

ХИМИЯ  
ПОЧВ

УДК 631.48

ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВАХ  
НАД ПОДЗЕМНЫМИ ХРАНИЛИЩАМИ ГАЗА\*© 2007 г. Н. В. Можарова, В. В. Пронина, А. В. Иванов, С. А. Шоба, А. М. Загурский  
Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Ленинские горы  
Поступила в редакцию 02.05.2006 г.

Впервые рассмотрены представления о специфике механизма формирования магнитных оксидов железа в почвах над искусственной газовой залежью. В процессе взаимодействия техногенно-аллохтонного метана с почвой формируются биогеохимические барьеры, на которых происходит формирование твердофазных продуктов функционирования и почвообразования. Педогенные новообразования представлены тонкодисперсными магнитными оксидами железа специфической формы и являются результатом элементарного почвообразовательного процесса - оксидогенеза, составленного из комплекса микропроцессов биогенной и абиогенной природы.

В пятидесятые годы прошедшего столетия в связи с поиском геохимических методов разведки полезных ископаемых сформулировано понятие газовой и нефтяной залежи как специфического фактора почвообразования [11]. Над разрабатываемыми газовыми и нефтяными месторождениями установлено повышенное содержание углеродородных газов, увеличение содержания углеродородокисляющих микроорганизмов и снижение окислительно-восстановительного потенциала в почвенном профиле по сравнению с фоновыми почвами [7, 10, 11, 13, 18]. Позднее установлено формирование газовых и бактериальных аномалий по проявлению эмиссии метана в атмосферу, увеличению активности бактериального окисления метана, снижению и широкому варьированию окислительно-восстановительного потенциала в почвах над подземными газохранилищами [14]. Участие углеродородных газов и продуктов их микробиологического преобразования в почвообразовании газоносных территорий рассматривалось с позиций увеличения биомассы метилотрофных микроорганизмов, формирования органического углерода и азота [12, 14, 24]. Однако до сих пор менее ясны и изучены процессы и механизмы возможного влияния природного газа на варьирование и снижение окислительно-восстановительного потенциала в почвах газоносных территорий. Один из способов решения этих вопросов может быть связан с изучением явлений редукции  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  и, как остаточным результатом этих процессов, сопряженного с ними изменения состава оксидов железа в почвах. Наибольший вклад в магнитные свойства почв оказывает магнетит, восприимчивость которого на два-три порядка превосходит восприимчивость таких минеральных форм как

гематит, гетит, ферригидрит. Это дает возможность диагностировать его присутствие на уровне десятых и сотых долей процента. Другим важнейшим свойством магнетита является то, что железо в нем находится как в двух, так и трехвалентном состоянии (одна из формул  $Fe^{2+}O \cdot Fe_2^{3+}O_3$ ). Поэтому этот минерал обязательно проявляется как промежуточная твердая фаза в циклических окислительно-восстановительных процессах.

В отечественной и зарубежной почвенной литературе показано, что в ходе почвообразования происходит изменение магнитной восприимчивости, которая зависит от факторов почвообразования [2, 4, 6, 22, 26].

Выделяют два механизма бактериального восстановления: использование  $Fe^{3+}$  в качестве акцептора электронов в диссимилиационных процессах  $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$  и неспецифическое косвенное восстановление железа продуктами метаболизма. Первый механизм связан с биологически контролируемой биоминерализацией и хорошо изучен для процессов образования внутриклеточных магнитных образований железа магнитотаксическими бактериями. Размеры частиц магнитных минералов внутри клетки соответствуют  $60 \times 100$ ,  $40 \times 50$  нм [21].

Второй механизм называют биологически индуцированной минерализацией [28, 29]. Он связан с выделением микроорганизмами метаболитов – частицы магнетита образуются внеклеточно. Такой механизм образования минерала эквивалентен небиогенной минерализации и может быть сведен к созданию магнетита в строго определенных почвенных физико-химических условиях. Однако важную роль может играть размер и поверхность бактериальных клеток. Педогенные минеральные частицы, образующиеся таким образом, характеризуются варьированием по раз-

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 06-04-48735-а.

мерам в широком диапазоне 0.05-0.80 мкм (во фракции < 2 мкм), содержат множество дефектов кристаллической решетки [1, 28, 29]. Хотя выпадение и образование внеклеточного магнетита происходит на стадии абиотического окисления  $Fe^{2+}$  [6] с дальнейшим его восстановлением биогенным специфическим или неспецифическим путем, морфология и размер частиц магнетита определяются деятельностью бактерий. Вместе с тем, в литературе имеются сведения о полигенности магнетитовых образований в почвах: литогенных, космогенных и техногенных [2, 6, 8].

Цель настоящей работы - выявить влияние метана, основного компонента природного газа, на формирование магнитных оксидов железа в почвах.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являлся почвенный покров подземного хранилища газа и прилегающей территории регионального фона в Московской обл. Природный газ поступает с месторождений севера Тюменской обл. и закачивается на глубину 890-920 м в породу-коллектор. Газохранилище расположено в песчаниках и песках нижнешигровского горизонта и имеет глинистую алевролитистую крышку мощностью 10-25 м. В условиях природной и техногенной вертикальной и горизонтальной трещиноватости геологических структур образуется подземный ореол рассеяния углеводородных газов. Площадь зоны рассеяния углеводородных газов в почвенном покрове составляет около 21, промышленной зоны — около 1, исследуемой территории - около 60 км<sup>2</sup>.

Фактический материал получен на основе полевых и лабораторных исследований 1998-2005 гг. Проведены катенарные почвенно-географические работы в сходных литолого-геоморфологических условиях на фоновой территории, ореоле рассеяния углеводородных газов и промышленной зоне. Общее количество заложённых разрезов - 51. Удельная магнитная восприимчивость определялась во всех горизонтах и по площади (метод конвертов) через измерения объемной магнитной восприимчивости (капаметр КТ-5) и плотности почвенных горизонтов. Величина Eh измерялась в 10-кратной повторности (полевой потенциометр с платиновым и хлорсеребряным электродами рН-150), отбирались ненарушенные образцы для микроморфологических, микробиологических и химических анализов. Картограмма распределения магнитной восприимчивости М 1 : 40000 составлена в программе MapInfo, версия 5.0.

В лабораторных исследованиях определялась удельная магнитная восприимчивость тем же прибором методом сравнения со значениями эталона, в качестве которого использовалась соль Мора, проводилось выделение магнитной фракции методом обогащения из почвенного образца в целом по методу [2]. Навеску почвы помещали в

пластмассовую тарелку, разбавляли дистиллированной водой и периодически взбалтывали. Магнитные частицы собирали на дне емкости с помощью постоянного магнита с величиной магнитного поля порядка 0.07 Тл, а немагнитную часть сливали. Часть выделенной магнитной фракции подвергалась дополнительной обработке с целью удаления солей и органического вещества по методике [30]. Определение встречаемости (%) и форм магнитных частиц проводилось на стереомикроскопе Stemi 2000 в отраженном свете. Микроморфологический анализ магнитной фракции почв проводился на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM-35CF, энергодисперсионные спектры получены на сканирующем электронном микроскопе OPTON Carl Zeiss LEO 1450VP и рентгеновском микроанализаторе INCAx-sight.

Определение биомассы и видового состава почвенных микроорганизмов проводилось методом хромато-масс-спектрометрии [15]. Активность биологического окисления и продуцирования метана измерялась кинетическими методами с использованием инкубирования в закрытых сосудах [9, 16] с использованием газового хроматографа М 3700 (МОЗ Хроматограф, Россия) с пламенно-ионизационным детектором (адсорбент SE-30, металлическая колонка длиной 1 м).

Разработан и выполнен эксперимент по определению влияния природного газа на магнитную восприимчивость почв. Он основан на разделении процессов восстановления/окисления железа, необходимых для синтеза магнетита. Моделировали режим периодического увлажнения/иссушения в присутствии природного газа и его отсутствии.

Использовали образцы иллювиальных горизонтов дерново-подзолистых почв с различным содержанием органического углерода, физической глины, находящихся в промышленной зоне, зоне рассеяния углеводородных газов и на фоновой территории. Каждый образец почвы делили на две части. Одну часть использовали для восстановления железа ценозом существующих в почвенном образце микроорганизмов, с избытком заливая ее 1%-ным раствором глюкозы. По истечении недели надосадочный раствор сливали и использовали для увлажнения второго образца так, чтобы влажность почвы составила около 20%. Контроль показал, что массовая концентрация железа в привносимом растворе в среднем составляла 0.002%. Процесс окисления моделировали иссушением, добавляя для его ускорения в сосуд с образцом почвы силикагель. К концу недели влажность образца снижалась до 15%. В образцах с добавлением газа еженедельно через силиконовую трубку, закрепленную на дне герметично закрываемого сосуда, вводился метан в количестве 4000-10000 ррт. Каждую неделю измеряли магнитную восприимчивость и Eh. Эксперимент проводился в течение года. В начале и в конце опыта проведены микробиологические и электронно-микроскопические исследования.

Статистическую обработку данных проводили в пакете Statistica.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Основные профильные и пространственные закономерности распределения магнитных характеристик почв фоновой территории.* Почвы района исследования формируются на песчаных и супесчаных озерно-ледниковых и древнеаллювиальных отложениях. Рассматриваемые почвообразующие породы по степени ожелезненности относятся к умеренно-низкоожелезненным [6]. Степень оксидогенеза железа ( $Fe_{\text{длт}}/Fe_{\text{вал}}$ ) – очень низкая.

Формирование магнитного профиля почв тесно связано как с особенностями образования магнитных оксидов железа в ходе гумусообразования, миграции и накопления в почвенной толще, так и с аккрецией техногенного магнитного материала из атмосферы. Магнитный профиль почв специфичен в различных компонентах почвенного покрова. Магнитная восприимчивость ( $\chi$ ) почвообразующих пород исследуемой территории составляет  $(2-3) \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ . В почвах наблюдается увеличение  $\chi$ . Наиболее высокой  $\chi$  характеризуются гумусово-аккумулятивные и торфяные горизонты – от  $28 \pm 1$  до  $40 \pm 11 (\times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг})$ . Прирост  $\chi$  в гумусовом горизонте агродерново-подзолистых почв по отношению к материнской породе составляет в среднем  $20 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , дерново-подзолисто-глеевых –  $10 \times 10^{-8}$ , в торфянисто(подзолисто)-глеевых –  $37 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Повышение  $\chi$  и накопление магнитных оксидов железа в торфяных горизонтах, по-видимому, обусловлено эрозивно-аккумулятивными процессами. В элювиальных горизонтах почв по сравнению с гумусово-аккумулятивными наблюдается снижение  $\chi$  до  $3 \pm 1 \times 10^{-8}$ , в иллювиальных – незначительное повышение  $\chi$  до  $6 \pm 1 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ . При этом для агродерново-подзолистых почв характерен аккумулятивно-элювиально-иллювиальный, для агродерново(торфянисто)-подзолисто-глеевых почв – аккумулятивно-слабоэлювиально-иллювиальный, для торфянисто-глеевых – аккумулятивно-недифференцированный тип распределения  $\chi$  по почвенному профилю. Наибольшая  $\chi$  гумусовых и иллювиальных горизонтов характерна для дерново-подзолистых почв на озерно-ледниковых и древнеаллювиальных отложениях (рис. 1). Магнитная восприимчивость коррелирует с содержанием органического углерода ( $r = 0.87$ ). В почвах полугидроморфного и гидроморфного ряда увеличения  $\chi$  не происходит. Коррелятивные связи  $\chi$  с органическим углеродом невысокие ( $r = 0.39$ ), в торфяно-глеевых почвах и нижних горизонтах названных почв отсутствуют. Более высокие  $\chi$  в автоморфных почвах по сравнению с полугидроморфными и гидроморфными была обнаружена еще в пятидесятые годы прошедшего столетия [26] и подтвердилась во многих регионах [2].

Содержание магнитной фракции (МФ) в гумусово-аккумулятивных горизонтах дерново-подзолистых супесчаных (песчаных) почв несколько повышено 0.08% (0.04%) по сравнению с обычным содержанием [2]. В элювиальных горизонтах почв содержание МФ уменьшается до 0.01% и увеличивается в иллювиальных горизонтах до 0.03%. В почвообразующих породах содержание МФ уменьшается до 0.02% в озерно-ледниковых и до 0.003% в древнеаллювиальных отложениях.

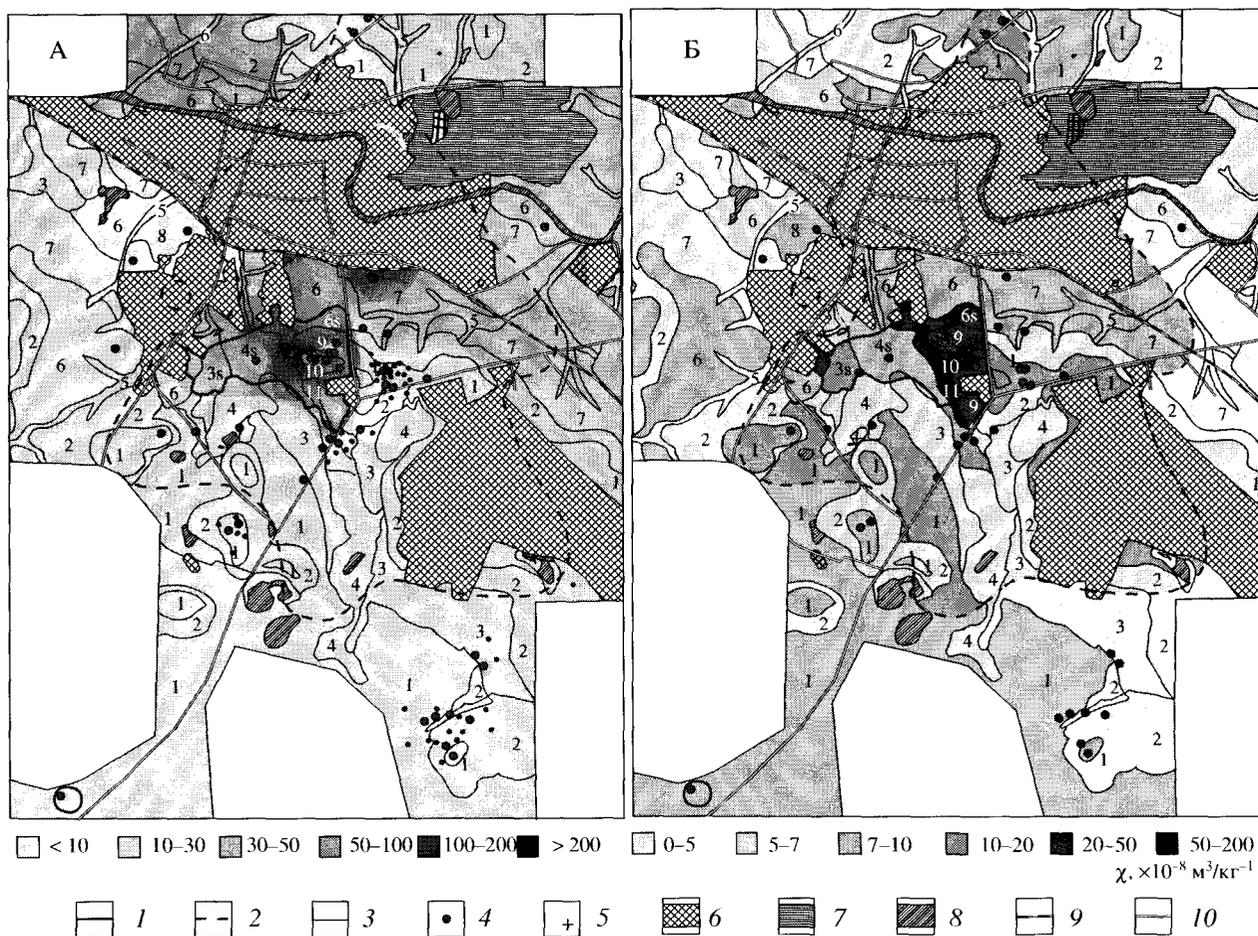
*Морфология, химический состав магнитных частиц, окислительно-восстановительные условия и биомасса микроорганизмов в агродерново-подзолистых почвах фоновой территории.* В составе МФ обнаруживаются две группы магнитных частиц. Выделяются крупные зерна октаэдрической формы, имеющие, согласно литературным источникам [2, 3, 6], литогенное происхождение. Химический состав полученных спектров свидетельствует о преобладании железа и кислорода. В качестве примесей отмечены ванадий и титан (рис. 2). Рефлексы золота обусловлены его искусственным напылением, необходимым для предотвращения электрического заряда на поверхности образца.

Выделяются сферические магнитные частицы (СМЧ), поступающие в почву атмосферным путем и связанные со сжиганием топлива, космогенным и вулканическим веществом [2, 6, 8]. Размеры СМЧ колеблются в пределах единиц и сотен мкм. Химический состав полученных спектров свидетельствует о преобладании железа и кислорода. Примесные элементы представлены кремнием и алюминием.

Имеется определенный порядок в распределении магнитных частиц по почвенному профилю. В верхних горизонтах преобладают СМЧ (80-90%), доля литогенных частиц составляет 10-20%. В нижних горизонтах дерново-подзолистых почв доминируют литогенные магнитные частицы, доля СМЧ снижается до <10%.

Результаты исследования окислительно-восстановительного состояния в почвенном профиле показали, что средние значения Eh в летний период в агродерново-подзолистых почвах составили 500-550 при незначительном варьировании отдельных значений; в агродерново-подзолисто-глеевых почвах - 400-500, в торфянисто-подзолисто-глеевых - 300-400 мВ, в торфянисто-глеевых - около 0 и ниже. Величина Eh иллювиальных горизонтов дерново-подзолистых почв составляла  $545 \pm 15 \text{ мВ}$  ( $c < 25$ ).

В списке идентифицированных членов микробного сообщества иллювиальных горизонтов агродерново-подзолистых почв присутствуют микроорганизмы, различающиеся по типу метаболизма (бродильный или дыхательный), источнику углерода для анаболизма (автотрофы, гетеротрофы), отношению к содержанию кислорода в среде (аэробы, факультативные анаэробы) и концентрации источников углерода (копиотро-



**Рис. 1.** Пространственные распределения магнитной восприимчивости для поверхностных (метод IDW) – А и иллювиальных (привязка к почвенным контурам) – Б горизонтов почв в различных геохимических зонах газоносной и фоновой территорий. М 1 : 40000, уменьшено в 2,2 раза.

Геохимические зоны газовой аномалии: 1 – промышленная зона; 2 – ореол рассеяния углеводородных газов; 3 – региональный фон; 4 – почвенные разрезы; 5 – точки опробования; 6 – городские объекты и предприятия; 7 – кардинально измененный антропогенный ландшафт; 8 – водные объекты; 9 – железная дорога; 10 – автомобильные дороги.

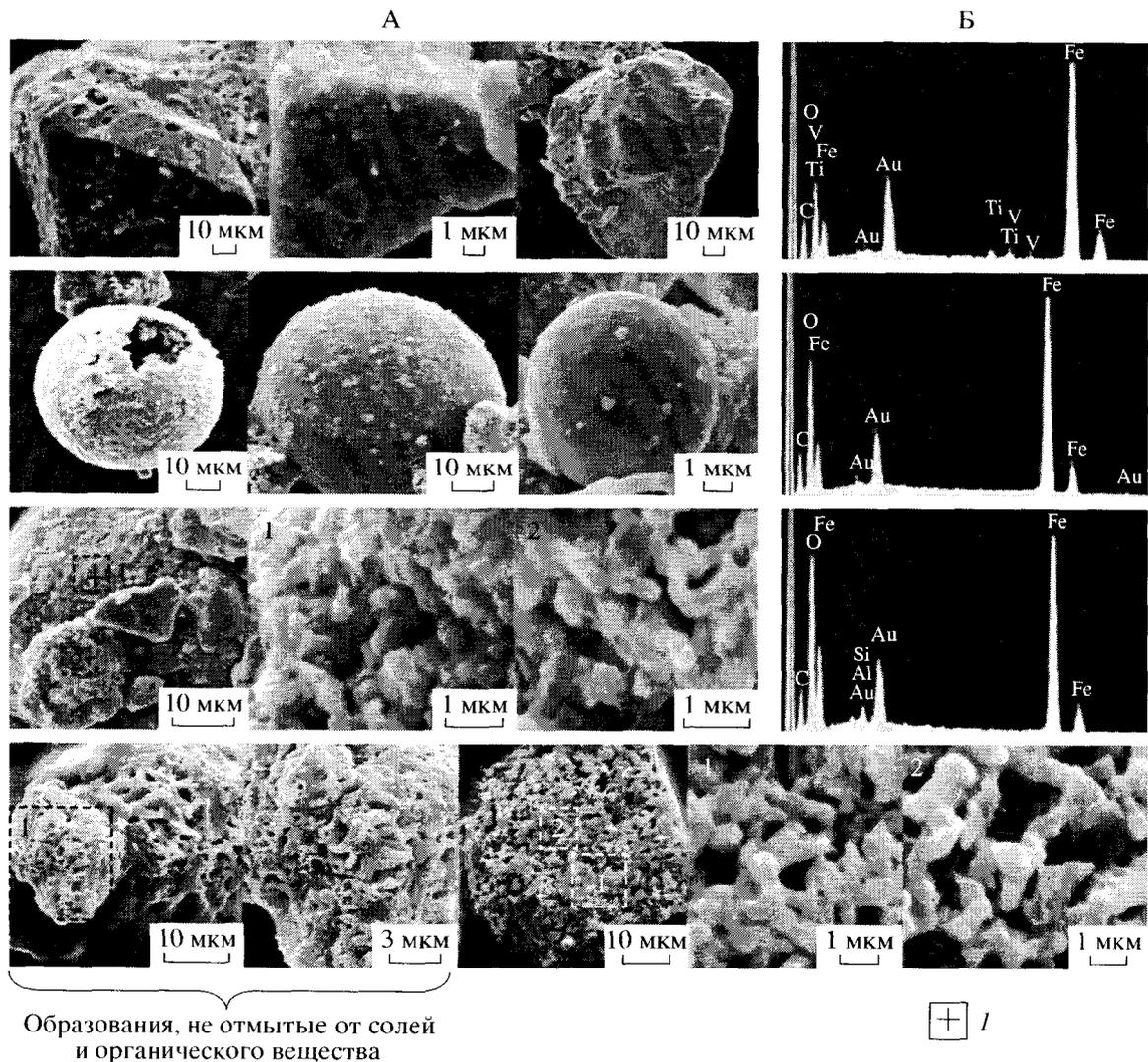
Почвы на водно-ледниково-озерных отложениях: 1 – (агро)дерново-подзолистые супесчаные; 2 – (агро)дерново-подзолисто-профильно-глеевые супесчаные; 3 – торфяно-подзолисто-профильно-глеевые; 3s – хемо-торфянисто-подзолисто-профильно-глеевые; 4 – эуτροφные торфянисто- и торфяно-глеевые маломощные; 4s – эуτροφные хемоторфяно-глеевые маломощные; 5 – вариации (агро)дерново-подзолистых глееватых и профильно-глеевых супесчаных на слоистых отложениях временных и малых водотоков; 6 – (агро)дерново-подзолистые (дерново-подзолы) псевдофибровые супесчаные и песчаные\*, 6s – хемодерново-подзолистые псевдофибровые\*, 7 – вариации (агро)дерново-подзолистых глееватых и профильно-глеевых супесчаных почв\*, 8 – (агро)торфянисто-подзолисто-профильно-глеевые\*, 9 – комплексы-мозаики хемоземов, хемотехноземов\*\* с хемо(агро)дерново-подзолистыми почвами; 10 – комплексы-мозаики хемотехноземов глееватых\*\* с хемодерново-подзолистыми глееватыми почвами; 11 – комплексы-мозаики хемотехноземов профильно-глееватых\*\* и хемотехнодерново-подзолистых и хемодерново-подзолисто-профильно-глеевых; \* – на древнеаллювиальных отложениях; \*\* – на перетолженном техногенном материале.

фы и олиготрофы). В иллювиальных горизонтах агродерново-подзолистых почв широко представлены анаэробные ферментирующие железоредукторы роды: *Clostridium*, *Bacillus*;  $\text{H}_2$ -использующие аэробные бактерии: *p. Pseudomonas*. Присутствуют ацетатразлагающие железоредукцирующие бактерии: *Sphingobacterium spiritovorum*, *Streptomyces* sp., *Rhodococcus* sp., *Actinomadura roseola*, *Pseudonocardia* sp. Встречаются представители рода *Corynebacterium*. Представленные аэробные и анаэробные микроорганизмы

относятся к железоредукторам [5, 17, 22, 27, 31]. В исследуемых почвах доминируют анаэробные ферментирующие железоредукторы (далее ферментирующие железоредукторы).

Особое место среди микробного сообщества изучаемых почв занимают метило(метано)трофные микроорганизмы, способные выделять в аэробных условиях метаболиты – ауксины, создавая микролокусы, в объеме которых происходит восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ . Они представлены, главным образом, *Pseudomonas fluorescens*,

## ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВАХ

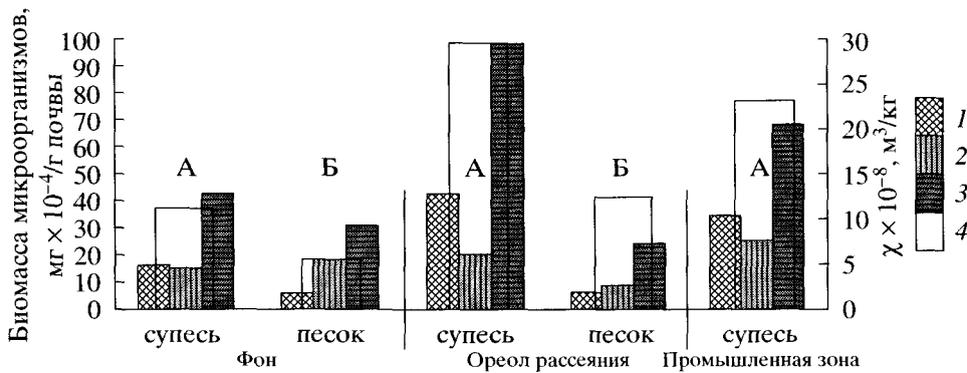


**Рис. 2.** Генетические типы магнитных образований в иллювиальных горизонтах (агро)дерново-подзолистых почв газовых аномалий. А – электронно-микроскопическое изображение; Б – энергодисперсный спектр. Генезис: I – литогенный; II – техногенный, космогенный, вулканический; III – педогенный, 1 – зона микроанализа.

*P. vesicularis*, *P. putida* и, возможно другими, пока неизвестными микроорганизмами [19]. Описаны факты образование  $Fe^{3+}$ -хелатных комплексов и последующего восстановления метаболитами метил-отрофных бактерий в аэробных условиях в нитратсодержащих растворах при значениях pH 5.5 и ниже [20] путем их ферментативной [23] и химической деструкции [25] с накоплением  $Fe^{2+}$  в виде аквакомплексов. Приведенные выше условия редукции  $Fe^{3+}$  соответствуют кислотно-щелочным и окислительно-восстановительным условиям изучаемых дерново-подзолистых почв. Присутствие в микробном комплексе метилотрофных бактерий, способных выделять метаболиты и переводить  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$ , может стать причиной формирования магнитных оксидов железа и повышения  $\chi$ .

На фоновой территории в иллювиальных горизонтах агродерново-подзолистых супесчаных

почв восстановление  $Fe^{3+}$  возможно с помощью ферментирующих железоредукторов и метилотрофных бактерий, живущих в автоморфных почвах в аэробных и анаэробных зонах при постоянном продуцировании автохтонного метана. В составе микробного сообщества иллювиальных горизонтов дерново-подзолистых почв, при доминировании аэробов (60%) над анаэробами (40%) ( $Aэ > Aн$ ), биомасса метило(метано)трофов составляет  $16 \pm 3 \times 10^{-4}$  мг/г и незначительно преобладает над биомассой ферментирующих железоредукторов  $14 \pm 2 \times 10^{-4}$  мг/г почвы (рис. 3). При преобладании анаэробов над аэробами ( $Aэ < Aн$ ) биомасса метило(метано)трофов составляет лишь  $5 \times 10^{-4}$ , при явном преобладании ферментирующих железоредукторов  $14 \times 10^{-4}$  мг/г. Общая биомасса микроорганизмов в иллювиальных супесчаных горизонтах дерново-подзоли-



**Рис. 3.** Биомасса микроорганизмов (1 – метилотрофов, 2 – железоредукторов, 3 – общая) и магнитная восприимчивость (4) в иллювиальных горизонтах дерново-подзолистых почв ореола рассеяния и фоновой территории и хемо-технодерново-подзолистых почв промышленной зоны. А –  $Aэ > An$ , Б –  $Aэ < An$ .

стых почв, соответствующая фоновому значению  $\chi$ , составляет соответственно  $30\text{--}43 \times 10^{-4}$  мг/г (рис. 3). Активность бактериального окисления метана не превышает  $3\text{--}6$  нг/г в час.

Таким образом, формирование магнитных оксидов железа наблюдается в дерново-подзолистых почвах с высоким содержанием органического вещества и биомассы преимущественно ферментирующих железоредукторов. Метилотрофы занимают подчиненное положение. Увеличение  $\chi$  в верхних горизонтах почв связано с аккумуляцией техногенного материала из атмосферы.

*Основные профильные и пространственные закономерности распределения магнитных характеристик в почвах газовой аномалии.* В процессе конвективной и диффузионной миграции техногенно-аллохтонного метана из газовой залежи в условиях вертикальной и горизонтальной трещиноватости геологических структур в почвах образуются ореолы рассеяния углеводородных газов [14]. Газовые аномалии различной интенсивности проявляются в почвах промышленной зоны и рассеяния углеводородных газов (далее зона рассеяния). В них по сравнению с фоновыми территориями усиливается атмосферное поверхностное техногенное загрязнение, обусловленное наземными индустриальными источниками. В этой связи, в пределах зоны рассеяния, в гумусовых и торфяных горизонтах сочетаний агродерново-подзолистых, дерново(торфянисто)-подзолисто-глеевых и торфяно-глеевых почв  $\chi$  в среднем увеличивается в 2–3 раза по сравнению с фоновыми аналогами (рис. 1). В элювиальных горизонтах увеличение  $\chi$  почти не заметно. В нижних иллювиальных и переходных к почвообразующей породе горизонтах автоморфных и полугидроморфных почв  $\chi$  статистически достоверно увеличивается в 2–4 раза по сравнению с фоновыми почвами. Среднее значение  $\chi$  в дерново-подзолистых почвах зоны рассеяния составляет  $22 \pm 5 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг. Прирост  $\chi$  в иллювиальных горизонтах автоморфных почв в среднем равен  $16 \times 10^{-8}$ , в полугидроморф-

ных разностях –  $3 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг (рис. 1). В агродерново-подзолистых псевдофибровых песчаных и торфяно-глеевых почвах увеличения  $\chi$  почти не происходит. Увеличение  $\chi$  в нижних горизонтах автоморфных и полугидроморфных почв преимущественно связано с усилением физико-химических и микробиологических процессов формирования педогенного магнетита.

В техногенных почвах промышленной зоны в ходе буровых и рекультивационных работ наблюдается довольно существенное увеличение  $\chi$  преимущественно в верхних, иногда срединных и нижних горизонтах автоморфных, полугидроморфных и гидроморфных почв. В среднем  $\chi$  варьирует в верхней части почвенного профиля от 79 до  $88 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг. В природных или поверхностно-нарушенных почвах промышленных зон, испытывающих влияния потоков углеводородных газов, среднее значение  $\chi$  в иллювиальных горизонтах составляет  $24 \pm 4 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг, прирост  $\chi$  по отношению к аналогичным фоновым горизонтам равен  $17 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг. В горизонтах почвообразующей породы  $\chi$  равна или незначительно превышает фоновые характеристики.

Увеличение и уменьшение содержания МФ в почвах соответствует величине  $\chi$ . Отмечается статистически достоверное увеличение МФ в 2–4 раза в иллювиальных и переходных к почвообразующей породе горизонтах автоморфных почв по сравнению с фоновыми аналогами. Таким образом, в почвах газовой аномалии регистрируется статистически достоверное повышение  $\chi$  и МФ по отношению к почвообразующей породе и аналогичным почвам фоновой территории как в верхних гумусово-аккумулятивных горизонтах почв, так и в нижних иллювиальных, переходных к материнской породе горизонтах агро(техно)-дерново-подзолистых почв.

*Морфологическое строение, химический состав магнитных частиц, окислительно-восстановительные условия и биомассы микроорганизмов в агродерново-подзолистых почвах газовой*

*аномалии*. В составе МФ обнаружены 3 группы морфологических образований (рис. 2). Образование первой и второй группы отмечались в почвах фоновой территории, третья группа частиц связана с газовой аномалией. Первая группа - литогенные крупные магнитные зерна оксидов железа октаэдрической формы. Основной состав - Fe, O; примеси представлены V и Ti. Вторая группа - СМЧ. Основной химический состав СМЧ - Fe, O. Гладкие частицы не содержат примесей. Бугристые частицы содержат примеси Si, Al.

Наряду с магнитными частицами литогенного и техногенного генезиса, обнаружены цепочечные агрегаты кокковидных образований и отдельные бактериоморфные бугорчатые образования. Названия образований приводятся согласно терминологии [3]. Агрегаты имеют удлиненно-овальную форму, ярковыраженную асимметричность, размеры 0.10 (0.25) x 1.0 (0.80) мкм и составлены частицами 70 (200) x 100 (300) нм (рис. 2). Химический состав агрегатов свидетельствует об абсолютном преобладании Fe и O. В состав ассоциированных элементов входят Al и Si. Электронно-микроскопические изображения магнитных частиц третьей группы с неразрушенным, разрушенным и отмытым органическим веществом имеют формы и размеры, сопоставимые с габитусом метанотрофных и метилотрофных микроорганизмов, описанных Гальченко [7]. Размеры кокковидных магнитных частиц, сгруппированных в цепочечные агрегаты, сопоставимы с размерами 0.1-0.3 части микроорганизма и могут являться результатом взаимодействия метаболитов микроорганизма с железом в специфических физико-химических условиях. Эти образования, по видимому, являются результатом комплексного микробиологического и физико-химического синтеза, включающего в себя процессы как небиологической, так и биологической природы.

Пространственное и профильное распределение магнитных частиц в почвах в пределах газовой аномалии представляется следующим образом. Литогенные частицы магнитных оксидов железа присутствуют во всех почвах. Техногенные СМЧ доминируют в верхних гумусовых горизонтах почв зоны рассеяния углеводородных газов. Распределение СМЧ по профилю аналогично фоновым почвам. В промышленной зоне доля СМЧ в почвенном профиле немного выше, а темпы ее уменьшения по почвенному профилю ниже, чем в зоне рассеяния углеводородных газов. Магнитные частицы оксидов железа в форме агрегатов кокковидных образований и отдельных бактериоморфных образований широкое распространение получили в нижних, особенно иллювиальных, горизонтах дерново-подзолистых почв газовой аномалии, хотя и встречались в гумусовых горизонтах при доминировании СМЧ. Широкое развитие педогенных магнитных новообразований в иллювиальных горизонтах почв, по видимому, связано с биологически индуцированными

процессами в строго контролируемых физико-химических почвенных условиях газовой аномалии.

В списке идентифицированных членов микробного сообщества довольно широко представлены метило(метано)трофы. Поступившие из недр углеводородные газы, основным компонентом которых является метан, окисляются метанотрофами в последовательности реакций:  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{НСНО} \rightarrow \text{НСООН} \rightarrow \text{CO}_2$  [7]. Что сопровождается увеличением активности бактериального окисления метана (статистически достоверно в 2-3 раза) по сравнению с такими же горизонтами фоновой территории [14]. Ассимиляция углерода метана в биомассе метанотрофов приводит к увеличению микробной биомассы в иллювиальных горизонтах дерново-подзолистых почв. При недостатке кислорода происходит высвобождение неокисленных продуктов метаболизма, являющихся субстратом для увеличения вторичных гетеротрофных метилотрофных микроорганизмов. В иллювиальных горизонтах почв газовой аномалии, при доминировании  $\text{A}_э > \text{A}_н$ , численность метанотрофов и метилотрофов (далее метилотрофов) увеличивается на порядок, общая биомасса микроорганизмов увеличивается в 2.5 раза, составляя в среднем  $88 \pm 17 \times 10^{-4}$  мг/г, метилотрофов - в 3-4 раза ( $40 \pm 6 \times 10^{-4}$  мг/г), ферментирующих железоредукторов - в 1.5-2 раза ( $23 \pm 7 \times 10^{-4}$  мг/г) по сравнению с фоновыми аналогами (рис. 3). Прирост биомассы метилотрофов в почвах газовой аномалии при доминировании  $\text{A}_э > \text{A}_н$  составил для почв зоны рассеяния углеводородных газов  $26 \times 10^{-4}$ , а промышленной зоны  $18 \times 10^{-4}$  мг/г почвы. При преобладании  $\text{A}_э < \text{A}_н$  прирост общей биомассы, метилотрофов, ферментирующих железоредукторов в песчаных иллювиальных горизонтах дерново-подзолистых почв не выражен. Так же, как в фоновых почвах, здесь характерно доминирование ферментирующих железоредукторов над метилотрофами. Видовой состав метилотрофов и ферментирующих железоредукторов соответствует почвам фоновой территории.

Увеличение общей биомассы микроорганизмов, метилотрофов и ферментирующих железоредукторов при преобладании  $\text{A}_э > \text{A}_н$ , ферментирующих железоредукторов при  $\text{A}_э < \text{A}_н$ , сопровождается пропорциональным ростом  $\chi$ . На фоне повышения  $\chi$ , увеличения содержания МФ, появления специфических морфологических образований, увеличения общей биомассы, ферментирующих железоредукторов и метилотрофов в иллювиальных горизонтах агродерново-подзолистых почв отмечается снижение (50-90 мВ) и широкое варьирование Eh (300-500 мВ) по сравнению с фоновыми аналогами при среднем значении показателя  $470 \pm 6$  мВ в зоне рассеяния ( $\sigma = 39$ ) и  $440 \pm 16$  мВ ( $\sigma = 65$ ) в промышленной зоне.

Для иллювиальных горизонтов дерново-подзолистых почв характерны высокие коррелятивные связи  $\chi$  с общей биомассой микроорганизмов

( $r = 0.99$ ), ферментирующих железоредукторов ( $r = 0.87$ ) и метилотрофов при  $Aэ > An$  ( $r = 0.81$ ). В почвах с доминированием СМЧ связи биомассы микроорганизмов с  $\chi$  очень слабые или отсутствуют.

Образование магнитных оксидов железа проявляется как часть элементарного почвообразовательного процесса – оксидогенеза [6] и является следствием комплексного микробиологического и физико-химического синтеза, включающего в себя как процессы небиологической, так и биологической природы. Считается, что важным моментом для педогенного синтеза магнитных оксидов железа является образование свежего органического вещества. В этом случае механизм образования почвенного магнетита представляется следующим образом. Во влажные периоды образованное органическое вещество выполняет комплексобразовательные и восстановительные функции – происходит образование хелатных комплексов свежего органического вещества с  $Fe^{3+}$ , а анаэробные ферментирующие железоредукторы окисляют его, восстанавливая  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  в форме аквакомплексов [6, 17, 20, 25]. В сухие периоды происходит увеличение концентрации аквакомплексов в почвенном растворе, их окисление и выпадение в твердой фазе. По-видимому, этот механизм и реализуется в почвах фоновой территории. Количество образующегося магнетита – динамическая величина, отражающая соотношение интенсивностей почвенных восстановительных и окислительных процессов.

В почвах газовой аномалии существенно возрастает роль как органического вещества, так и роль функционирующего биогеоценоза. При нарастании потоков техногенно-аллохтонного метана наблюдается увеличение активности бактериального окисления метана, биомассы аэробных метилотрофов и анаэробных ферментирующих железоредукторов (рис. 3).

Особенно заметное увеличение биомассы аэробных метилотрофов позволяет предположить подключение дополнительных механизмов железоредукции, биологически индуцированных метаболитами метилотрофных бактерий – ауксинами. Эти процессы могут проходить в локальных аэробных условиях выделения метаболита (в объеме метаболита), где создаются специфические почвенные физико-химические условия и наблюдается восстановление  $Fe^{3+}$ . Об этом, на наш взгляд, свидетельствует широкая вариабельность Eh при среднем его снижении около 50–90 мВ и высокие коррелятивные связи  $\chi$  с биомассой метилотрофов в образцах с доминированием аэробов над анаэробами ( $r = 0.86$ ) для почв газовой аномалии. Концентрация углерода метана на биогеохимических барьерах – в иллювиальных горизонтах почв газовой аномалии – обеспечивает значительный прирост  $\chi$ , превышающий таковые на фоновой территории в 2–4 раза. Заметим также, что под-

ключения возможных дополнительных механизмов на окислительной ветви окислительно-восстановительного цикла в исследованных почвах не происходит, так как специфических микроорганизмов, окисляющих железо, обнаружено не было. С почвенно-генетических позиций, рассматриваемая группа магнитных частиц относится к новообразованиям.

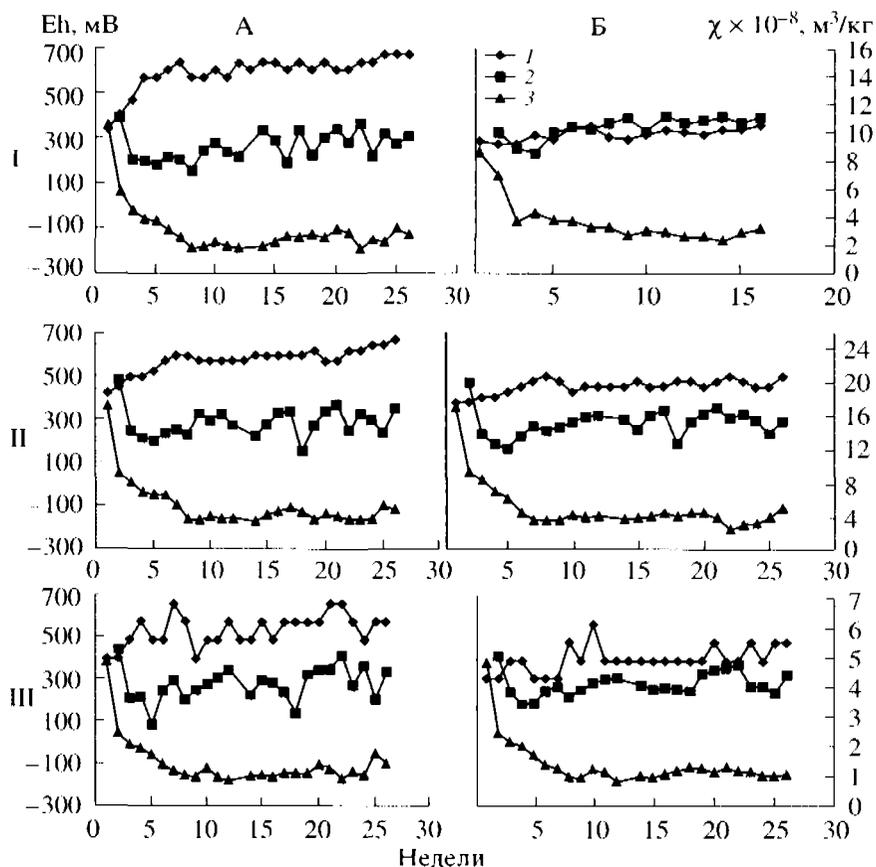
*Синтез магнетита при участии природного газа в лабораторных условиях.* Исходная величина Eh растворов, полученных на этапах восстановления, резко снижалась на первой неделе до 50 мВ, с последующим выходом через шесть-восемь недель опыта до уровня –100 ... –200 мВ (рис. 4, кривые 1).

После добавления растворов ко второй части почвенного образца в первых 3–4 циклах увлажнения/иссушения, результирующие Eh вначале тоже резко уменьшаются, а затем медленно растут, но их значения остаются существенно выше Eh приливаемых растворов и показывают большее варьирование (рис. 4, кривые 2). При этом для образцов с добавлением газа характерен широкий размах изменений Eh при колебании отдельных значений в пределах 81–439 мВ и близких значениях средних и дисперсий – в образце промышленной зоны  $267 \pm 13$  мВ ( $\sigma^2 = 4116$ ), в образце зоны рассеяния углеводородных газов  $290 \pm 14$  мВ ( $\sigma^2 = 5042$ ) и образце фоновой территории  $283 \pm 16$  мВ ( $\sigma^2 = 6906$ ). В почвах без добавления природного газа средние значения Eh не изменились или незначительно выше, а варьирование Eh меньше – значения средних и дисперсий составили:  $343 \pm 13$  ( $\sigma^2 = 2412$ ),  $292 \pm 13$  ( $\sigma^2 = 4386$ ) и  $293 \pm 12$  мВ ( $\sigma^2 = 3605$ ) соответственно при минимальных и максимальных значениях 165–469 мВ.

Значения  $\chi$  (рис. 4, кривые 3) показывают быстрый рост в первые 5–7 недель проведения опыта и также выходят на насыщение или медленный рост.

Для образцов с добавлением газа увеличение  $\chi$  за первые 5–7 циклов увлажнения/иссушения составило  $3.7 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг, средняя скорость прироста за один цикл ( $V_i$ ) в этот период была  $0.78 \pm 0.18 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг в образце промышленной зоны,  $2.5 \times 10^{-8}$  ( $V_i = 0.70 \pm 0.23 \times 10^{-8}$ ) – в зоне рассеяния углеводородных газов и  $0.7 \times 10^{-8}$  ( $V_i = 0.27 \pm 0.06 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг) – в образце фоновой территории. В последующие периоды скорость роста  $\chi$  снижалась в среднем на порядок по сравнению первыми 5–7 циклами. Годовой прирост  $\chi$  составил в пределах газовой аномалии  $(5.9\text{--}6.3) \times 10^{-8}$ , фоновой территории –  $1.2 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг. Увеличение МФ в почве за 1 год при добавлении метана в 2–4 раза выше, чем в контрольных образцах. В образцах почв без добавления природного газа годовой прирост  $\chi$  по всем образцам составил  $(0.6\text{--}3.8) \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг. Наибольшие величины прироста  $\chi$  характерны для почв газовой аномалии, отличающихся высокой активностью бактери-

## ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВАХ



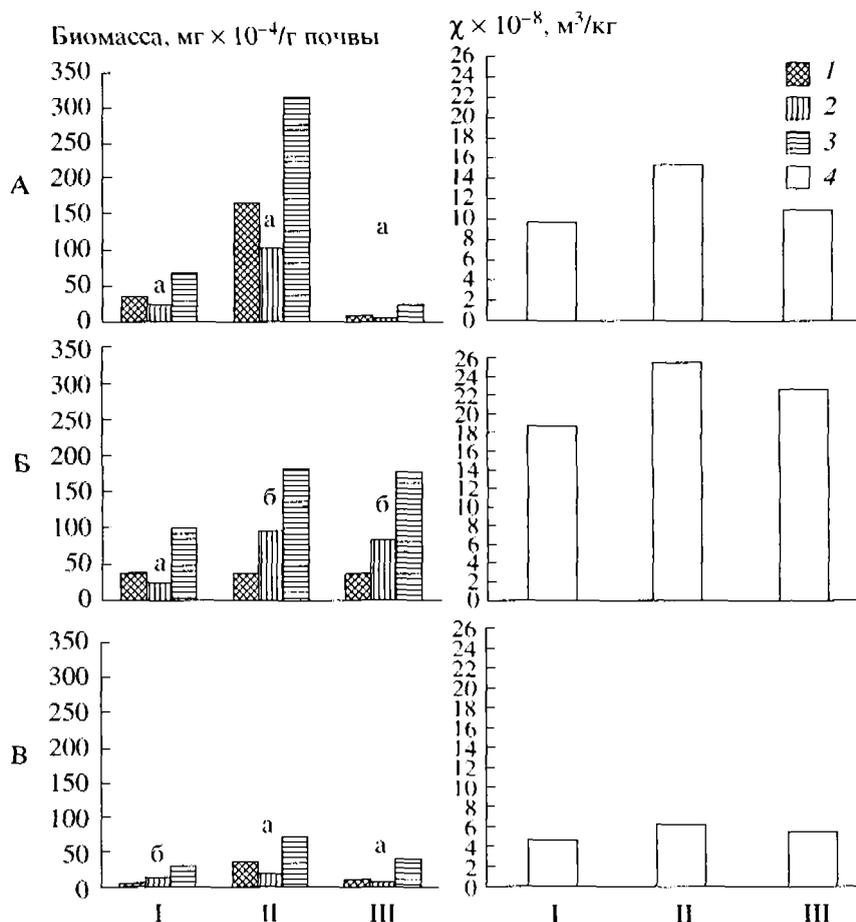
**Рис. 4.** Характер изменения окислительно-восстановительного потенциала сухого образца (1) и раствора (2), а также магнитной восприимчивости (3) в иллювиальных горизонтах агродерново-подзолистых почв. I – промышленная зона (образец 304, C орг 0.29%; физическая глина 21.51%); II – зона рассеяния углеводородных газов (образец 501, C орг 1.03%, физическая глина 18.78%); III – фоновая территория (образец 614, C орг 0.54%, физическая глина 3.56%).

ального окисления метана и общей биомассой микроорганизмов (рис. 5). Увеличение  $\chi$  в аналогичных фоновых почвах минимально. Результаты показывают, что для образцов с добавлением природного газа наблюдается более широкое варьирование Eh и больший прирост  $\chi$ , чем в тех же образцах без добавления природного газа.

Рассмотрим вероятные механизмы физико-химического образования магнетиков в условиях опыта. Низкие величины Eh в образцах с развитием восстановительных процессов приводят к частичному восстановлению имеющегося в почвенных образцах железа и переходу его в более растворимые формы  $Fe^{2+}$ . При добавлении такого раствора к иссушаемым образцам, в последних неизбежно происходит увеличение концентрации растворенного железа, затем следует его частичное окисление и переход в менее растворимые формы  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , осаждающиеся в сухой период недельных циклов увлажнения/иссушения в виде твердой фазы.

Связь между поведением Eh и  $\chi$  проявляется при учете изменения между Eh добавляемого во второй образец раствора и Eh, установившимся в

нем после иссушения. На рис. 6 видно, что во всех случаях увеличение амплитуды колебаний Eh сопровождается ростом  $\chi$ , поэтому в качестве меры эффекта может использоваться наклон линейной интерполяции зависимости  $\chi(\Delta Eh)$ . По этому показателю исследуемые образцы делятся на две группы. В первой группе почв, куда входят фоновые образцы (обр. 614) и образец промышленной зоны (обр. 304) без добавления газа, коэффициент наклона  $\chi(\Delta Eh)$  имеет наименьшие величины с низкими коррелятивными зависимостями. В образцах зоны рассеяния углеводородных газов (обр. 501) и промышленной зоны (обр. 304) с добавлением природного газа (группа 2) величина наклона в 2–3 раза выше, чем в группе 1, коррелятивные зависимости для них также выше, чем в первой группе. То есть процессы физико-химического образования магнетиков железа в образцах первой группы идут слабо, а в образцах второй группы проявляются более активно. Эти факты указывают на то, что они тесно связаны не только с изменениями физико-химических условий, но и с проявлением микробиологической деятельности в иссушаемых образцах, о чем свиде-



**Рис. 5.** Характер изменения биомассы микроорганизмов (1 – метилотрофов, 2 – железоредукторов, 3 – общей) и магнитной восприимчивости (4) в иллювиальных горизонтах агродерново-подзолистых почв. А – промышленная зона (образец 304); Б – зона рассеяния углеводородных газов (образец 501); В – фоновая территория (образец 614); I – начальные данные; II – данные, полученные в конце эксперимента при введении природного газа; III – данные, полученные в конце эксперимента без введения метана; а –  $Aэ > Aн$ , б –  $Aэ < Aн$ .

тельствует их сравнение с характером поведения биомассы микроорганизмов (рис. 5).

Общая биомасса микроорганизмов в исходных образцах промышленной зоны и зоны рассеяния в 3–4 раза превышает таковую в образце фоновой территории. В образцах с добавлением природного газа наблюдается увеличение общей биомассы микроорганизмов в 2–5 раз по сравнению с исходными образцами. В образцах без добавления газа увеличение общей биомассы не столь значительно по отношению к исходным образцам – в 1.3–1.6 (образцы 501, 614), а в образце 304 уменьшается в 3 раза.

Сравнение наклопов  $\chi(\Delta Eh)$  с биомассой микроорганизмов показывает, что коэффициент корреляции с общей биомассой микроорганизмов и ферментирующих железоредукторов составляет 0.68 и 0.88 соответственно.

Состав микробных сообществ изучаемых образцов существенно различается по отношению к кислороду, что выражается в соотношении

аэробных и анаэробных микроорганизмов. Образцы почв, отобранные для микробиологического анализа в конце опыта, делятся по этому показателю на две группы:  $Aэ < Aн$  и  $Aэ > Aн$ . В составе  $Aн$  первой группы доминируют ферментирующие железоредукторы (образцы зоны рассеяния углеводородных газов в условиях опыта). В составе  $Aэ$  второй группы характерно преобладание метилотрофов (образцы промышленной зоны и фоновой территории в условиях опыта). Доминирование ферментирующих железоредукторов и метилотрофов в условиях опыта аналогично соотношению анаэробных/аэробных микроорганизмов на фоновой территории и газовой аномалии (рис. 3).

При добавлении природного газа в образцах промышленной зоны и фоновой территории (группа  $Aэ > Aн$ ) наблюдается резкое увеличение метилотрофов в 4 раза и ферментирующих железоредукторов в 2–4 раза по отношению к исходным образцам. В образце зоны рассеяния углеводородных газов ( $Aэ < Aн$ ) происходит увеличение

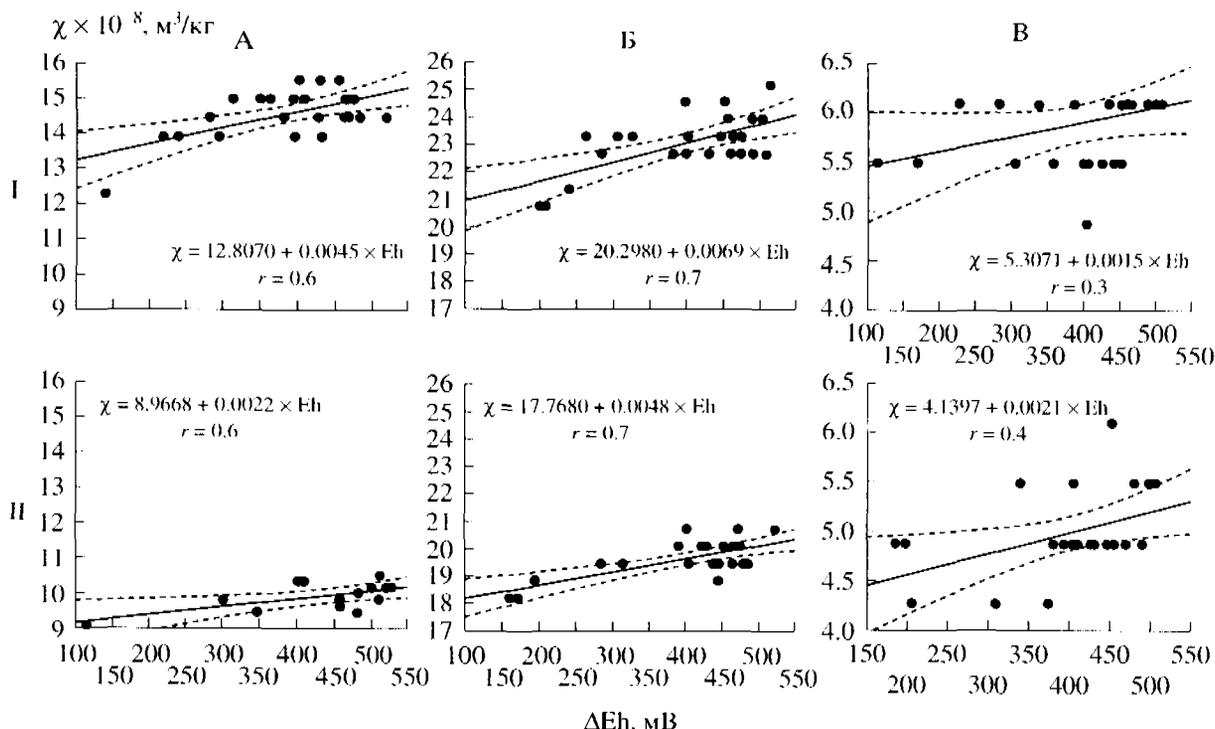


Рис. 6. Зависимость магнитной восприимчивости от  $\Delta E_h$  в модельном опыте с газом (I) и без газа (II). А – промышленная зона (образец 304); Б – зона рассеяния углеводородных газов (образец 501); В – фоновая территория (образец 614).

ферментирующих железоредукторов в 4 раза по отношению к исходному образцу, а биомасса метилотрофов не меняется.

В образцах без добавления природного газа при  $A_э > A_n$  имеет место незначительное повышение биомассы и очень слабое преобладание метилотрофов над ферментирующими железоредукторами (рис. 5, образец фоновой территории). В образце промышленной зоны биомассы метилотрофов и ферментирующих железоредукторов снижается, при очень слабом доминировании первых над вторыми. При  $A_э < A_n$  биомасса ферментирующих железоредукторов увеличивается в 4 раза по отношению к исходному образцу и преобладает над метилотрофами.

Из сказанного следует, что в образцах с добавлением природного газа в группе образцов с  $A_э > A_n$  в железоредукции участвуют существенная биомасса как аэробных метилотрофов, так и анаэробных ферментирующих железоредукторов. В группах образцов с  $A_э < A_n$  в редукции железа участвует только биомасса ферментирующих железоредукторов. В опыте без добавления природного газа в образцах с  $A_э > A_n$  в процессах восстановления железа участвует почти равная биомасса метилотрофов и ферментирующих железоредукторов, а при  $A_э < A_n$  существенная биомасса ферментирующих железоредукторов.

В результате электронно-микроскопических исследований, проведенных после окончания модельного опыта, получены изображения цепочечных агрегатов кокковидных образований

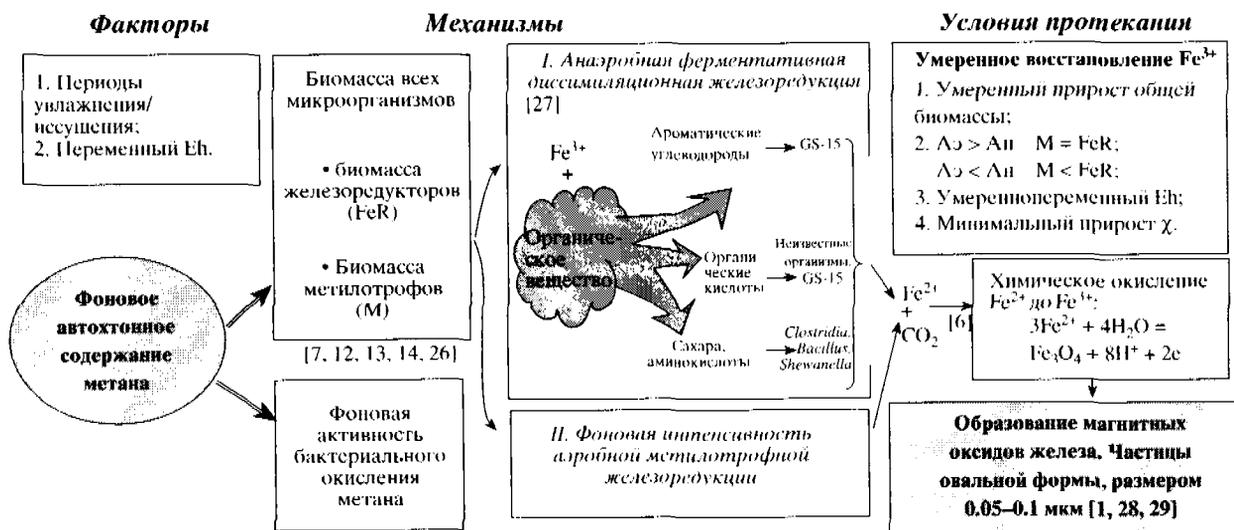
(рис. 2: цифры 1, 2 белым цветом), имеющих сходные размеры и формы с образованиями, которые получены до проведения эксперимента (рис. 2; цифры 1, 2 черным цветом).

Приведенные материалы модельного опыта позволяют подтвердить, уточнить и дополнить представления о формировании магнитных оксидов железа в почвах газовой аномалии.

В фоновых почвах редукция и окисление железа происходят при чередовании влажного и сухого периодов со слабоконтрастными окислительно-восстановительными условиями и сопровождаются незначительной интенсивностью физико-химического накопления магнитных оксидов железа. Проявление микробиологической деятельности в них относительно невелико. Подключение газа в качестве дополнительного источника питания приводит к росту ферментирующих железоредукторов, заметному увеличению метилотрофов в составе аэробной составляющей комплекса микроорганизмов и сопровождается накоплением магнетиков в модельном опыте.

В почвах промышленной зоны процессы образования оксидов железа проходят во влажные и сухие периоды с контрастными окислительно-восстановительными условиями. Присутствие газа резко увеличивает общую биомассу микроорганизмов, в составе которой растет биомасса как ферментирующих железоредукторов, так и метилотрофов с доминированием последних. В опыт-

## Фоновая территория



## Газовая аномалия



Рис. 7. Механизмы образования магнитных оксидов железа в почвах газовой аномалии и фоновых территорий.

ных образцах это сопровождается максимальным приростом магнитной восприимчивости.

Различия в составе микробного сообщества для образцов почв зоны рассеяния с добавлением и без добавления природного газа выражены слабее. При этом их особенностью является то, что в качественном составе преобладают ферментирующие железоредукторы над метилотрофами. В модельном опыте прирост магнитной восприимчивости для названных образцов из этой зоны оказался высоким, но в образце с добавлением газа также выражен сильнее.

По-видимому, мы имеем дело с проявлением двух путей восстановления и перевода железа в почвенный раствор: с помощью ферментирующих железоредукторов и дополнительной железоредукции, биологически индуцированной метаболитами метилотрофных бактерий, например, ауксинами, или включением в формирование железозооорганических комплексов дополнительной биомассы метилотрофов. Первый из них проявляется во всех образцах и почвах при  $An > Aэ$ , а второй, в первую очередь, в образцах промышленной зоны и фоновой территории при добавлении природного газа и  $Aэ > An$ . Как следствие, при смещении ОВ-равновесия в сторону повы-

шенного содержания  $Fe^{2+}$  в растворе и его последующем физико-химическом осаждении увеличивается вероятность образования минеральных  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ -содержащих осадков, в частности – магнетита. Механизмы образования магнитных частиц оксидов железа представлены на рис. 7.

## ВЫВОДЫ

1. Формирование магнитных оксидов железа происходит на биогеохимических барьерах в иллювиальных горизонтах дерново-подзолистых почв, при чередовании периодов увлажнения–иссушения, участии органического вещества ( $r = 0.87$ ), контрастном окислительно-восстановительном режиме по микролокусам; с фоновым содержанием биомассы микроорганизмов, умеренно переменным Eh –  $\sigma < 25$  (в модельном опыте  $\sigma = 49-60$ ) – на фоновой территории, с повышенным содержанием биомассы микроорганизмов, сильно переменным Eh –  $\sigma > 25$  (в модельном опыте  $\sigma = 70-80$ ) – на газовой аномалии.

2. В процессе синтеза магнетита образуются железоорганические комплексы, в разложении которых активно участвуют бактерии, осуществляющие распад сложного органического вещества, сопровождающийся освобождением энергии.

В фоновых почвах диссимиляционное восстановление  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  осуществляется преимущественно специфической группой анаэробных ферментирующих железоредукторов (*Clostridium*, *Bacillus* и др.). Биологически индуцируемая аэробная мителотрофная железоредукция имеет подчиненное значение, что обеспечивает минимальный (фоновый) уровень  $\chi$  и содержания МФ.

В почвах газоносной территории при повышенном содержании биомассы микроорганизмов происходит усиление анаэробной ферментативной железоредукции. Характерно подключение весьма интенсивных процессов биологически индуцируемой аэробной мителотрофной железоредукции, осуществляемой микроорганизмами *Pseudomonas* в объеме метаболита ауксина и его структурных аналогов, обеспечивая статистически достоверное увеличение  $\chi$  и прирост МФ в 2–4 раза.

3. В процессе взаимодействия техногенно-аллохтонного метана с почвой и усиления процессов оксидогенеза – элементарного почвообразовательного процесса, составленного из комплекса микропроцессов биогенной и абиогенной природы, происходит формирование новообразований педогенного магнетита. Магнитные оксиды железа имеют форму коковидных бактериоморфных образований размером 70 (100–300) × 100 (200–400) нм, сгруппированных в цепочечные агрегаты.

4. Частичное окисление  $Fe^{2+}$  в исследуемых почвах, по-видимому, происходит абиотически, так как специфических микроорганизмов, окисляющих железо, обнаружено не было.

Впервые рассмотрена специфика механизма формирования магнитных оксидов железа в почвах газоносных территорий. В процессе взаимодействия техногенно-аллохтонного метана с почвой формируются биогеохимические барьеры, на которых происходит депонирование, окисление и преобразование мигрирующих потоков метана, сопровождающееся усилением варибельности окислительно-восстановительного потенциала и формированием твердофазных продуктов функционирования почв. Такими новообразованиями являются иедогенные магнитные оксиды железа.

*Благодарность.* Авторы выражают искреннюю признательность профессорам Н.В. Верховцевой и Г.А. Осииову за сотрудничество, обсуждения и советы по применяемым микробиологическим методам. Авторы благодарны профессору А.А. Боброву, н.с. С.А. Иноземцову за помощь в подготовке образцов и работе на электронном микроскопе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев О.А., Алексеева Т.В., Махер Б.А. Магнитные свойства и минералогия соединений железа в степных почвах // Почвоведение. 2003. № 1. С. 62–74.
2. Бабашин В.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О., Иванов А.В., Морозов В.В. Магнетизм почв. Ярославль: ЯГТУ, 1995. 223 с.
3. Батурия Г.Н., Дубинчук В.Т. Микроструктуры железо-марганцевых конкреций океана // Атлас микрофотографий, 1989. 118 с.
4. Биогенный магнетит и магниторецепция. Новое о биомагнетизме: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Кирпвинка, Д. Джонса, Б. Мак-Фаддена. М., 1989.
5. Верховцева Н.В. Образование бактериями магнетита и магнитотаксис // Успехи микробиологии. М.: Наука, 1992. Т. 25. С. 51–59.
6. Водяницкий Ю.П. Образование оксидов железа в почве. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2003. 236 с.
7. Гальченко В.Ф. Метанотрофные бактерии. М.: ГЕОС, 2001. 500 с.
8. Гсннадиев А.П., Чернянский С.С., Ковач Р.Г. Сферические магнитные частицы как микрокомпоненты почв и трассеры массопереноса // Почвоведение. 2004. № 5. С. 566–580.
9. Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. С. 90–91, 267–268.
10. Иванов И.В. Геохимическая дифференциация ландшафтов Волгоградского правобережья и ее учет при поисках нефти и газа: Автореф. дис. ... к. б. н. М., 1969. 22 с.
11. Ковда В.А., Славин И.С. Теоретические основы почвенно-геохимических показателей нефтеносности // Почвенно-геохимические методы поиска нефтяных месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 3–151.

12. Малащенко Ю.Р., Романовская В.А., Троценко Ю.А. Метанооксиляющие микроорганизмы. М.: Наука, 1978. 197 с.
13. Могилевский Г.А., Богданова В.М., Кичатова С.М., Славина Г.П., Телегина Г.П., Филипова А.А., Черкинская Б.С. Бактериальный фильтр в зоне нефтяных и газовых месторождений, его особенности и методы изучения // Геохимические методы поиска нефти и газа и вопросы ядерной геологии. М.: Нсдра. 1970. С. 211–301.
14. Можарова Н.В., Кулачкова С.А., Пронина В.В. Специфика функционирования почвенного покрова газоносных территорий // Вест. Моск. ун-та. 2005. Сер. 17, почвоведение, № 3. С. 9–19.
15. Осипов Г.А., Назина Т.П., Иванова А.И. Изучение видового состава почвообразования микробного сообщества нефтяного пласта методом хромато-масс-спектрометрии // Микробиология. 1994. Т. 63. Вып. 5. С. 876–882.
16. Паников Н.С., Семенов А.И., Тарасова А.Л., Беляев А.С., Кравченко И.К., Смагина М.В., Палева М.В., Зеленев В.В., Скупченко И.В. Образование и потребление метана в почвах европейской части СССР // Экологическая химия. 1992. № 1. С. 9–36.
17. Пухов Д.Э. Роль микроорганизмов в формировании сильномагнитных почвенных новообразований: Автореф. дис. ... к.б.н. М., 2004, 25 с.
18. Сердобольский И.П. Окислительно-восстановительный потенциал почво-грунтов как один из почвенно-геохимических показателей наличия нефтеносной структуры // Почвенно-геохимические методы поиска нефтяных месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 56–76.
19. Троценко Ю.А., Иванова Е.Г., Доронина Н.В. Аэробные метилотрофные бактерии как фитосимбионты // Микробиология. 2001. Т. 70. № 6. С. 725–736.
20. Шелочков А.Г. Физико-химическое исследование процессов комплексообразования и окислительной деструкции индолил-3-уксусной кислоты: Автореф. дис. ... к.х.н. Саратов. 2004. 23 с.
21. Bazyliński D.A., Moskowicz B.M. Microbial biomineralization of magnetic iron minerals: microbiology, magnetism and environmental significance // Rev. Mineral. 1997. № 35. P. 181–223.
22. Fiscer W.R. Microbiological reaction of iron in soils / Iron in soils and clay minerals / NATO ASI / Series C. 1985. V. 217. P. 272–293.
23. Gazaryan I.G., Lagrimini I.M., Ashby G.A., Thorneley R.N.F. Mechanism of indole-3-acetic acid oxidation by plant peroxidases: anaerobic stopped-flow spectrophotometric studies on horseradish and tobacco peroxidases // Biochem. J. 1996. 313. P. 841–847.
24. Harper H.J. The effect of natural gas on the growth of microorganisms and the accumulation of nitrogen and organic matter in the soil // Soil Science. 1939. 48. P. 461–466.
25. Kamnev A.A., Shchelochkov A.G., Tarantilis P.A., Polissiou M.G., Perfiliev Yu.D. Complexation of indole-3-acetic acid with iron (III): influence of coordination on the  $\pi$ -electronic system of the ligand // Monatsh. Chem. 2001. Vol. 132. № 6. PP. 675–681.
26. Le Borgne E. The influence of iron on the magnetic properties of the soil and on those schists and granite // Ann. De Geophys. T.16. F. 2. 1960. P. 159–195.
27. Lovley D.R. Dissimilatory Fe III and Mn IV reduction // Microbiol. Rev. 1991. V. 55. № 2. P. 259–287.
28. Maher B.A., Taylor R.M. Formation of ultra-fine grained magnetite in soils // Nature. 1988. 336. P. 368–370.
29. Maher B.A., Thompson R. Paleoraifall reconstructions from pedogenic magnetic susceptibility variations in the Chinese loess and paleosols // Quaternary research. 1995. 44. P. 383–391.
30. Pearsall D.M. Palaeoethnobotany. A handbook of procedures, second edition // Department of anthropology, University of Missouri-Columbia, Academic press, A Harcourt science and technology company, 2002. 700 p.
31. Vargas M., Kashefi K., Blunt-Harris E.L., Lovley D.R. Microbiological evidence for Fe(III) reduction on early Earth // Nature. 1998. 39. P. 65–67.

## The Formation of Magnetic Ferric Oxides in Soils over Underground Gas Storage Reservoirs

N. V. Mozharova, V. V. Pronina, A. V. Ivanov, S. A. Shoba, and A. M. Zagurskii

The concepts of the specific mechanisms responsible for the formation of magnetic ferric oxides in soils over artificial gas storage reservoirs are considered for the first time. Upon the interaction of technogenic allochthonous methane with soil, some biogeochemical barriers are formed that are characterized by the accumulation of solid products resulting from the functioning and development of the soil. The pedogenic new formations are represented by fine magnetic ferric oxides of specific shape. They are the result of an elementary soil-forming process—oxidogenesis composed of a complex of microprocesses of biogenic and abiogenic nature.