

ОСОБЛИВОСТІ ОКРЕМИХ ПІДХОДІВ ДО ГЕОХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ УМОВ ПАЛЕОГРУНТОГЕНЕЗУ

Ю.М. ДМИТРУК

*Кафедра ґрунтознавства факультету біології, екології та біотехнології
Чернівецького національного університету ім. Ю.Федьковича
dmytruky@i.ua*

Геохімічні показники ґрунтів визначаються складним поєднанням чинників та їхньої часової динаміки. Окремі з них можуть бути визначальними на тому чи іншому етапі. Пріоритетними все-таки вважаються окисно-відновні умови. У статті проаналізовано зв'язки між останніми та відношенням Fe/Mn. Встановлено, що в типових розрізах похованих ґрунтів з чергуванням лесових товщ і власне ґрунтів відношення Fe/Mn розширюється у відкладах, порівняно з утвореними на них ґрунтами. Зростання відновних умов особливо характерне для ґрунтів вітчизняного часу.

Ключові слова: палеоґрунт, важкі метали, залізо, марганець, окисно-відновні умови, палеоґрунтогенез

Вступ. Ґрунтово-геохімічні особливості екосистем визначаються складним поєднанням і динамікою системи чинників та показників. Окремі з них, за визначального впливу клімату, можуть відігравати протягом деякого часу головну роль. Для вмісту хімічних елементів (мікроелементів, важких металів) першорядними разом із кислотно-основними визнаються окисно-відновні умови (Eh). Індикаторами їхніх змін є комплекс показників: аерація і зволоженість ґрунту, його температура, наявність органіки, мікробіологічна діяльність тощо. Один і той же екоотп протягом часу свого функціонування перебуває як у відновних, так і в окисних умовах і такі циклічні зміни позначаються на його ґрунтово-геохімічній структурі та еколого-геохімічному статусі загалом.

Проте оцінка часової динаміки Eh екосистеми залишається проблемним питанням, найперше тому, що часто вивчення палеоґрунтів відбувається вже після тривалого їхнього діагенезу. А тому ми оцінюємо показники ґрунту, сформованого певний час тому назад, у деяких умовах, розуміючи, що особливості такого ґрунту могли трансформуватися за час його існування в тому числі і після поховання. Водночас оцінка часової динаміки як власне ґрунтів, так й умов їх генезису безумовно актуальна проблема.

В умовах автономного ландшафту протягом часу Т ґрунтова система перебуває у квазістабільному стані з чинниками довкілля, що загалом може визначатися як її саморозвиток. Із застосуванням аналогічних підходів дослідники прагнуть обґрунтувати перш за все кількісні показники, які можуть дати конкретнішу відповідь на питання ґрунтогенезу і його часової динаміки. Передбачається, що одним з таких показників може бути відношення між формами заліза та марганцю (далі Fe/Mn), ймовірно і рухомими, бо валові мо-

жуть нести сліди значно триваліших впливів. Його розширення (зростання кількості рухомих форм Fe та/або зменшення рухомості Mn) свідчатиме про певні процеси змін, зокрема збільшення величини Eh і навпаки. Оцінки пот-ребують й інші форми хімічних елементів із змінною валентністю та повсюдністю їхнього перебування.

Аналіз попередніх досліджень. Оцінка інтенсивності ґрунтогенезу в зв'язку з чинниками довкілля тривалий час дискутується (3, 8, 12, 15–17) Кардинальний вплив умов зволоження на еволюцію ґрунтів відзначали чимало дослідників [2, 4–7, 9–11]. Підкреслюється [1], що коливання вмісту Mn визначаються умовами застою води (у цьому випадку він стає рухомих і легко виноситься) та доброї аерації (у такому випадку Mn втрачає рухомість та накопичується). В.А.Ковда з співавторами [7] із змінами режимів зволоження Руської рівнини ув'язували не тільки процеси в ландшафтах, але й зональну та регіональну диференціацію речовини, у тому числі і геохімічну.

Співвідношення валових Mn/Fe складає від 0.10 до 0.01. При вивітрюванні гірських порід ці елементи стають рухомими. Зміна відношення Mn/Fe у відкладах свідчить про процеси у зоні гіпергенезу, які призводять до їх диференціації на різних діапазонах Eh–рН. При будь-якому рН Fe випадає в осад при нижчих значеннях Eh, ніж Mn. Відповідно, при постійному Eh Fe осаджується у виді окислів при більш низькому значенні рН, ніж Mn, а природні сполуки Fe менш розчинні, ніж відповідні Mn. Загалом показник Eh важливіший у визначенні поведінки цих металів, ніж рН. Окисненню обох елементів сприяє діяльність бактерій, проте інтенсивніший її вплив виявляється для Mn. Як правило, окиснення Fe та Mn не відбувається, доки розчин не стане лужним. Це ж підтверджується відповідними для заліза та мар-

ганцю діаграмами Пурбе (праве по осі абсцис крило з $pH > 8,0$ і навіть понад 10,0, що в природних умовах зони гіпергенезу спостерігається рідко). Іон Fe^{+2} легше окислюється за будь-яких $pH-Eh$, порівняно із Mn^{+2} (13, 14, 16). За сприятливих для відкладення карбонатів фаціальних умов обидва елементи осаджуються разом. Таким чином, окисли Fe та Mn можна використовувати як фаціальний критерій [3, 8].

Отже, на загал при переважанні відновної обстановки (гумідніший клімат) кількість малорухомого Fe^{+2} збільшується, тобто в цілому його рухомість зменшується. Одночасно зростає вміст рухомих форм Mn , переважно чотиривалентного, що загалом супроводжується звуженням Fe/Mn . В окисній обстановці (аридніший клімат) частка більш рухомого Fe^{+3} зростає, з одночасним збільшенням кількості малорухомого Mn^{+2} , що супроводжується розширенням Fe/Mn .

У відношенні важких металів однозначно рухомішим при окисненні стає хром, інші ж елементи здебільшого акумулюються на утворених геохімічних бар'єрах. В умовах переважання відновної обстановки Cr практично не мігрує, тобто зростає його валова кількість, переважна частина

інших металів, навпаки, стає рухомішою. Загалом аналіз таких процесів потребує комплексної характеристики всіх інших ландшафтно-екологічних умов та факторів, дія яких може бути і синергічною, і антагоністичною.

Результати досліджень та їх обговорення.

Аналізувалися розрізи з різною номенклатурою похованих горизонтів – від сучасних ґрунтів до відкладів тилігульського кліматоліту. Спостерігається здебільшого звуження Fe/Mn з часом, від дніпровського кліматоліту до ґрунтів голоцену (рис. 1). Тренди його часових змін, які апроксимуються поліномом 2 степеня ($R^2=0,41; 0,33; 0,45$ та $0,52$, відповідно для розрізів Брусниця, Заставна, Киселів та Купка) показують на переважання відновної обстановки над окисною із зменшенням віку ґрунтів та відкладів. Більш виражено це спостерігається для розрізів Брусниця та Заставна. Проте флуктуації окисно-відновних умов, які відмічаються навіть для горизонтів одного стадіалу, можуть приховувати загальні тенденції часової динаміки. Відношення Fe/Mn здебільшого розширюється у нижніх перехідних горизонтах сучасних ґрунтів над похованими.

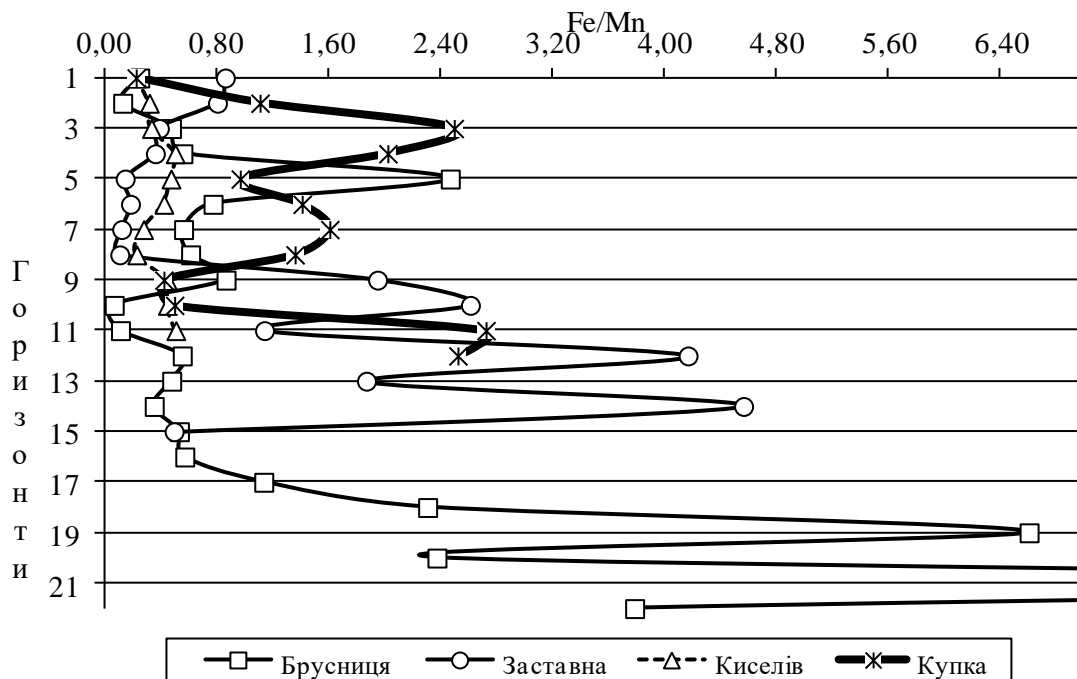


Рис. 1. Профільний розподіл Fe/Mn для розрізів Передкарпатської та Прут-Дністровської височинних областей

Fig. 1. Profile distribution of Fe/Mn for cuts of Precarpathians and Prut-Dniester highland areas

Природно, що динаміка Fe/Mn має і просторові особливості. Амплітуди змін цього показника складають: 2.0 (Киселів) – 27 (Купка) – 45 (Заставна) – 180 (Брусниця). Якщо в цілому для розрізу Киселів превалює відновний режим, для Купки – панує окисна обстановка, то для інших виявлено, що перевага відновних умов у верхній

частині розрізів змінюється превалюванням окисної обстановки в горизонтах давніших стадіалів. Екотоп розрізу Киселів характеризувався відновним режимом, що свідчить про тривале перебування у підпорядкованих умовах гідроморфного ландшафту та/або близьким рівнем залягання ґрунтових вод. Для розрізу Купка превалювала

окисна обстановка, що свідчить про його розміщення здебільшого в межах автоморфного ландшафту, з глибоким рівнем залягання підземних вод. Для інших розрізів динаміка окисно-відновної обстановки була істотною та більш неоднозначною. Загалом можна говорити про зміни переважно відновних умов у верхній частині розрізів окисними на давніших етапах розвитку ландшафтів (автоморфний ландшафт внаслідок трансформацій геолого-геоморфологічних умов змінювався гідроморфним і навпаки). Реально зволоженість території могла зростати на відповідних етапах при таненні льодовиків та змінами гідрологічного режиму території, найперше – коливанням рівня ґрунтових вод (глобальні екологічні зміни), або ж внаслідок локальних пертурбацій, які призводили до кардинальної перебудови балансу речовини (перехід з умов підпорядкованого ландшафту до автоморфного чи навпаки).

Диференціація Fe/Mn суттєво менша для розрізів похованих ґрунтів на території Західного Поділля. Зокрема, амплітуда значень цього пока-

зника складає для стаціонарів: Більче-Золоте – 0,26–0,38; Капустинці – 0,23–0,91; Новосілка – 0,16–0,79; Худяківці – 0,24–1,02. А тренди часових змін, апроксимуються переважно поліномом 2 степеня ($R^2=0,41; 0,70; 0,93$ та $0,99$, відповідно для розрізів Новосілка, Худяківці, Капустинці та Більче-Золоте) із значно вищим рівнем достовірності, ніж для Передкарпаття.

Загалом для цих розрізів вміст рухомого Mn однозначно більший, ніж Fe (рис. 2). Пов'язано це, ймовірно, із переважанням протягом плейстоцену гідроморфних умов в ландшафтах Західного Поділля, порівняно із Передкарпаттям та Прут-Дністров'ям. При цьому, безумовно, слід враховувати системну дію літології, клімату та рельєфу. Останній визначає особливості поверхневого стоку, а разом із складом гірських порід – радіального виносу. Тобто, дія основних ландшафтоутворюючих чинників виявлялася в інтенсивності водообміну, спрямованості гіпергенних процесів, характері геохімічних умов, біологічній продуктивності ландшафту.

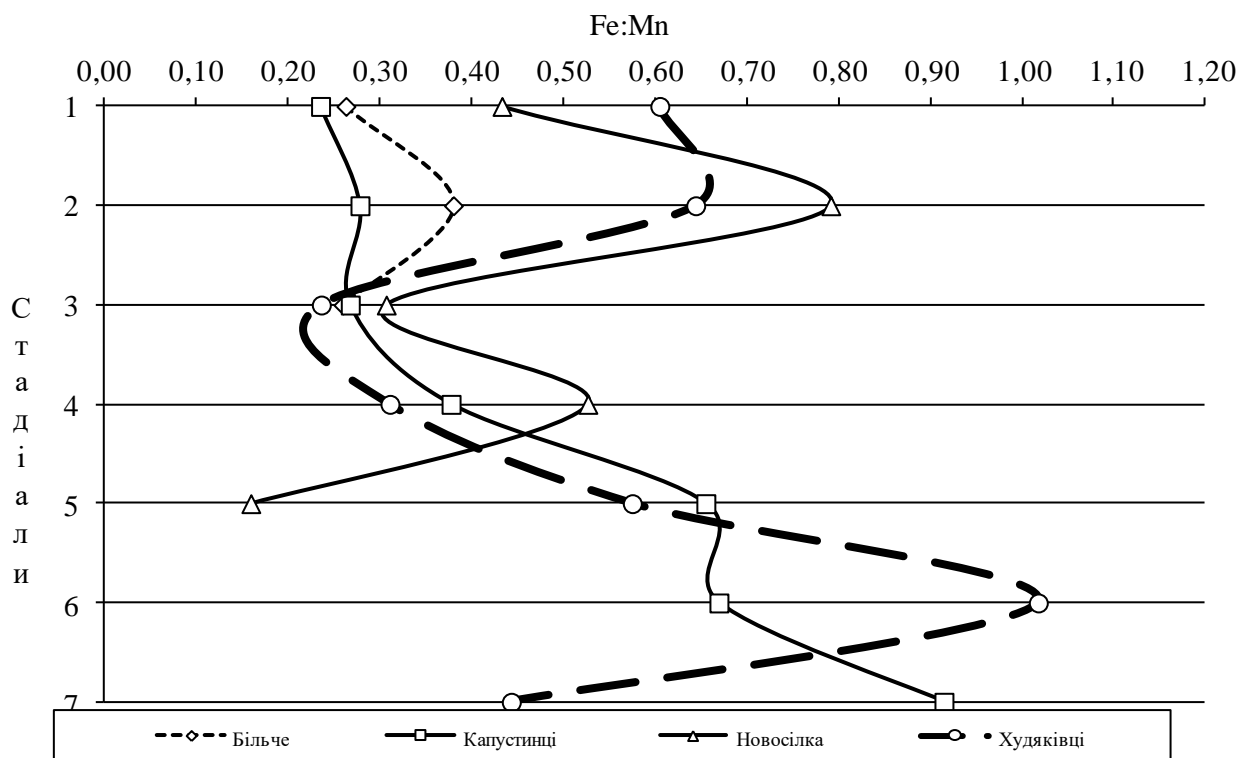


Рис. 2. Розподіл відношення Fe/Mn за стадіалами розрізів Західного Поділля
 Fig. 2. The distribution of a Fe/Mn ratio for stages of Western Podolian

Отже, Fe/Mn розширюється від голоцену до більш ранніх стадіалів, що може свідчити про переважання окисної обстановки у давніших серед аналізованих горизонтах, порівняно із молодшими (табл. 1). Рухомість важких металів зменшується здебільшого протилежно до змін Fe/Mn, що й підтверджується результатами коре-

ляційного аналізу. Останній процес далеко не завжди супроводжується зменшенням валового вмісту, вплив на який факторіальних ознак суттєво різноманітніший а кількість чинників, що визначають валовий вміст елементів значно більша. Тому спостерігаються кореляції останнього із Fe/Mn як прямі, так й обернені.

Кореляційний аналіз свідчить, що Fe/Mn частіше обернено пропорційно (в половині випадків достовірно) зв'язане із кількістю рухомих форм важких металів. Кореляції із валовим вмістом зу-

стрічаються як прямо, так й обернено пропорційні, при цьому достовірність цих зв'язків вдвічі менша, ніж для рухомих форм.

Таблиця 1

Тренди змін вмісту важких металів та Fe/Mn від сучасних до похованих горизонтів

Table 1

Trends change of heavy metals and Fe / Mn from modern to buried horizons

Розріз	Вміст важких металів		Fe / Mn	Кореляції між Fe/Mn та вмістом металів	
	валовий	рухомих форм		валовим	рухомих форм
Брусниця	збільшення	зменшення	збільшення	+0,05	- 0,85
Заставна	збільшення	зменшення	збільшення	+0,18	- 0,41
Киселів	зменшення	збільшення	збільшення	-0,81*	+0,90
Купка	збільшення	зменшення	збільшення	+0,40	-0,99
Більче-Золоте	збільшення	зменшення	збільшення	+0,15	-0,82
Капустинці	зменшення	збільшення	збільшення	-0,59	+0,67
Новосілка	збільшення	збільшення	зменшення	-0,10	-0,15
Худяківці	зменшення	збільшення	збільшення	-0,51	+0,37

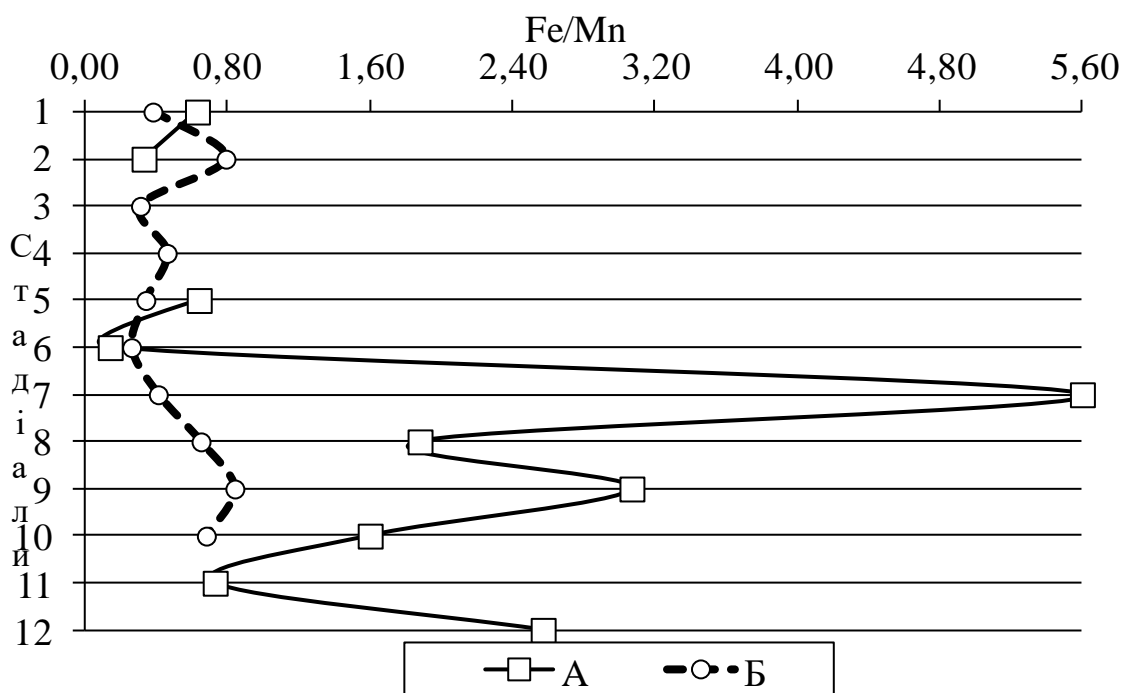


Рис. 3. Часова динаміка Fe/Mn для ландшафтів Передкарпаття і Прут-Дністров'я (А) та Західного Поділля (Б); стадіали: 1 – hl; 2 – hl-b; 3 – pc; 4 – df; 5 – bg; 6 – vt; 7 – ud; 8 – pl; 9 – kd; 10 – dn; 11 – zv; 12 – tl

Fig. 3. Temporal dynamics of Fe / Mn ratio for landscapes of Precarpathians and Prut-Dniester highland (A) and Western Podolian (B) areas; stages: 1 - hl; 2 - hl-b; 3 - pc; 4 - df; 5 - bg; 6 - vt; 7 - ud; 8 - pl; 9 - kd; 10 - dn; 11 - zv; 12 - tl

Детальніший математичний аналіз залежностей Fe/Mn з їх абсолютною кількістю показав, що для розрізів Західного Поділля вміст рухомого Mn у 90 % випадків більший, ніж Fe. Для розрізів Передкарпаття та Прут-Дністров'я перевага рухомих форм одного елемента над іншим спостерігається рідше (у двох випадках з трьох).

Отже, динаміка Fe/Mn протягом плейстоцен-голоценової епохи здебільшого циклічна, з неоднаковою періодичністю для різного виду ландшафтів внаслідок флуктуацій екологічних умов. Його величина для розрізів Західного Поділля

зменшується від сучасного ґрунту до відкладів удайського стадіалу, після чого суттєво зростає у верхньоприлуцьких і кайдацьких горизонтах ґрунтів, знову зменшуючись у відкладах дніпровського кліматоліту (рис. 3). Для розрізів Передкарпаття та Прут-Дністров'я ритмічність змін Fe/Mn ще очевидніша, а загальний тренд свідчить про розширення цього відношення з часом. Причому еколого-ландшафтні умови розрізів Західного Поділля (лінія Б) істотно монотонніші, ніж умови Передкарпаття і Прут-Дністров'я (лінія А). Очевидно, що передгірський екотон апрі

орі характеризується складнішими і більш диференційованими еколого-ландшафтними умовами, а посилює такі відмінності поєднання двох фізи-ко-географічних областей в одну вибірку. Більша рухомість марганцю, ніж заліза є, очевидно, іманентною рисою палеоґрунтів екосистем Західно-го Поділля.

На загал тренд зростання Fe/Mn із збільшенням віку горизонтів може свідчити і про більшу рухомість заліза та меншу марганцю у попередні етапи, а також трансформацію рухомості металів у лісостепових умовах, спричинену спеціалізацією рослинності. Слід враховувати й динаміку величини рН. Якщо у похованих горизонтах превалює лужне середовище (вплив процесів вторинного окарбоначення), то в сучасних ґрунтах актуальна кислотність змінюється від слабкокислої до слабколужної.

Як і на сучасному етапі, зміни Fe/Mn в палео-горизонтах мають і просторові особливості. Найбільш типовим розрізом можна вважати Брусницю (рис. 1). Тут Fe/Mn розширюється у відкладах, порівняно із утвореними на них ґрунтами, що цілком закономірно – у теплі вологі періоди ґрунтоутворення відновні умови посилювалися, а під час гляціалів – навпаки, переважала окисна обстановка, особливо в умовах автономних ландшафтів. Загалом від відкладів дніпровського кліматоліту до сучасного ґрунту превалювання відновних умов над окисними наростало, сягаючи максимуму під час вітачівського стадіалу, коли Fe/Mn стало найвужчим. Якщо цей показник для дніпровських відкладів прийняти за одиницю, то всі етапи, крім кайдацького, характеризуються звуженням аналізованого показника. Аналіз, звичайно ж, ускладнюється через різний набір горизонтів похованих ґрунтів в одному екоотпі.

Список літератури

1. Е.И.Александровская, А.Л.Александровский. Антропохимия и почвоведение // Почвоведение.– 2005.– № 7.– С. 799 – 809.
2. Веклич М.Ф. Грунто- і породоутворення // Вісник АН УРСР.- 1973.- № 5.- С. 20 – 30.
3. Дегенс Э.Т. Геохимия осадочных образований.– М.: Мир, 1967.- С. 82 – 89.
4. Добровольский В.В. Роль выветривания и почвообразования в эволюции химического состава земной коры // Почвоведение.– 2002.– № 12.– С. 1413 – 1420.
5. Иванов И.В. Природная эволюция почв степной зоны в голоцене.- Автореф. дис... д-ра биол. наук.- М.: Изд-во МГУ, 1988.- 37 с.
6. Иванов И.В. Эволюция почв степной зоны как индикатор изменений климатических условий в голоцене //Палеоклиматы позднеледниковья и голоцена.- М.:Наука,1989.- С.68–75.
7. Ковда В.А., Васильевская В.Д., Самойлова Е.М., Якушевская И.В. Схема дифференциации продуктов выветривания и почвообразования на Русской равнине //Почвоведение.– 1968.– № 7.– С. 5 – 19.
8. Краускопф К.Б. Разделение марганца и железа в осадочном процессе // Геохимия литогенеза.– М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1963.– С. 259 – 275.
9. Куница Н.А. Распространение и особенности ископаемых почв плейстоцена Подолья и среднего Побужья // Палеопедология.– К.: Наукова думка, 1974.- С. 71 – 82.
10. Самойлова Е.М., Толчельников Ю.С. Эволюция почв.- М.:Изд-во МГУ,1991.- 89 с.
11. Сиренко Н.А. Антропогенные почвенные покровы равнинной территории Украины // Палеопедология.– К.: Наукова думка, 1974.– С. 27 – 43.
12. Brimhall G.H. et al. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization // Geoderma. – 1991. 51. – pp. 51–91.
13. Lin C.Y. et al. Stability Behavior and Thermodynamic States of Iron and Manganese in Sandy Soil Aquifer, Manukan Island, Malaysia // Natural Resources Research. 2011.20 (1). – pp. 45–52.
14. Sutherland R.A.: Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment // Applied Geochemistry. – 2002, 17. – pp. 353–365.
15. Taylor A.B., Velbel M.A. Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the southern Blue Ridge. II. Effects of botanical uptake terms // Geoderma. 1991.51. - pp. 29–50.
16. Wakatsuki T. and Rasyidin A. Rates of weathering and soil formation // Geoderma. 1992.52. - pp. 251–263.
17. Yoshioka, R. Geochemical study of weathering through chemical composition in natural Waters // Journal Earth Sciences. – 1987. 35. – pp. 417–444.

FEATURES SOME APPROACHES TO GEOCHEMICAL ANALYSIS OF SOIL GENESIS CONDITIONS

Y.M.DMYTRUK

Geochemical approaches to the assessment of redox conditions of paleopedogenesis

Department of Soil Science of Institute Biological, Chemistry and of Biological Resources

Soil and geochemical characteristics of ecosystems are determined by a complex combination of factors and changes of indicators, some of which may be crucial for some time under certain conditions. Redox conditions are considered priority for contents of chemical elements, including heavy metals. Complex of factors, namely aeration and moisture of the soil, the temperature, the presence of organic, activity microbiota and other are acknowledged indicators of redox conditions. One and the same ecotope for time of its existence is in recovery, and in oxidizing conditions, and such rhythmic changes are reflected in the its geochemical structure.

The purpose of the article was to analyze the genesis of facies conditions of paleosoils with using quantitative measures, one of which may be ratio between mobile forms of iron and manganese (Fe/Mn). In general its expansion (increase in the number of mobile forms of Fe and / or reduce the mobility of Mn) reflects the increasing Eh and conversely. Analytical determination of mobile forms of chemical elements was carried out by atomic adsorption spectrophotometry based on ammonium acetate buffer (pH = 4.8).

As well as at present, changes in Fe/Mn have also the spatial features. It was established, that the most typical cut among the studied is Brusnyca. Here Fe/Mn expands in deposits, compared with soils which are formed upon them. This is quite natural, because during the warmer hu-mid periods, when pedogenesis are prevails more often intensified reducing conditions, and during glacial periods, on the contrary, mostly dominated are oxidation conditions, especially in the autonomous landscape.

In general, the prevalence of reducing conditions over oxidation deposits was grew from Dnieper interstadial (Europe –Riss) to modern soils. Maximum spread of reducing conditions was found to vitachiv (Europe – Wurm) stadial (Fe/Mn is most narrow). If the rate for deposits taken as a unit, then all stages except stadial Kaydaky are characterized by narrowing of the test target. Of course, the analysis is complicated by the varied set of horizons of buried soils in different ecosystems as well as large dynamic conditions and their transformation over time. However, the approach method shows its prospects for the evaluation ecogeochemical status of soils.

Keywords: paleosol, heavy metals, ecosystem, iron, manganese, redox conditions, pedogenesis

Одержано редакцією 28.04.2013