыли в почвенном профиле маловероятен. Однако в кислых средах слюда и полевой шпат выветриваются намного быстрее, чем кварц. Потому при этих почвенных условиях кварц будет концентрироваться в поверхностных горизонтах. Большие по размеру зерна кварца выветриваются медленнее, чем фракции пыли. Поскольку удельная поверхность частиц песка меньше, чем частиц пыли, то скорость процессов десиликации пылевой фракции кварца всегда больше, чем песчаной (*Drees et al., 1989*). Это предполагает, что для почв, состоящих из разнообразных минералов, ГС, рассчитанный на безглинистую основу, может оказаться не вполне надежным показателем литологической однородности профилей.

1.2 Диагностика по минеральному составу

В свое время предпринимались многочисленные попытки систематизировать минералы тяжелой ($>2.96 \text{ г/см}^3$) фракции почвенного мелкозема ($<2000 \text{ мкм}$) по их устойчивости к любым условиям выветривания (*Marshall, Haseman, 1942; Haseman, Marshall, 1945; Barshad, 1965; Brewer, 1976; Miltner, Fitzpatrick, 1989*). В настоящее время к наиболее стойким и наименее подверженным внутрипочвенному транспорту минералам принято относить: циркон, рутил, ксенотим, турмалин и кварц. Относительно недавно (*Tejan-Kella et al. 1991a; 1991b*), методами растровой электронной микроскопии и микрозондового анализа изучались особенности выветривания циркона и рутила в сочетании подзолов с разным относительным возрастом. Было обнаружено, что частицы циркона проявляют такие физические характеристики (например, имеют чистые и гладкие поверхности), ко-

торые свидетельствуют о меньшем его химическом выветривании во время педогенеза, по сравнению с рутилом. На основании статистического анализа десяти микроструктурных особенностей тяжелых минералов авторы пришли к выводу, что циркон был самым стойким к выветриванию минералом, вслед за силлиманитом и шпинелью.

Выбор минералов, стойких к химическому выветриванию, был положен в основу метода оценки однородности почвенного профиля путем сравнения отношений их концентраций (*Haseman, Marshal, 1945*), например, циркон(%) / турмалин(%), циркон(%) / рутил(%), циркон(%) / рутил+турмалин(%). Принимается, что если отношения содержаний стабильных минералов не изменяются с глубиной, то материнская порода с высокой вероятностью вертикально однородна. По мере того, как другие минеральные формы будут разрушаться, устойчивые минералы должны концентрироваться. При допущении, что абсолютные массы стабильных минералов не изменились в процессе формирования конкретного почвенного профиля, по ним могут быть рассчитаны другие изменения (например, потеря менее устойчивых к выветриванию минералов, таких как полевые шпаты).

Технические ограничения обусловлены тем, что в ряде случаев становится трудно обеспечить необходимый минимум подсчетов частиц, чтобы достигнуть приемлемого уровня статистической значимости. В свое время было рассчитано (*Brewer, 1976*), что когда почвы содержат только малые количества минерала (например, 0.5% любой соответствующей размерной фракции частиц), это потребует подсчета больше чем 75000 частиц, чтобы получить статистическую значимость на 0.05 уровне. Причем даже в этом случае точность подсчета будет ограничена возможностью неточной идентификации минералов оптической микроскопией. Серьезные принципиальные ограничения могут быть обусловлены тем, что исходное априорное допущение (частицы стабильных минералов не подвергались физическому и химическому выветриванию и во время формирования почвенного профиля оставались неподвижными) достаточно часто не выполняется полностью и во всех горизонтах. Есть некоторые свидетельства, что даже циркон может становиться доступным химическому выветриванию, особенно в щелочных условиях (*Khan, 1959; Robson, 1987; Tejan-Kella et al., 1991b*). Таким образом, даже в случае наличия различий в отношениях стабильных минералов могут возникать ситуации, когда не устанавливается ни гетерогенность, ни гомогенность почвообразующей породы, поскольку эти различия могут быть обу-

словлены стратификацией или случайной вариацией. Кроме того, метод сравнения отношений устойчивых минералов может иногда показать гетерогенность их распределения даже в пределах отложений гомогенного происхождения (*Beshay, Sallam, 1995*).

1.3 Диагностика по индексным элементам

Идентификация устойчивых минералов в тяжелой фракции мелкозема оптической микроскопией весьма трудоемка и обычно ограничивается экспертизой песчаных частиц из-за проблем, возникающих при идентификации частиц меньшего размера. Могут встречаться и непрозрачные зерна, идентичность которых не устанавливается. В этой ситуации удобно было сначала допустить, что Zr, Ti и Y присутствуют в почве только в составе циркона, рутила и ксенотима, а затем использовать эти элементы в качестве индексов соответствующих минералов (*например, Chapman, Horn, 1968; Sudom, St Arnaud, 1971; Murad, 1978; Chittleborough et al., 1984; Marsan et al., 1988; Smeck et al., 1994*).

Тогда в качестве критериев литологической однородности материнских пород могут быть использованы кривые распределения по профилю концентрации этих элементов в мелкоземе или отдельных гранулометрических фракциях и отношения концентраций элементов. Наиболее часто использовалось отношение Ti/Zr (*Barshad, 1965; Chapman, Horn, 1968; Drees, Wilding, 1973; Rutledge et al., 1975; Rostad et al., 1976; Smeck, Wilding, 1980; Chittleborough, Oades, 1980; Chittleborough et al., 1984; Smeck et al., 1994; Tsai, Chen, 2000; Anda et al., 2009*); отношение Zr/Y использовалось реже (*Murad, 1978; Chittleborough, Oades, 1980; Chittleborough et al., 1984; Anda et al., 2009*). Индикатором однородности материнской породы считаются плавные профильные кривые концентраций Zr, Ti и Y при постоянных их отношениях.

К сожалению, исходное допущение, часто оказывается весьма условным, главным образом для Ti. Даже в составе первичных минералов фракции песка Ti может присутствовать не только в рутиле, но и в ильмените, которые являются устойчивой и восприимчивой к выветриванию формами, соответственно (*Kaup, Carter, 1987*). Во фракции мелкозема содержание Ti может увеличиваться от фракции песка к фракции пыли (*Chapman, Horn, 1968*), от фракции пыли к фракции глины и от горизонтов С к горизонтам А (*Kaup, Carter, 1987*). Теми же авторами показано, что Ti может присутствовать в биотите, горн-

блендите, сфене, непрозрачных минеральных частицах, причем продукты их выветривания служат источниками Ti для разного рода тонкодисперсных почвенных образований (глинистые, железоглинистые, железистые пленки, плазма и др.).

Даже простая оксалатная обработка валовых образцов почв может дать небольшое, но заметное количество Ti, особенно в Vt горизонтах (Kaup, Carter, 1987). В другой работе (Aide et al., 1999) было обнаружено накопление Ti и Zr в глинисто-иллювиальных горизонтах горизонтах хорошо дренируемых почв. При анализе легких (<2.89 г/см³) минеральных фракций образцов из горизонтов В и С почв, образовавшихся на лессах и водно-ледниковых отложениях, было обнаружено, что содержание Ti и Zr зависит от размеров частиц и увеличивается от фракции с размером частиц 250-50 мкм к фракции 20-5 мкм (Drees, Wilding, 1978). В некоторых почвах Ti был обнаружен в составе вторичного лейкоксена покрывающего поверхность зерен тонкого песка (Chapman, Horn, 1968), что, кстати, ограничивает надежность использования Ti как индексного элемента даже при анализе фракций песка.

Эти результаты свидетельствуют о том, что традиционные индексные элементы при определенных условиях могут становиться мобильными и подвергаться внутрипочвенному транспорту и, следовательно, общепринятое использование концентраций Ti и Zr, или отношений Ti/Zr как единственных показателей однородности материнской породы имеет сомнительную надежность. Здесь следует, наконец, заметить, что отношения различных индексных компонентов могут регистрировать неоднородности, но при определенных условиях они могут также и замаскировать различия. К примеру, в ряде работ (Rutledge et al., 1975; Rostad et al. 1976) отмечалось, что профильные кривые распределения Zr и Ti свидетельствовали о четкой смене пород на границе лесса и водных ледниковых отложений, в то время как отношение Ti/Zr свидетельствовало об ее отсутствии.

2 Определение индексных элементов

Существуют методы анализа (например, спектроскопические или ядерно-физические), в которых для измерения аналитического сигнала используют твердые образцы без предварительного разложения: в виде гомогенизированных образцов, порошков, таблеток, получаемых прессованием и т.п. Применение этих методов облегчает

пробоподготовку, поэтому в большинстве зарубежных исследований, имевших целью установление литологической однородности почвенных профилей, для определения общего содержания Ti, Zr и Y вполне сообразно целям использовался метод рентгенофлуоресцентного анализа.

Следует, однако, обратить внимание на одно обстоятельство. В почвенно-экологических исследованиях часто исследуется распределение по профилю микроэлементов, в частности, тяжелых металлов. Обнаруженные закономерности при этом принято интерпретировать в рамках общепринятой «А-В-С модели», обычно основываясь на представлении, что вертикальная дифференциация профиля связана с преимущественными потоками влаги. Однако в последние годы появилось понимание того, что в литологически неоднородных профилях существенные коррективы в профильное распределение может вносить исходная стратификация осадочных отложений, как это было показано, например, в работе (*Lorz, Phillips, 2006*). Чем более контрастно изменение свойств породы, тем более неоднозначной будет связь между почвообразованием и стратификацией. Поэтому для корректной интерпретации экспериментальных данных становится необходимой оценка исходной вертикальной однородности почвообразующей породы, которую удобнее совместить в одном анализе. Принимая во внимание, что чувствительность рентгенофлуоресцентного анализа чаще всего ниже, чем у таких спектральных методов, как ААС, ИСП-АЭС или ИСП-МС, предпочтительно использовать эти методы, хотя подготовка почвенных образцов к анализу в этом случае будет основана на предварительном разложении образца кислотами или щелочами с переводом материала пробы в раствор. Возможности конкретной аналитической лаборатории в значительной мере определяются обеспеченностью кадрами нужной квалификации и приборами, поэтому целесообразно ограничиться некоторыми замечаниями, касающимися пробоподготовки, часто лимитирующей реализацию потенциальных возможностей современных приборов-анализаторов, а, следовательно, и качество результатов анализа.

В ситуации, когда каких либо общих правил в отношении способа разложения не существует, способ вскрытия определяется аналитической задачей. Поскольку Ti, Zr и Y относятся к элементам, которые обычно входят в состав труднорастворимых минералов, главным критерием становится полнота вскрытия анализируемого образца. Достоинства и недостатки различных способов пробоподготовки

подробно обсуждаются в монографиях (*Теория и практика ...*, 2006; *Pansu, Gautheyrou, 2006*).

В качестве наиболее эффективной и проверенной методики кислотного разложения можно рекомендовать обработку смесью HClO_4 , HNO_3 , HF при высокой температуре. Непосредственное растворение в смеси кислот позволяет получить наиболее чистый (в отношении посторонних веществ, которые могут быть введены из плавня и тигля) раствор, что облегчает его дальнейший анализ. Кроме того, существенно легче, чем при сплавлении, подобрать солевой состав раствора, обеспечивающий нормальную работу распылителя любой системы при прямом анализе переведенной в раствор пробы методами пламенной и плазменной спектроскопии.

Используемые кислоты должны иметь высокую чистоту. Поскольку коммерчески доступные кислоты высокой степени очистки крайне дороги, то для устранения влияния примесей необходима их перегонка. Для этой цели удобны системы очистки кислот перегонкой, выполненные из химически стойких пластиков, что позволяет очищать в них такие кислоты как HF , HNO_3 и HCl . Нагрев осуществляется с помощью ИК-лампы, что повышает безопасность работы систем.

Платиновые тигли достаточно дороги, но ими легче пользоваться, чем фторопластовыми. Они позволяют уменьшить время нагрева и лучше контролировать температуру. В пробоподготовке удобно использовать системы разложения, в которых обеспечивается равномерное регулируемое и программно контролируемое нагревание поверхности плитки, за счет системы удаления реакционных паров достигается равномерное распределение воздушных потоков, исключая взаимное загрязнение образцов. Такие системы позволяют анализировать образцы, исключая внешнее воздействие среды, снизить потери при разложении летучих элементов и снизить поправку холостого опыта вследствие использования меньшего количества реактивов.

Известно, что сплавление является самым эффективным способом вскрытия и перевода в раствор, таких элементов, как Ti , Zr и Y (*Pansu, Gautheyrou, 2006*). Эффективным неокисляющим плавнем, применяемым для вскрытия трудноразлагаемых минералов (хромита, корунда, рутила, циркона, турмалинов и др.), является тетраборат натрия. Поэтому можно рекомендовать сплавление почвенных образцов

с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в платиновых тиглях при 950°C , с последующим выщелачиванием сплава водой и соляной кислотой.

Известно, что для контроля и объективной оценки правильности результатов инструментальных физико-химических методов анализа необходимо использовать стандартные образцы природных минеральных веществ. Поэтому для обеспечения качества рекомендуется применять стандартные образцы состава, аттестованные на содержание Ti, Zr и Y, имеющие минералогический состав, близкий к анализируемым пробам.

3 Диагностика литологической однородности профиля целинного выщелоченного чернозема

Пример оценки исходной вертикальной однородности почвообразующей породы дается для целинной лесостепной почвы – чернозема выщелоченного среднемощного тучного тяжелосуглинистого (Среднее Предволжье, Камско-Устьинский административный район РТ), с обычной для Среднего Поволжья рыхлой породой, лежащей в основании профиля. При полевом описании почвенного профиля никаких морфологических признаков литологических границ обнаружено не было. Кроме глинистых минералов в породе присутствует кварц, кальцит и как примесь доломит, и полевые шпаты, которые представлены как калиевыми, так и натриевыми разновидностями. Минеральный состав глинистой фракции горизонта С типичен для четвертичных делювиальных суглинков и представлен неупорядочно смешанослойными фазами иллит-сметтит с широким диапазоном изменений концентрации компонент. Аллотигенный (обломочный) хлорит и диоктаэдрические слюды присутствовали в породе, небольшая примесь каолинита, очевидно, образовалась за счет разложения полевых шпатов.

3.1 Элементный анализ грубодисперсных минералов

Различные варианты выделения размерных фракций частиц из почвенных образцов в общих чертах подобны и могут быть основаны на комбинации приемов, используемых в отечественной и зарубежной практике анализа ГС методами седиментации. Они включают диспергирование почв, получение устойчивой суспензии и многократное отмучивание после расчетной седиментации в столбе жидкости (по формуле Стокса). Общепринятая в настоящее время в России

методика механического и физико-химического диспергирования почв перед анализом ГС – растирание в ступке с 4%-ным раствором пирофосфата натрия без предварительного удаления органического вещества (ОВ). После такой обработки, как было показано в последние годы, на поверхности минеральных частиц из верхней (гумусовой) части почвенного профиля может присутствовать оболочка из органо-минеральных коллоидных структур (Федотов с соавт., 2007). В устойчивой суспензии она способствует связыванию микрочастиц в агрегаты при значительном уменьшении средней плотности образующихся частиц. Имея больший размер и меньшую плотность, агрегаты оседают с той же скоростью, что и мелкие частицы со средней плотностью твердой фазы.

В этой ситуации процедуру выделения фракций частиц несложно оптимизировать, удалив ОВ из анализируемых образцов перед их диспергированием и получением устойчивой суспензии. Однако продуктивное применение методов седиментации часто затрудняется не только возможностью артефактов, обусловленных присутствием ОВ в верхней части почвенных профилей, но и вторичной аккумуляцией карбонатов в нижней части. В реакцию с $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ вступает как обменный кальций, так и кальций карбонатов почвы – образуются нерастворимые соли, в результате чего в образце появляются новые минеральные частицы (Вадюнина, Корчагина, 1986). Учет их вклада в анализируемую пробу достаточно проблематичен, даже если не принимать во внимание вполне очевидную возможность изменения размера частиц по мере старения новообразованных фаз. Вследствие этого наиболее целесообразной будет пробоподготовка почвенных образцов, удаляющая и ОВ, и карбонаты, не вызывая изменений в структуре силикатных минеральных фаз, тем более что такая практика широко используется за рубежом.

Селективное удаление ОВ из почвенного образца окислением H_2O_2 , а затем карбонатов обработкой 1 моль/л HCl – достаточно обычная в мировой практике процедура пробоподготовки перед анализом ГС. Однако в авторитетном руководстве по анализу почв (Pansu, Gautheyrou, 2006) рекомендуется предварительное декальцирование образцов, содержащих карбонаты, поскольку щавелевая кислота, образующаяся при окислении ОВ, может приводить к появлению в пробе новообразованной фазы оксалата кальция. Поэтому в качестве основы рекомендуется использовать проверенные процедуры удаления ОВ и карбонатов не вызывающие изменений в структурном

облике силикатных минеральных фаз (Кринури с соавт., 2007). Образцы обрабатываются раствором 1 моль/л CH_3COOH , отмываются дистиллированной водой и затем в течение 15-20 дней подвергаются многократной обработке H_2O_2 (30%) при комнатной температуре. Тщательное выполнение всех стадий пробоподготовки (Кринури с соавт., 2007) позволяет получить устойчивую суспензию, в фазе воды, а не 0.1% раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. При препаративном выделении фракций частиц необходимого размера отделение более дисперсных частиц проводится отмучиванием.

Профильные кривые содержания Ti , Zr и Y во фракции >5 мкм исследованной почвы приведены на рис. 1. Их вид не вполне вписывается в рамки плавного (без перегибов) и постепенного падения содержания стабильного компонента с глубиной, когда толщина, для которой кривая становится параллельной оси глубины, может быть принята за исходную материнскую породу. Однако для выщелоченного чернозема на четвертичных делювиальных суглинках такая формулировка критерия однородности, очевидно, избыточна.

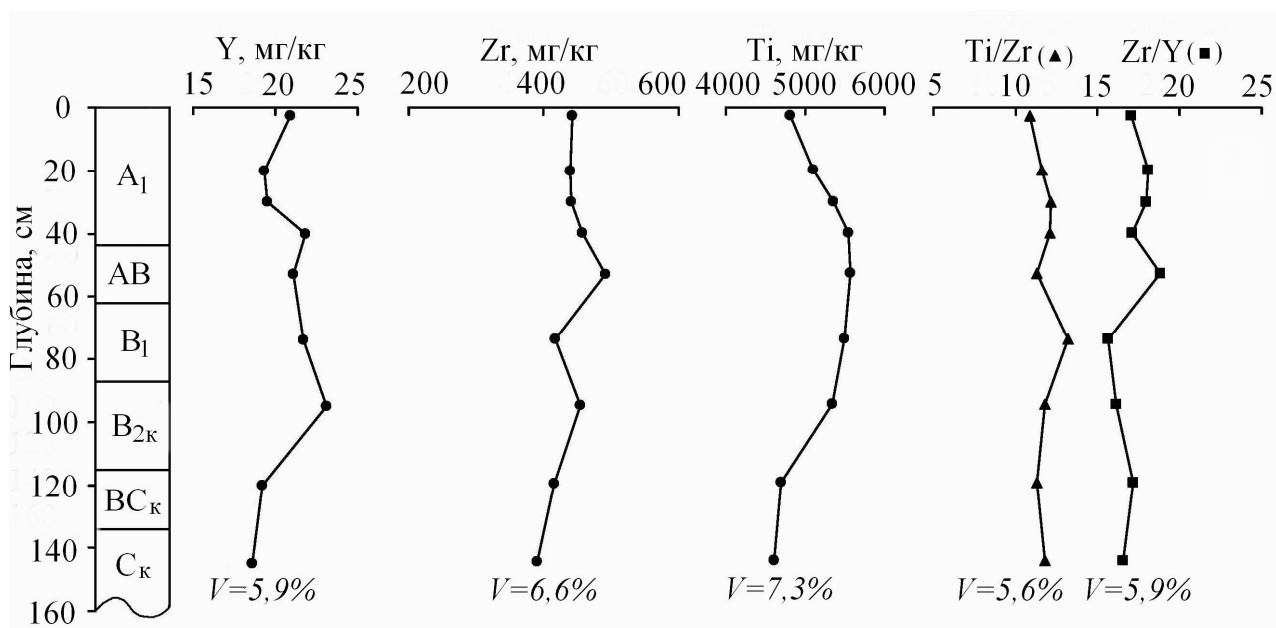


Рис. 1. Распределение содержания Y , Zr , Ti и отношений Ti/Zr , Zr/Y во фракции >5 мкм по профилю выщелоченного чернозема. Для вскрытия проб использовано сплавление с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Выделение фракции >5 мкм исключает присутствие в ее составе Ox и карбонатов. Транспорт дисперсных частиц, связанный с периодическим сквозным промачиванием профиля, для фракции >5 мкм маловероятен. Однако, по справедливому замечанию австралийских

исследователей (*Anda et al., 2009*), до сих пор не достигнуто соглашения относительно того, какие различия между концентрациями Ti, Zr и Y или их отношениями следует считать достаточными, чтобы уверенно диагностировать исходную вертикальную неоднородность почвенного профиля. В одной из ранних работ как минимальное различие между горизонтами, свидетельствующее о литологической неоднородности, принималась величина 100% (т.е. уменьшение наполовину или, напротив, удвоение отношения TiO_2/ZrO_2). В более поздних работах как различающиеся рассматривались отношения Zr/Y с коэффициентом вариации (*V*) 30% (*Murad, 1978*) и 25% (*Marsan et al., 1988*).

Поскольку значения *V* не превышают 10%, то нет и формальных возражений против исходной вертикальной однородности почвообразующих пород. Поэтому литологическую однородность выщелоченного чернозема можно уверенно принять.

3.2. Учет горизонтальной неоднородности почвенных профилей

Продуктивное применение профильного метода часто осложняется тем, что пространственная неоднородность (анизотропность) почвы наблюдается не только по вертикали, но и по горизонтали. Второй вид почвенной неоднородности это так называемая собственно пространственная неоднородность почвы или варьирование почвенных признаков в пределах почвенного индивидуума (педона). По простиранию, такое варьирование признаков рассматривается только в пределах одного почвенного горизонта, либо на одной и той же глубине. Это явление хорошо известно и определяется целым рядом факторов, часть из которых может иметь случайный характер, другие – регулярность в пространстве.

Определение Ti, Zr и Y в образцах, не содержащих тонкодисперсных частиц, имеет определенные преимущества, однако их приготовление слишком трудоемко и длительно, чтобы рекомендовать эту пробоподготовку для диагностики литологической однородности с учетом горизонтальной неоднородности почвенного профиля.

Полезным инструментом для получения более адекватной информации об изменении содержания Ti, Zr и Y в профилях почв, учитывающей горизонтальную неоднородность, может быть отбор образцов по схеме, предложенной в свое время американскими почво-

ведами для характеристики почвенного индивидуума (*Drees, Wilding, 1973*).

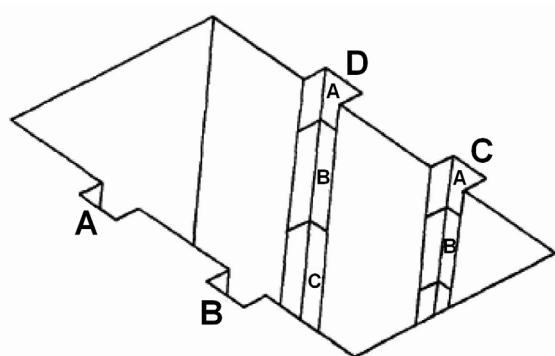


Рис. 2. Схема отбора образцов из индивидуального педона (*Drees, Wilding, 1973*).

Отбор образцов проводится из четырех вертикальных колонок шириной 10 см намеченных на двух противоположных боковых стенках таким образом, чтобы расстояние между ними составляло 1 м (рис. 2), поскольку типичный минимальный размер площади поверхности педона обычно принимается равным 1 м², при глубине 2 м (*Singer, 2004*).

На рис. 3 представлены диаграммы размаха отношений Ti/Zr и Zr/Y в 36 профильных образцах выщелоченного чернозема (по 9 из каждой колонки). Анализ графиков показывает отсутствие сильных изменений значений медиан по профилю почвы, что может расцениваться как отсутствие литологической неоднородности. Размах значений медиан при использовании кислотной обработки характеризуется низкой горизонтальной вариабельностью. При использовании тетрабората натрия размах значений медиан отношений Ti/Zr и Zr/Y становится значительно выше, особенно в верхней части профиля с максимальным содержанием ОВ и в нижней части – с максимальным содержанием карбонатов.

3.3 Проверка соответствия изменения концентраций индексных элементов в почвенных профилях закону нормального распределения

Когда отсутствуют строгие и общепринятые количественные критерии диагностики литологической неоднородности по вертикальной вариабельности концентрацией Ti, Zr и Y или их отношений, становится необходимым применение аппарата математической статистики. В работе (*Norton, Hall, 1985*) показано, что дискриминантный анализ может быть весьма эффективным количественным подходом к оценке литологической однородности (неоднородности) почвенных профилей, взамен обычной практики априорных заключений основанных на полевых морфологических описаниях. Однако продуктивное применение этого подхода требует достаточно больших

выборок данных валового анализа почв, сформированных на различных породах. Целесообразно использовать более простой подход, основанный на проверке соответствия профильного изменения содержания Ti, Zr и Y закону нормального распределения.

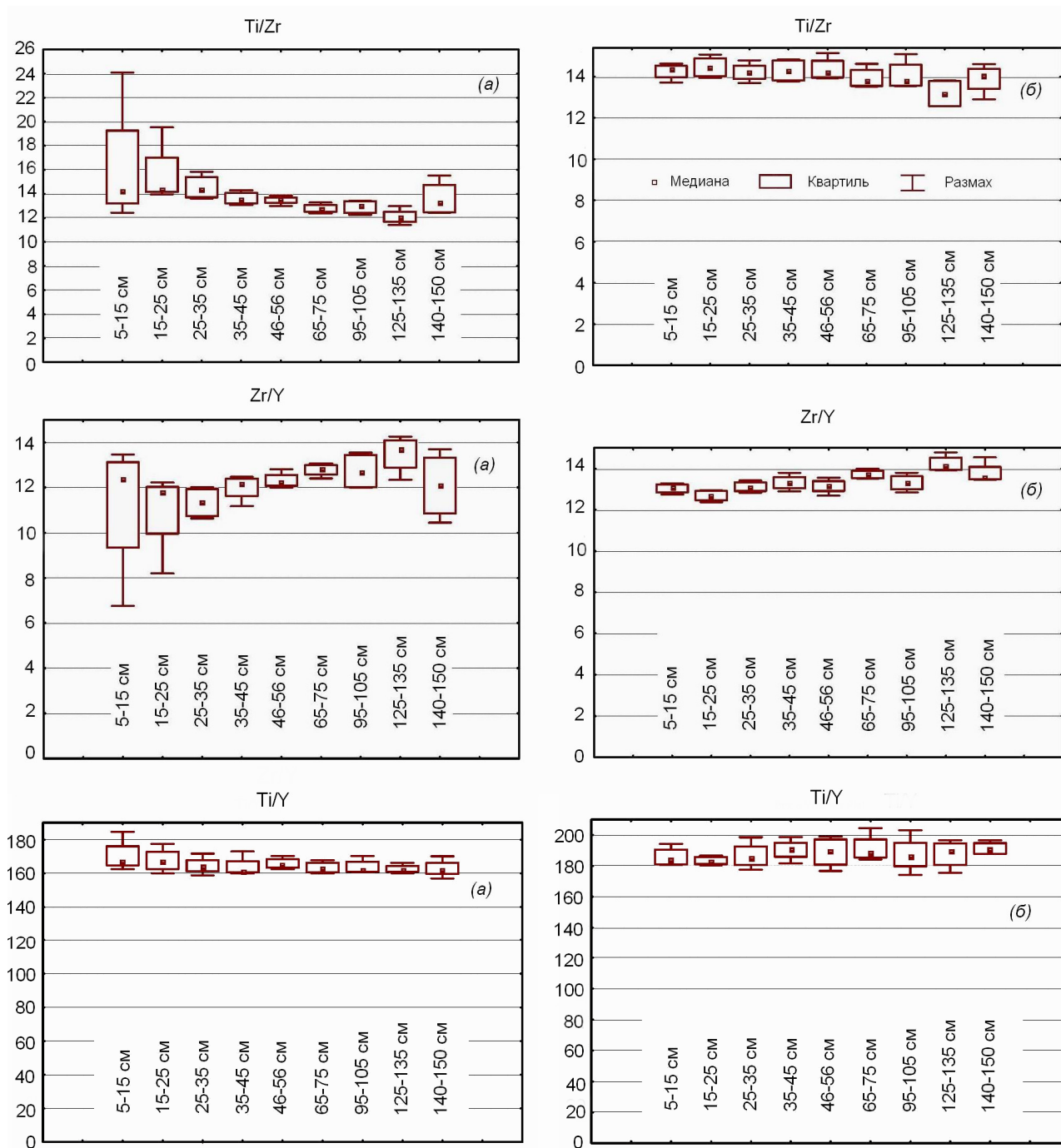


Рис. 3. Диаграммы размаха отношений Ti/Zr, Zr/Y и Ti/Y в профиле выщелоченного чернозема: а – сплавление с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, б – обработка смесью HClO_4 , HNO_3 , HF

Будем исходить из того, что почвообразующие породы являются главным фактором, определяющим элементный состав почвенного материала. Однородность породы будет определять повышенную встречаемость значения случайной величины профильного распределения Ti , Zr и Y в одном интервале, неоднородность – в двух и более интервалах. Тогда распределение элемента в профиле почвы на вертикально однородной породе будет характеризоваться мономодальным, а на неоднородной – би- или полимодальным вероятностным распределением.

Допустим, что содержание в почвенных слоях элемента варьирует случайно и отсутствуют процессы закономерного обеднения или обогащения им отдельных горизонтов. Тогда мономодальное распределение в профиле устойчивого к переносу элемента можно аппроксимировать нормальным законом. При бимодальном распределении, связанном с двучленностью пород, могут реализоваться два случая. Если двучленность проявляется в середине профиля и допускает отбор равного количества послонных и (или) погоризонтных образцов для элементного анализа из литологически различающихся частей, то распределение может характеризоваться симметричностью. Однако бимодальность приведет к возникновению эксцесса, связанного или с выполаживанием кривой распределения при большом интервале разлета значений содержания элемента в слоях с различными породами, или, наоборот, с появлением остроконечности обусловленной трансгрессией двух распределений. Если двучленность проявляется в верхней или нижней части профиля и не допускает отбор равного количества образцов, то кривая распределения должна иметь выраженную асимметрию.

Величина V уже является косвенным показателем возможности аппроксимации распределения случайной величины нормальным законом. Когда $V < 30\%$ это может расцениваться как серьезный аргумент в пользу того, что выборка подчиняется нормальному распределению (Дмитриев, 1995). Поэтому результаты анализа образцов щелоченного чернозема, в профиле которого вариабельность содержания Ti , Zr и Y достаточно мала вполне отвечают этому условию для оценки гипотезы нормального распределения. При этом будем исходить из предположения о случайном характере вариаций содержания стабильных элементов, как по профилю почвы, так и в почвенных колонках, что позволяет совокупность из 36 значений для каждого элемента рассматривать как единую совокупность. Оценка нор-

мальности распределения проводится по критериям Колмогорова-Смирнова/Лиллифорса и Шапиро-Уилка. Результаты проверки гипотезы распределения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты проверки гипотезы нормальности распределения стабильных элементов в профиле выщелоченного чернозема

Элемент	Метод разложения	Критерий Колмогорова-Смирнова/Лиллифорса			Критерий Шапиро-Уилка		
		Значение статистики	Уровень статистической значимости	Вывод (5%)	Значение статистики	Уровень статистической значимости	Вывод (5%)
Ti	Сплавление с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.129	0.138	Малое подтверждение против нормальности	0.901	0.004	Нормальность отклонена
	Обработка HClO_4 , HNO_3 , HF	0.134	0.107	Малое подтверждение против нормальности	0.941	0.056	Нормальность принята
Zr	Сплавление с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.125	0.167	Никаких подтверждений против нормальности	0.890	0.002	Нормальность отклонена
	Обработка HClO_4 , HNO_3 , HF	0.112	0.297	Никаких подтверждений против нормальности	0.975	0.567	Нормальность принята
Y	Сплавление с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.126	0.160	Никаких подтверждений против нормальности	0.927	0.020	Нормальность отклонена
	Обработка HClO_4 , HNO_3 , HF	0.087	0.697	Никаких подтверждений против нормальности	0.973	0.527	Нормальность принята

Их анализ показывает, что по критерию Колмогорова-Смирнова/Лиллифорса, кроме Ti, распределения не имеют возражений против нормальности. Однако при более строгом подходе с применением, дополнительно к критерию Колмогорова-Смирнова/Лиллифорса, критерия Шапиро-Уилка, нормальность уверенно по обоим критериям (при 5% уровне значимости) принимается только для распределения Zr и Y при использовании кислотного разложения образцов почв. Ограничения для использования Ti в качестве индексного элемента обсуждались выше. Эти результаты, кроме того, показывают неоднозначность такой обычной методики вскрытия труднорастворимых минералов, как сплавление с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, возможно, обусловленную присутствием в почвенных образцах ОВ и карбонатов. Эти причины, по-видимому, могут нарушать случайный характер распределения Ti, Zr и Y в профиле чернозема, что и отразилось на результатах проверки гипотезы нормального распределения.

3.4 Сопоставимость между различными процедурами извлечения индексных элементов из почвенной матрицы

Отдельный вопрос – сопоставимость между различными процедурами пробоподготовки образцов к элементному анализу. Используемые в работе способы отличаются уже в самих принципах положенных в их основу. Сравнение данных полученных при использовании двух способов разложения для совокупности профильных образцов чернозема показывает существенное их подобие (рис. 4), хотя полнота вскрытия образцов при сплавлении с тетраборатом натрия значительно выше, чем при кислотном разложении. Методы разложения, используемые в элементном анализе почв, подобны методам, используемым при геохимических исследованиях. Однако специфические особенности почвенных образцов из верхней части профиля, похоже, могут вносить определенные коррективы в результаты определения индексных элементов.

В этой связи следует заметить, что содержание ОВ в образцах учитывается в некоторых стандартах только при разложении смесью кислот с использованием HClO_4 . Например, во французском стандарте NF X 31-147 (1996) принимается во внимание, что хлорная кислота, как очень сильный окислитель, может бурно реагировать с органическими компонентами в почвенных образцах. Поэтому рекомендуется предварительно обрабатывать азотной кислотой образцы с со-

держанием $C_{орг}$ от 20 до 40 г/кг и подвергать предварительной термической обработке при 450 °С образцы с содержанием $C_{орг}$ более 40 г/кг. В то же время при использовании процедуры сплавления какие либо изменения пробоподготовки в зависимости от содержания в почвенных образцах ОВ не предусмотрены. В целом из сопоставления данных вытекает, что для достоверной интерпретации профильного распределения концентраций Y, Zr, Ti и их отношений лучше не ограничиваться одним способом вскрытия образца.

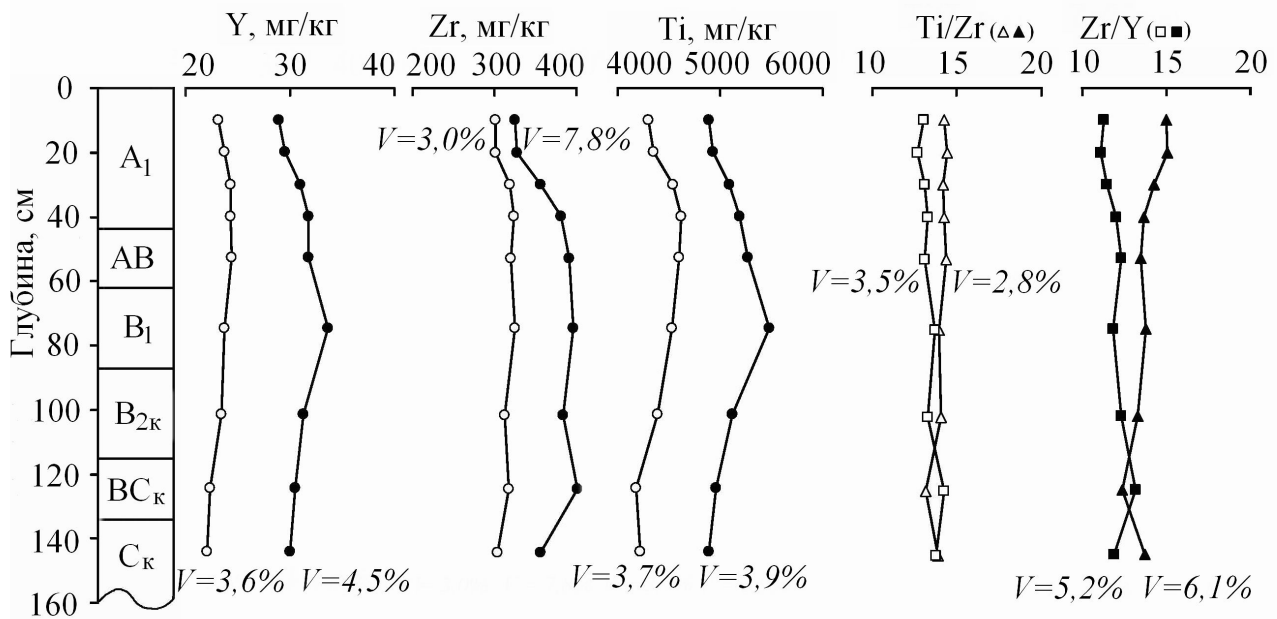


Рис. 5. Распределение содержания Y, Zr, Ti в пересчете на прокаленную навеску и отношений Ti/Zr, Zr/Y в профиле выщелоченного чернозема при использовании для вскрытия проб обработки смесью $HClO_4$, HNO_3 , HF (○△□) и сплавления с $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (●▲■)

Заключение

Приведенные примеры подтверждают перспективность использования показателей распределения Ti, Zr и Y в профилях лесостепных почв сформированных на рыхлых почвообразующих породах для оценки их исходной вертикальной однородности. Применение этого подхода может заметно сузить круг почвенных объектов, к результатам химического анализа которых приложим интерпретационный потенциал классической «А-В-С модели». Он будет полезен при выборе способов решения не только фундаментальных проблем, например, оценки изменения почвы в ходе развития, но и прикладных задач, на-

пример, при оценке загрязнения почвенного профиля тяжелыми металлами.

Для уверенной диагностики литологической однородности почвенного профиля по индексным элементам необходимо использовать специальные методы подготовки образцов к анализу либо использовать такой отбор профильных образцов, который позволяет статистически оценивать достоверность показателей. Для качественной интерпретации профильного распределения Ti, Zr и Y рекомендуется не ограничиваться одним способом вскрытия образца.

Литература

1. Вадюнина А.Ф. Методы исследования физических свойств почв. – 3-е изд., перераб. и доп. / А.Ф. Вадюнина, З.А. Корчагина. – М.: Агропромиздат, 1986. – 416 с.
2. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении / Е.А. Дмитриев. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. – 320 с.
3. Кринари Г.А.. Пробоотбор и пробоподготовка образцов почв к рентгенографическому фазовому анализу. Методическое пособие / Г.А. Кринари, А.А. Шинкарев, К.Г. Гиниятуллин, Л.В. Мельников. – Казань: Изд-во «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина», 2007. – 30 с.
4. Розанов Б.Г. Морфология почв / Б.Г. Розанов. – М.: Академический Проект, 2004. – 432 с.
5. Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л.А. Воробьевой. – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.
6. Федотов Г.Н. Физико-химические основы различий седиментометрического и лазерно-дифракционного методов определения гранулометрического состава почв / Г.Н. Федотов, Е.В. Шеин, В.И. Путляев, Т.А. Архангельская, А.В. Елисеев, Е.Ю. Милановский // Почвоведение. – 2007. – № 3. – С. 310-317.
7. Aide M.T. Soil genesis on felsic rocks in the St. Francois Mountains. II. The distribution of elements and their use in understanding weathering and elemental loss rates during genesis / M.T. Aide, L. Heberlie, P. Statler // Soil Sci. – 1999. – V. 164. – P. 946-959.
8. Anda M. Assessing parent material uniformity of a red and black soil complex in the landscapes / M. Anda, D.J. Chittleborough, R.W. Fitzpatrick // Catena. – 2009. – V. 78. – P. 142-153.
9. Barshad I. Chemistry of soil development / I. Barshad // Chemistry of the Soil, 2nd edn. – N. Y.: Reinhold Publ. Co., 1965. – P. 1-70.
10. Beshay N.F. Evaluation of some methods for establishing uniformity of profile parent materials / N.F. Beshay, A.Sh. Sallam // Arid Land Res. Manage. – 1995. – V. 9. – P. 63-72.
11. Brewer R. Fabric and mineral analysis of soils / R. Brewer. – N. Y.: Robert E. Krieger Publishing Co., 1976. – 482 p.
12. Busacca A.J. Pedogenesis of a chronosequence in the Sacramento Valley, California, U.S.A., II. Elemental chemistry of silt fractions / A.J. Busacca, M.J. Singer // Geoderma. – 1989. – V. 44. – P. 43-75.

13. Cabrera-Martinez F. Evidence for clay translocation in Coastal Plain soils with sandy/loamy boundaries / F. Cabrera-Martinez, W.G. Harris, V.W. Carlisle, M.E. Collins // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1989. – V. 53. – P. 1108-1114.
14. Chapman S.L. Parent material uniformity and origin of silty soils in Northwest Arkansas based on zirconium-titanium contents / S.L. Chapman, M.E. Horn // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* – 1968. – V. 32. – P. 265-271.
15. Chittleborough D.J. Formation and pedology of duplex soils / D.J. Chittleborough // *Austr. J. Exp. Agr.* – 1992. – V. 32. – P. 815-825.
16. Chittleborough D.J. The development of a red-brown earth. II. Uniformity of parent material / D.J. Chittleborough, J.M. Oades // *Aust. J. Soil Res.* – 1980. – V. 18. – P. 375–382.
17. Chittleborough D.J. Textural differentiation in chronosequences from eastern Australia. III. Evidence from elemental chemistry / D.J. Chittleborough, J.M. Oades, P.H. Walker // *Geoderma.* – 1984. – V. 32. – P. 227-248.
18. Drees L.R. Elemental variability within a sampling units / L.R. Drees, L.P. Wilding // *Soil Sci. Soc. Am. J.* - 1973. - V. 37. - P. 72-87.
19. Drees L.R. Elemental distribution in the light mineral isolate of soil separates / L.R. Drees, L.P. Wilding // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1978. – V. 42. – P. 976-978.
20. Drees L.R. Silica in soils: quartz and disordered silica polymorphs / L.R. Drees, L.P., Wilding N.E., Smeck A.L., Senkayi // *Minerals in soil environment.* – Madison: WI. Soil Science Society of America, 1989. – P. 913-974.
21. Gamble E.F. A2 horizon of Coastal Plain soils – pedogenetic or geologic origin / E.F. Gamble, R.B. Daniels, R.J. McCracken // *Southeast. Geol.* – 1970. – V. 11. – P. 137-152.
22. Haseman J.F. The use of heavy minerals in studies of the origin and development of soils / J.F. Haseman, C.E. Marshal // *Missouri Agricultural Experiment Station Research Bulletin.* – 1945. – V. 387. – 75 p.
23. Karathanasis A.D. Evaluation of parent material uniformity criteria in loess-influenced soils of west-central Kentucky / A.D. Karathanasis, B.R. Macneal // *Geoderma.* – 1994. – V. 64. – P. 73-92.
24. Kaup B.S., Carter B.J. Determining Ti source and distribution within a Paleustalf by micromorphology, submicroscopy and elemental analysis / B.S. Kaup, B.J. Carter // *Geoderma.* – 1987. – V. 40. – P. 141-156.

25. Khan D.H. Studies on translocation of chemical constituents in some red-brown earth soils, Terra Rossas, and Renzina, using zirconium as a weathering index / D.H. Khan // *Soil Sci.* – 1959. – V. 88. – P. 196-200.
26. Lorz C. Lithological discontinuities soils - Archives for the pedo-geochemical genesis of the soil-regolith-complex? / C. Lorz // *Zeitschr. Geomorphologie.* – 2008. – V. 52. – P. 119-132.
27. Lorz C. Pedo-ecological consequences of lithological discontinuities in soils – examples from Central Europe / C. Lorz, J.D. Phillips // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* – 2006. – V. 169. – P. 573-581.
28. Marsan F.A. Parent material uniformity and degree of weathering in a soil chronosequence, northwestern Italy / F.A. Marsan, D.C. Bain, D.M.L. Duthie // *Catena.* – 1988. – V. 15. – P. 507-517.
29. Marshal L.E. The quantitative evaluation of soil formation and development by heavy mineral studies: a Grundy silt loam profile / L.E. Marshal, J.F. Haseman // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* – 1942. – V. 6. – P. 448-453.
30. Miltnes A.R. Titanium and zirconium minerals / A.R. Miltnes, R.W. Fitzpatrick // *Minerals in soil environment.* – Madison: WI. Soil Science Society of America, 1989. – P. 1131-1208.
31. Murad E. Yttrium and zirconium as geochemical guide elements in soil and stream sediment sequences / E. Murad // *J. Soil Sci.* – 1978. – V. 29. – P. 219-223.
32. NF X 31-147 – 1996. Sols, sédiments – Mise en solution totale par attaque acide // *Qualité des sols, AFNOR.* – P. 127-138.
33. Norton L.D. Differentiation of lithologically similar soil parent materials / L.D. Norton, G.F. Hall // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1985. – V. 49. – P. 409-414.
34. Pansu M. Handbook of soil analysis. Mineralogical, organic and inorganic methods / M. Pansu, J. Gautheyrou. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 993 p.
35. Phillips J.D. Contingency and generalization in pedology, as exemplified by texture-contrast soils / J.D. Phillips // *Geoderma.* – 2001. – V. 102. – P. 347-370.
36. Phillips J.D. Geogenesis, pedogenesis, and multiple causality in the formation of texture-contrast soils / J.D. Phillips // *Catena.* – 2004. – V. 58. – P. 275-295.

37. Robson D.A. The persistence of zircons in the clastics of sedimentary succession in Northern Britain: an SEM study / D.A. Robson // *Clastic particles: scanning electron microscopy and shape analysis of sedimentary and volcanic clasts.* – N. Y.: Van Nostrand Reinhold Co., 1987. – P. 51-64.
38. Rostad H.P.W. Genesis of argillic horizons in soils derived from coarse-textured calcareous gravels / H.P.W. Rostad, N.E. Smeck, L.P. Wilding // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* – 1976. – V. 40. – P. 739-744.
39. Rutledge E.M. Loess in Ohio in relation to several possible source areas: Elemental and mineralogical composition / E.M. Rutledge, L.P. Wilding, G.F. Hall, N. Holowaychuk // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* – 1975. – V. 39. – P. 1133-1139.
40. Schaetzl R.J. Lithologic discontinuities in some soils on drumlins: theory, detection, and application / R.J. Schaetzl // *Soil Sci.* – 1998. – V. 163. – P. 570-590.
41. Shaw J.N. Parent material influence on soil distribution and genesis in a Paleudult and Kandiudult complex, southeastern USA / J.N. Shaw, L.T. West, D.D. Bosch, C.C. Truman, D.S. Leigh // *Catena.* – V. 57. – 2004. – P. 157-174.
42. Singer M.J. Basic principles / M.J. Singer // *Encyclopedia of soils in the environment.* V. 3. – N. Y.: Academic Press, 2004. – P. 151-156.
43. Smeck N.E. Interactions and weathering losses of iron and phosphorus in Palexeralfs of southern Spain / N.E. Smeck, J. Torrent, V. Barron // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1994. – V. 58. – P. 1723-1729.
44. Stolt M.H. Soil-landscape relationships in Virginia: I. Soil variability and parent material uniformity / M.H. Stolt, J.C. Baker, T.W. Simpson // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1993. – V. 57. – P. 414-421.
45. Sudom M.D. Use of quartz, zirconium and titanium as indices in pedological studies / M.D. Sudom, R.J. St Arnaud // *Can. J. Soil Sci.* – 1971. – V. 51. – P. 385-396.
46. Tejan-Kella M.S. Weathering assessment of heavy minerals in age sequences of Australian sandy soils / M.S. Tejan-Kella, D.J. Chittleborough, R.W. Fitzpatrick // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1991. – V. 55. – P. 427-438.
47. Tejan-Kella M.S. Scanning electron microscope study of zircons and rutiles from podzol chronosequences at Cooloola, Queensland, Australia / M.S. Tejan-Kella, R.W. Fitzpatrick, D.J. Chittleborough // *Catena.* – 1991. – V. 18. – P. 11-30.

48. Tsai C.C. Lithologic discontinuities in ultisols along a toposequence in Taiwan / C.C. Tsai, Z.S. Chen // Soil Sci. – 2000. – V. 165. – P. 587-596.

49. West L.T. Calciustolls in Central Texas: I. Parent material uniformity and hillslope effects on carbonate-enriched horizons / L.T. West, L.P. Wilding, C.R. Stahnke, C.T. Hallmark // Soil Sci. Soc. Am. J. – 1988. – V. 52. – P. 1722-1731.

50. Wilding L.P. Spatial variability and pedology // Pedogenesis and soil taxonomy: Concept and interactions / L.P. Wilding, L.R. Drees. – Amsterdam: Elsevier Scientific Publ. Co., 1983. – P. 83-116.

Отпечатано с готового оригинала-макета
в типографии Казанского университета
Тираж 100 экз. Заказ 7/9

420008, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
Тел.: 233-73-59, 292-65-60